

**Badania warunków  
fizyczno-chemicznych  
osadów na obszarze  
morskiej farmy wiatrowej  
„Bałtyk Środkowy III”**

Raport końcowy z wynikami badań

Wykonawca:  
Instytut Morski w Gdańsku

Zamawiający:  
Bałtyk Środkowy III Sp. z o.o.

Warszawa,  
luty 2014 r.

## Informacje o dokumencie

---

<b>Dokument:</b>	Badania warunków fizyczno-chemicznych osadów na obszarze MFW Bałtyk Środkowy III Raport końcowy z wynikami badań
<b>Wersja:</b>	nr 1 (28.02.2013) ostateczna
<b>Autorzy:</b>	Grażyna Dembska Grażyna Sapota Katarzyna Galer – Tatarowicz Łukasz Zegarowski Małgorzata Littwin Barbara Aftanas Stanisław Rudowski Katarzyna Makurat Katarzyna Wnuk Piotr Ciesielski Lucjan Gajewski Karolina Nowak Justyna Edut Dorota Cichowska Radosław Wróblewski Kazimierz Szeffler Jacek Koszałka
<b>Wykonawcy badań:</b>	Łukasz Zegarowski Małgorzata Littwin Paweł Barszcz Jadwiga Kozakiewicz Elżbieta Podwojewska Jerzy Perszewski Katarzyna Stasiek Marta Romasz

---

---

**Zamawiający:** Bałtyk Środkowy III Sp. z o. o.  
ul. Krucza 24/26  
00-526 Warszawa

---

**Wykonawca:** Instytut Morski w Gdańsku  
ul. Długi Targ 41/42  
80-830 Gdańsk

---

**Data umowy:** 14.08.2012 r.

---

## Spis treści

<b>Skróty .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Streszczenie niespecjalistyczne .....</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Wprowadzenie .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2 Obszar badań .....</b>	<b>6</b>
<b>1.3 Metodyka .....</b>	<b>7</b>
<b>1.4 Analizy właściwości fizykochemicznych osadów .....</b>	<b>8</b>
1.4.1 Wilgotność i straty prażenia .....	8
1.4.2 Fosfor ogólny .....	8
1.4.3 Azot ogólny .....	9
1.4.4 Metale - całkowita zawartość .....	9
1.4.5 Metale – forma labilna .....	9
1.4.6 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) .....	10
1.4.7 Polichlorowane bifenyle (PCB) .....	11
1.4.8 Olej mineralny .....	12
1.4.9 Radionuklidy .....	13
1.4.10 Tributyllocyna (TBT) .....	13
<b>1.5 Podsumowanie .....</b>	<b>14</b>
<b>2. Wprowadzenie .....</b>	<b>15</b>
<b>3. Obszar badań .....</b>	<b>16</b>
<b>4. Metodyka .....</b>	<b>20</b>
<b>4.1 Metodyka badań .....</b>	<b>21</b>
4.1.1 Obszar badań .....	21
4.1.2 Czas trwania badań .....	21
4.1.3 Aparatura pomiarowa przy poborze prób osadów powierzchniowych .....	21
4.1.4 Założenia prac pomiarowych .....	24
<b>4.2 Metodyka opracowywania danych .....</b>	<b>32</b>
4.2.1 Analiza właściwości fizycznych .....	32
4.2.2 Analiza właściwości chemicznych .....	36
<b>5. Wyniki .....</b>	<b>42</b>
<b>5.1. Analizy właściwości fizycznych osadów .....</b>	<b>42</b>
<b>5.2. Analizy właściwości chemicznych osadów .....</b>	<b>44</b>
5.2.1 Wilgotność i straty prażenia .....	44

5.2.2	Fosfor .....	45
5.2.3	Azot .....	49
5.2.4	Metale .....	54
5.2.5	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) .....	66
5.2.6	Polichlorowane bifenyle (PCB) .....	72
5.2.7	Olej mineralny .....	76
5.2.8	Radionuklidy.....	78
5.2.9	Tributylocyna (TBT) .....	79
<b>6.</b>	<b>Podsumowanie wyników i wnioski .....</b>	<b>84</b>
<b>7.</b>	<b>Niedostatki techniki i luki we współczesnej wiedzy .....</b>	<b>85</b>
<b>8.</b>	<b>Bibliografia .....</b>	<b>86</b>
<b>9.</b>	<b>Spis tabel.....</b>	<b>90</b>
<b>10.</b>	<b>Spis rysunków .....</b>	<b>91</b>
<b>11.</b>	<b>Spis załączników.....</b>	<b>93</b>

## Skróty

<b>DGPS</b>	Różnicowy System Globalnego Pozycjonowania (Differential Global Positioning System)
<b>DTM</b>	Cyfrowy model dna
<b>EUPOS</b>	Ogólnopolska sieć stacji referencyjnych, na których wykonywane są ciągłe obserwacje satelitów systemów GNSS, której punkty odniesienia stanowią podstawową poziomą osnowę geodezyjną i szczegółową wysokościową osnowę geodezyjną
<b>IHO</b>	Międzynarodowa Organizacja Hydrograficzna (International Hydrographic Organization)
<b>HMW</b>	Wysokie masy cząsteczkowe (High Molecular Weight)
<b>IMO</b>	Międzynarodowa Organizacja Morska (International Maritime Organization)
<b>LMW</b>	Niskie masy cząsteczkowe (Low Molecular Weight)
<b>MBES</b>	Echosonda wielowiązkowa
<b>MFW BŚ III</b>	Morska Farma Wiatrowa Bałtyk Środkowy III
<b>MMSI</b>	Morski Sygnał Wywoławczy (Maritime Mobile Service Identity)
<b>Powierzchnia instalacji</b>	Obszar określony współrzędnymi zawartymi w pozwoleniu na wznoszenie i wykorzystywanie sztucznych wysp, konstrukcji i urządzeń w polskich obszarach morskich („PSZW”) pomniejszony o bufor o szerokości 500 m do wewnątrz MFW; powierzchnia faktycznie możliwa do zabudowy
<b>OOŚ</b>	Raport o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko
<b>QA</b>	Ocena jakościowa
<b>QC</b>	Kontrola jakości
<b>PCB</b>	Polichlorowane bifenyle
<b>PUWG „1992”</b>	Państwowy Układ Współrzędnych Geodezyjnych 1992
<b>RTCM</b>	Radio Technical Commission for Maritime Services – organizacja określająca normy transmisji danych RTK
<b>RTK</b>	Kinematyczny Tryb Czasu Rzeczywistego (Real Time Kinematic) dla DGPS
<b>SBP</b>	Profilomierz osadów
<b>SSS</b>	Sonar boczny
<b>TBT</b>	Tributylocyna
<b>USBL</b>	System pozycjonowania podwodnego (Ultra Short Base Line)
<b>WGS84</b>	Globalny System Geodezyjny 1984 (World Geodetic System 1984)
<b>WWA</b>	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

## 1. Streszczenie niespecjalistyczne

### 1.1 Wprowadzenie

Osady dennie stanowią bardzo ważny element ekosystemu wodnego Morza Bałtyckiego, które jest morzem płytkim, o ograniczonej wymianie wód i powierzchni około czterokrotnie mniejszej od powierzchni jego zlewiska. Takie uwarunkowania sprawiają, że każda ingerencja w środowisko morskie w tym również działalność związana z eksploatacją i zagospodarowaniem dna, ma wpływ na równowagę ekologiczną morza (Uścinowicz, 2011).

Większość zanieczyszczeń (metali ciężkich i toksycznych związków organicznych o małej rozpuszczalności i trudno ulegających degradacji), wprowadzanych do środowiska w wyniku działalności gospodarczej człowieka i docierających do wód powierzchniowych jest zatrzymywana w osadach (Bojakowska, 2001). Jednakże osady są nie tylko główną przechowalnią trwałych i toksycznych zanieczyszczeń trafiających do środowiska, ale także miejscem bytowania, odżywiania, rozmnażania i wzrostu wielu organizmów wodnych. Zanieczyszczone osady wodne stwarzają duże zagrożenia dla biosfery, ponieważ część szkodliwych składników zawartych w osadach może przechodzić do wody w wyniku procesów chemicznych i biochemicznych i być dostępną dla organizmów żywych (Frostner, 1995; Bourg i Loch, 1995). Procesy determinujące zawartość zanieczyszczeń w osadzie dennym zależne są również od czynników fizycznych takich jak, falowanie, prądy konwekcyjne i adwekcyjne oraz od lokalnych turbulencji (Dembska, 2003). Zanieczyszczone osady mogą powodować nie tylko choroby i wymieranie gatunków wodnych, ale są one również niebezpieczne dla ludzi i dzikich zwierząt spożywających ryby pochodzące z miejsc, gdzie zalegają osady zawierające szkodliwe składniki (Kudo i Turner, 1999).

Duża część omawianych procesów będzie występowała w czasie budowy oraz eksploatacji MFW. Dlatego też niezmiernie ważnym było sprawdzenie stanu fizykochemicznego osadów w rejonie planowanej budowy MFW BŚ III. Przeprowadzone badania będą pomocne przy określaniu, w jakim stopniu poruszenie osadów dennych (związane z budową MFW a szczególnie posadowieniem fundamentów pod wieże) wpłynie na pogorszenie jakości wody, a pośrednio również na organizmy morskie. Przeprowadzone badania będą też stanowiły tło (wartości odniesienia) w badaniach monitoringowych prowadzonych w omawianym rejonie.

### 1.2 Obszar badań

Prace badawcze dotyczyły akwenu przeznaczanego pod realizację projektu polegającego na budowie Morskiej Farmy Wiatrowej Bałtyk Środkowy III (MFW BŚ III). Lokalizację obszaru badań względem linii brzegowej przedstawiono na Rysunek 1, w Rozdziale 3.

Obszar MFW BŚ III znajduje się na stokach ławicy Słupskiej, w odległości 23 km na północ od Łeby. Graniczy on od strony południowej z torem wodnym oraz strefą ruchu przybrzeżnego. Informacje zawarte w Atlasie geochemicznym wskazują, że w badanym rejonie występują głównie piaski średnio i grubo ziarniste oraz piaski drobnoziarniste. W pobliżu badanego rejonu zaobserwowano występowanie uskoków w warstwach geologicznych dna (strefy dyslokacyjne). Wzdłuż tych stref (jak podaje Jaworowski i in., 2010) może dochodzić do wstępującej migracji węglowodorów węglębnych (płynnych i gazowych) oraz płynów i gazów nie węglowodorowych, w tym siarkowodoru.

### 1.3 Metodyka

Punkty poboru osadów dennych do badań fizykochemicznych wyznaczono w równomiernej siatce pomiarowej (1 próba na 3 km<sup>2</sup>). Próbkę osadów były pobierane z warstwy powierzchniowej za pomocą czepaka (próbnik Van Veen'a) ze statku dr Lubecki.

Próbki powierzchniowych osadów do badań chemicznych były pobierane w dwóch okresach pomiarowych. Pierwsza seria odbyła się na przełomie czerwca i lipca, druga w listopadzie 2013r.

Pierwszy pobór próbek, odbył się w siatce punktów o większym zagęszczeniu (1 próba na 1 km<sup>2</sup>) ze względu na jednoczesny pobór osadów do analiz właściwości fizycznych (Rysunek 10, Rozdział 4.1.4). Siatkę pomiarową dodatkowo zagęszczono w rejonie występowania wraku.

Drugi pobór osadów odbył się w zagęszczeniu 1 próbka na 3 km<sup>2</sup>. Niewielkie zagęszczenie siatki nastąpiło w południowo-zachodnim rejonie obszaru oraz w rejonie posadowienia wraku, gdzie spodziewano się podwyższonej zawartości substancji biogenicznych – Rysunek 11, Rozdział 4.1.4.

Łącznie do badań fizykochemicznych pobrano 176 próbek w czasie I poboru oraz 60 próbek w czasie II poboru.

W osadach dennych z rejonu MFW BŚ III wytypowano do badań następujące wskaźniki fizykochemiczne: wilgotność, straty prażenia, całkowitą zawartość oraz labilną formę metali (Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, As, Hg), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenylo (PCB), oleje mineralne, aktywność promieniotwórczą <sup>137</sup>Cs, tributyllocynę (TBT) oraz dwukrotnie w ciągu roku (ze względu na zmiany sezonowe) zawartość substancji biogenicznych (azot ogólny i fosfor ogólny).

Ponieważ budowa elektrowni wiatrowych (a w szczególności posadowienie fundamentów pod wieże) wiąże się z dużym naruszeniem osadów dennych, istnieje niebezpieczeństwo przejścia zanieczyszczeń z osadów do toni wodnej i tym samym pogorszenie jakości wody. Przeprowadzone badania w wyżej wymienionym zakresie pozwolą oszacować to zagrożenie dla środowiska wodnego, szczególnie na etapie budowy (przy ocenie oddziaływania przedsięwzięcia (MFW BŚ III) na środowisko). Stężenia badanych parametrów będą również stanowiły tło (odniesienie) w badaniach monitoringowych prowadzonych w badanym rejonie.

Wszystkie badania fizyko-chemiczne (z wyjątkiem radionuklidów <sup>137</sup>Cs i TBT) zostały wykonane w akredytowanym Laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku (ZOŚ IM), które posiada certyfikat Polskiego Centrum Akredytacji (PCA) Nr AB 646. Poprawność wykonanych analiz sprawdzono analizując równoległe z badanymi próbkami certyfikowane materiały odniesienia. Odzysk dla poszczególnych analitów w tych materiałach wynosił od 82 % do 106 %.

Stężenie promieniotwórcze <sup>137</sup>Cs w próbach osadów dennych oznaczono w Instytucie Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Gdyni, natomiast oznaczenie TBT wykonano na Politechnice Gdańskiej na Wydziale Chemicznym.

Wszystkie badania były przeprowadzone przez wysoko wykwalifikowany personel (zajmujący się zarówno wykonywaniem analiz fizykochemicznych jak i interpretacją uzyskanych wyników), przy użyciu specjalistycznego sprzętu pomiarowego i badawczego.

Do celów poglądowych porównano otrzymane wyniki metali (forma labilna), WWA i PCB z wartościami granicznymi określonymi w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia



2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U. z 2002 r., Nr 55, poz. 498). Rozporządzenie to obowiązywało w Polsce do 23.01.2013r. Jednak w związku ze zmianą podstawy prawnej tego rozporządzenia (Ustawa o odpadach, Dz. U. z 2013 r., Nr 0, poz. 21) zostało ono uchylone i nie wprowadzono rozporządzenia zastępczego. W związku z brakiem ustawowych wartości, który pozwoliłby jednoznacznie ocenić osad denne po kątem jego czystości, pomimo uchylenia tego rozporządzenia, stosuje się je w dalszym ciągu jako wskazówki przy ocenie urobku czerpalnego (zalecenie Urzędu Morskiego w Gdyni oraz Regionalnej Dyrekcji Ochrony Środowiska, 2013).

Obecnie obowiązującym aktem prawnym, który reguluje sprawę oceny urobku czerpalnego jest Ustawa o odpadach z 14 grudnia 2012r. (Dz. U. 2013 r., poz. 21) oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13.05.2004 r. w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne (Dz. U. 2004 r., Nr 128 poz. 1347). Otrzymane wyniki badań osadu z rejonu MFW BŚ III odniesiono również do tych aktów prawnych.

## **1.4 Analizy właściwości fizykochemicznych osadów**

### **1.4.1 Wilgotność i straty prażenia**

Analizowane powierzchniowe osady denne z obszaru MFW BŚIII pobrane zarówno w czerwcu/lipcu jak i w listopadzie należały do osadów nieorganicznych o zawartości materii organicznej wyrażonej stratami przy prażeniu (LOI) <10%. Średnia zawartość LOI w badanych próbkach osadów pobranych na przełomie czerwca i lipca wynosiła 0,33% oraz 0,31% w listopadzie, co oznacza, że badany obszar MFW BŚ III znajduje się w strefie dna erozyjnego, gdzie ciągła aktywność fizyczna wód wywołuje resuspensję osadów czyli przemieszczanie się nierozpuszczalnych cząstek osadów do toni wodnej na skutek ruchu wody (Uścińowicz, 2011).

### **1.4.2 Fosfor ogólny**

Osady denne stanowią ważne ogniwo w obiegu fosforu w środowisku wodnym, a rozmieszczenie tego składnika zależy m.in. od dynamiki wód, głębokości zalegania osadów, uziarnienia osadu czy warunków tlenowych. Również eutrofizacja powoduje wzbogacenie powierzchniowej warstwy osadów mulistych Bałtyku w fosfor (Bolałek, 2011; Szczepańska, Uścińowicz, 1994). Zawartość fosforu w powierzchniowej warstwie osadów Bałtyku w rejonie ciągłej akumulacji drobnych i rozproszonych osadów jest wyższa niż w rejonie ich transportu i erozji.

Średnie stężenie fosforu w osadach dennych w rejonie MFW BŚ III, wyniosło odpowiednio 265 mg kg<sup>-1</sup> s.m. w czerwcu/lipcu oraz 264mg kg<sup>-1</sup> s.m. w listopadzie (od 145 do 784 mg kg<sup>-1</sup> s.m.) Wyższe stężenia fosforu (450 – 784mg kg<sup>-1</sup> s.m.) zaobserwowano w północno-zachodniej oraz południowo-zachodniej części obszaru MFW BŚ III, gdzie stwierdzono obecność osadów gliniastych i piasków na glinach. W tego typu osadach następuje łatwiejsza kumulacja substancji biogenicznych. Również nieco wyższe stężenia fosforu ogólnego stwierdzono w okolicach wraku (stacje pomiarowe BS3\_504-BS3\_507). Jednakże nie są to wartości stężeń przekraczające poziom typowy dla osadów bałtyckich. Zwykle stężenia fosforu w osadach Bałtyku nie przekraczają 200 μmol·g<sup>-1</sup> s.m. (6180 mg P kg<sup>-1</sup> s.m.) (Uścińowicz, 2011).

Zawartość fosforu ogólnego stwierdzona w analizowanych osadach z obszaru MFW BŚIII w obu okresach pomiarowych nie przekroczyła wartości typowych dla osadów Morza Bałtyckiego co oznacza, że osady z badanego rejonu nie są szczególnie wzbogacone w fosfor ogólny.

### **1.4.3 Azot ogólny**

Głównym źródłem azotu w osadach jest materia organiczna. Kiedy tempo produkcji materii organicznej w wodach morskich jest wyższe niż tempo rozkładu, jak to się dzieje w przypadku zakwitów glonów, wyprodukowany nadmiar materii organicznej wraz z substancjami biogenicznymi osadza się na dnie morza. Azot w połączeniach organicznych stanowi zwykle dominującą formę tego pierwiastka w osadach dennych. Nieorganiczne formy azotu to tzw. azot wymienny i związany. Średnie stężenie azotu ogólnego w badanym obszarze wyniosło odpowiednio 792 mg N kg<sup>-1</sup>s.m. w czerwcu/lipcu oraz 616 mg N kg<sup>-1</sup> s.m. w listopadzie. Wyższe stężenia azotu ogólnego zaobserwowano w północnej i północno-zachodniej części obszaru MFW BŚ III, gdzie stwierdzono obecność osadów gliniastych i piasków na glinach. W tego typu osadach następuje łatwiejsza kumulacja substancji biogenicznych. Zawartość azotu ogólnego stwierdzona w analizowanych osadach z obszaru MFW BŚ III w badanym okresie jest porównywalna ze stężeniami określonymi dla osadów Morza Bałtyckiego.

### **1.4.4 Metale - całkowita zawartość**

Metale ciężkie, migrujące z otoczenia w różny sposób do wód powierzchniowych (ze źródeł antropogenicznych jak również na skutek naturalnych procesów geochemicznych), deponowane są głównie w osadach dennych. Pomimo chwilowego unieruchomienia stanowią one potencjalne zagrożenie dla życia biologicznego w danym zbiorniku, bowiem w sprzyjających warunkach może nastąpić uwolnienie metali z osadu do toni wodnej, wnikięcie do łańcucha troficznego ekosystemu i w efekcie ponowne uruchomienie ich obiegu w środowisku (Sobczyński i Siepak, 1998).

W badanym obszarze MFW BŚ III, zawartość metali w osadach dennych występowała na stosunkowo niskim poziomie.

Rozkład stężeń badanych pierwiastków układał się mniej więcej równomiernie na obszarze całego badanego rejonu MFW BŚ III. Zaobserwowano lekko podwyższone stężenia metali w północno-zachodniej oraz południowo-zachodniej części obszaru MFW BŚ III, gdzie stwierdzono obecność osadów gliniastych i piasków na glinach. Nie zaobserwowano podwyższonego stężenia metali w rejonie posadowienia wraku.

W badanym obszarze MFW BŚ III, stężenie analizowanych metali (ołów, miedź, cynk, nikiel, kadm, chrom, arsen, rtęć) nie przekraczało typowych wartości dla piaszczystych osadów południowego Bałtyku (Uścińowicz 2011; Szczepańska, Uścińowicz, 1994; Szefer 2002).

### **1.4.5 Metale – forma labilna**

Oznaczenie całkowitej zawartości pierwiastka w badanym osadzie jest niewystarczające aby określić jego właściwości. Właściwości danego pierwiastka jak również jego dostępność (zdolność do przechodzenia do toni wodnej) zależy od formy fizykochemicznej w jakiej występuje (Siepak, 1998; Savvides i in., 1995).

Pod względem trwałości i fizyczno-chemicznych powiązań, sposób związania metali z osadem można podzielić generalnie na dwie zasadnicze grupy: część trwale związana w sieci krystalicznej - głównie

z glinokrzemianami, oraz część metali mobilna (labilna) podatna na przejście w warunkach naturalnych do toni wodnej.

W celu oceny jaka część metali z osadów dennych z obszaru MFW BŚ III może przejść do toni wodnej obliczono procentowy udział labilnej formy poszczególnych metali w stosunku do ich całkowitej zawartości. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w badanym obszarze MFW BŚ III ponad 70% ołowiu i 54% miedzi obecnych w badanym osadzie może w sprzyjających warunkach przejść z osadu do toni wodnej. Cynk, nikiel i chrom obecne w badanym osadzie są związane z nim w większości w sposób trwały. Tylko 31% Zn, 36% Ni oraz 29% Cr może w sprzyjających warunkach przejść z osadu do toni wodnej.

W celach poglądowych porównano stężenia labilnej formy metali z badanego obszaru z wartościami granicznymi określającymi stopień zanieczyszczenia urobku, które są przedstawione w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002 roku w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U Nr 55, poz. 498).

W żadnej z badanych próbek osadów z obszaru MFW BŚ III nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych wartości metali określonych w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002 roku w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U Nr 55, poz. 498). Wartości graniczne (określone w tym rozporządzeniu) dla poszczególnych metali wynoszą odpowiednio: Hg (1,0 mg·kg<sup>-1</sup>·s.m.), Pb (200 mg·kg<sup>-1</sup>·s.m.), Cu (150 mg·kg<sup>-1</sup>·s.m.), Zn (1000 mg·kg<sup>-1</sup>·s.m.), Ni (75 mg·kg<sup>-1</sup>·s.m.), Cd (7,5 mg·kg<sup>-1</sup>·s.m.), Cr (200 mg·kg<sup>-1</sup>·s.m.), As (30 mg·kg<sup>-1</sup>·s.m.).

#### **1.4.6 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)**

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są to związki zawierające wyłącznie węgiel i wodór ułożone w 2 - 13 pierścieniach aromatycznych sąsiadujących ze sobą w postaci „plastra miodu”.

WWA nigdy nie były celowo wytwarzane przez człowieka i nie mają żadnego praktycznego zastosowania. Powstają głównie jako produkty uboczne wielu procesów. Źródłem WWA mogą być zarówno procesy naturalne jak i antropogenne. Procesy naturalne to między innymi pożary lasów i łąk, działalność wulkaniczna, reakcje geochemiczne (np. przemiany substancji organicznych prowadzące do powstawania ropy naftowej). Procesy antropogeniczne to: wypalanie pastwisk i rowów, procesy przemysłowe, głównie związane ze spalaniem ropy naftowej i węgla (rafinerie, koksownie, elektrownie i elektrociepłownie), paleniska domowe, spaliny samochodowe, spalarnie odpadów, przemysł materiałów plastycznych i farbiarskich, ścieranie opon samochodowych, awaryjne wylewy ropy i ciekłych paliw, dym papierosowy czy domowy grill.

Występują we wszystkich elementach środowiska mogą dostawać się do osadów dennych wraz z zanieczyszczeniami atmosferycznymi (pyły), ściekami i spływami, osadami i wodą ściekową z kanałów burzowych, wodami balastowymi, zanieczyszczeniami olejowymi z związanymi z normalną eksploatacją statków oraz substancjami wprowadzanymi podczas rozlewów olejowych.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne obecne w zawieszynie morskiej, podczas sedymentacji, ulegają frakcjonowaniu w toni wodnej pomiędzy fazę stałą i wodną (Laflamme i Hites 1978), co prowadzi do wzbogacenia osadów dennych w trudniej rozpuszczalnych WWA (zawierających od trzech do pięciu pierścieni aromatycznych w cząsteczce).

Kumulacji WWA w osadach sprzyja m.in.: wysoki udział frakcji mulistej i ilastej osadu, charakteryzujących się dużą powierzchnią właściwą i wysoką zdolnością do zatrzymywania na swojej

powierzchni zanieczyszczeń hydrofobowych (odpychających cząsteczki wody) oraz wysoka zawartość substancji humusowych i organicznych związków fosforu, siarki, azotu. Wyjątkowo duża trwałość pirogenicznymi (pochodzących ze spalania) WWA w osadach dennych jest spowodowana zamknięciem tych związków chemicznych w bardzo drobnych cząstkach osadów (pierwotnie będących składnikami popiołów lotnych) (Bołałek i in., 2010).

WWA obecne w osadach mogą ulegać wielu przemianom jak i w znacznym stopniu oddziaływać na środowisko. Zakres oddziaływania zależy od przemian, jakim związki te ulegają. Mogą działać hamująco lub stymulująco na rozwój mikroorganizmów, toksycznie lub stymulująco na wzrost roślin i toksycznie na faunę (Galer i in., 1997).

Wszystkie próbki pobrane w rejonie MFW BŚ III z powierzchniowej warstwy osadów dennych charakteryzują się niskimi stężeniami badanych analitów WWA i zawierają się w przedziale od poniżej 0,001 do 0,086 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.

Uzyskane wyniki badań analizowanych stosunków WWA mogą wskazywać, iż źródłem zanieczyszczenia osadów powierzchniowych w badanym rejonie jest depozycja atmosferyczna zanieczyszczeń pochodzących z procesów spalania (pyły). Wyjątek stanowią trzy próbki pobrane w punktach BS3\_119, BS3\_134 i BS3\_506, gdzie stosunki stężeń wskazują na ropopochodne pochodzenie analitów. Jedną z tych próbek (BS3\_506) została pobrana w miejscu wykrytego wraku, gdzie mogły wystąpić pozostałości produktów ropopochodnych.

W celach poglądowych porównano stężenia WWA z badanego obszaru z wartościami granicznymi określającymi stopień zanieczyszczenia urobku, które są przedstawione w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002 roku *w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony* (Dz. U Nr 55, poz. 498).

Z dokonanego porównania wynika, że stężenie żadnego z wymienionych w powyższym rozporządzeniu WWA nie zostało przekroczone dla żadnej z pobranych próbek osadów.

#### **1.4.7 Polichlorowane bifenyle (PCB)**

PCB nie występują w przyrodzie jako naturalne związki chemiczne, a ich pojawienie się w środowisku naturalnym wynika z nieświadomej bądź nieodpowiedniej działalności człowieka. PCB podobnie jak pestycydy czy inne związki chloro organiczne po okresie powszechnego stosowania i wzmożonej produkcji przedostały się do środowiska naturalnego. W związku ze szkodliwym wpływem na organizmy produkcja tych związków została wstrzymana i podjęto działania zmierzające do ograniczenia związanych z nimi zagrożeń dla środowiska. PCB występują zazwyczaj jako mieszanina 209 kongenerów, czyli związków tego samego rodzaju różniących się od siebie wyłącznie ilością i położeniem atomów chloru w cząsteczce i mających znikome różnice w ich właściwościach fizykochemicznych. Były stosowane jako ciecz niepalne, o bardzo dobrych właściwościach dielektrycznych, odporne chemicznie, jako komponenty cieczy izolacyjnych do napełniania transformatorów i kondensatorów, jako płyny hydrauliczne, dodatki do farb i lakierów, plastyfikatory do tworzyw sztucznych oraz środki konserwujące i impregnujące (Zakrzewski, 1995; Fuoco, 1995).

Badania nad toksycznością tych związków dowiodły, że związki te nie rozkładają się w organizmach żywych, a podlegają w nich procesowi kumulacji, blokują naturalną przemianę materii w organizmie i powodują trwałe uszkodzenia organów wewnętrznych, uszkadzają nieodwracalnie komórki systemu nerwowego, zaburzają proces przyswajania wapnia, powodują zakłócenia w funkcjonowaniu systemu

odpornościowego organizmu, zniekształcają kod genetyczny, przy spalaniu w niskich temperaturach tworzą się z nich najbardziej toksyczne ze znanych trucizn - dioksyny i furany (Lang, 1992).

Znaczne ilości tych związków transportowane są przez prądy powietrzne, są wymywane przez deszcze, transportowane przez wody powierzchniowe oraz wypłukiwane z gleby do wody. W wyniku transportu atmosferycznego i spływu rzeczno-PCB weszły do obiegu w ekosystemach morskich i oceanicznych. Ulegają one zatrzymywaniu na powierzchni cząstek organicznych zawieszonych w wodzie i w wyniku opadania dostają się do osadów dennych. Ich kumulacji w osadach sprzyja wysoki udział frakcji mulistej i ilastej (< 0,063 mm) oraz duża zawartość materii organicznej (> 10%) (Bołałek (red.), 2010).

Otrzymane wyniki PCB w osadach dennych z obszaru MFW BŚ III nie odbiegają od danych literaturowych dotyczących zawartości PCB w powierzchniowych osadach dennych południowego Bałtyku, a znajdując się w ich dolnym zakresie, wskazują na spadek stężenia tych związków w czasie.

W celach poglądowych porównano stężenia sumy PCB z poszczególnych obszarów z wartościami granicznymi określającymi stopień zanieczyszczenia urobku, które są przedstawione w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002 roku w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U Nr 55, poz. 498).

Z dokonanego porównania wynika, że stężenie sumy siedmiu kongenerów (czyli „substancji tego samego rodzaju” oznaczanych poprzez skrót literowy ich nazwy i nadany kolejny numer) PCB (nr 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) , nie zostało przekroczone ( $0,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ ) dla żadnej z pobranych próbek z badanego obszaru MFW BŚ III.

#### 1.4.8 Olej mineralny

Największym źródłem zanieczyszczeń olejowych jest spływ rzekami z lądu, związany ze spływem zanieczyszczonych wód technologicznych z zakładów przemysłowych, wód po myciu pojazdów mechanicznych oraz ze splukiwaniem paliw i olejów gubionych przez samochody na utwardzonych parkingach i ulicach. Drugim poważnym źródłem oleju jest normalna (a więc bezawaryjna) eksploatacja statków, w tym również statków sportowych. Dopiero na trzecim miejscu (w skali światowej) są katastrofy zbiornikowców. Niewiele ustępują im zanieczyszczenia olejowe wprowadzane przez atmosferę. Są to głównie skutki niepełnego spalania paliw płynnych w silnikach i kotłowniach lub elektrociepłowniach. Na ostatnim miejscu znajduje się wydobywanie ropy spod dna morskiego, czyli działalność platform poszukiwawczych i produkcyjnych (Gierak, 1995; Fabisiak, 2008; Korzeniowski, 1998).

Oprócz wymienionych powyżej źródeł tych związków wynikających z działalności człowieka istnieją także źródła naturalne. W przypadku osadów dennych i wód przydennych południowego Bałtyku, może to być migracja węglowodorów węglowodórów wzdłuż uskoków w warstwach geologicznych dna (strefy dyslokacyjne). Zostały prowadzone badania, które dowiodły, że wzdłuż uskoków dochodzi do wstępującej migracji węglowodorów płynnych i gazowych. Dowiedziono także, że do migracji węglowodorów dochodzi również w niezwiązanych ze strefami dyslokacyjnymi (usytuowanymi równolegle do nich), regionalnych strefach wycieńczeń (wyklinowań) erozyjnych kompleksów osadowych (Jaworowski i in., 2010).

W badanym obszarze MFW BŚ III stężenie oleju mineralnego było niskie, natomiast w próbkach pobranych w rejonie wykrytego wraku nie stwierdzono obecności oleju powyżej granicy oznaczalności metody analitycznej.

Niskie wartości oznaczonych stężeń korelują z niską zawartością w badanych osadach materii organicznej oraz są adekwatne do struktury geologicznej badanych osadów (piaski i żwiry), które nie mają zdolności do zatrzymywania omawianych związków.

### 1.4.9 Radionuklidy

Poziom radioaktywności w morzu Bałtyckim jest kształtowany głównie przez obecność izotopów cezu ( $^{137}\text{Cs}$ ) oraz strontu ( $^{90}\text{Sr}$ ). Obydwa izotopy dominowały w środowisku morskim zarówno przed awarią elektrowni atomowej w Czarnobylu w 1986r., jak i obecnie. Są one izotopami pochodzenia całkowicie antropogenicznego i charakteryzują się długimi czasami połowicznego rozpadu (tj. czasu w którym stężenie, a także aktywność promieniotwórcza zmniejsza się o połowę) wynoszącymi odpowiednio 30,7 lat dla  $^{137}\text{Cs}$  oraz 28 lat dla  $^{90}\text{Sr}$ . Oceniono, że w wyniku awarii elektrowni jądrowej w Czarnobylu do wód Bałtyku przedostało się 4700TBq radioaktywnego izotopu cezu 137 oraz 80TBq izotopu strontu 90 (HELCOM 1995, 2003, 2009). Główny ładunek radionuklidów został wprowadzony do wód Morza Bałtyckiego z atmosfery. Izotopy te ulegały bioakumulacji oraz sorpcji w ożywionych (fauna i flora) oraz nieożywionych elementach środowiska morskiego, które opadając na dno wzbogacały osad denny w omawiane radionuklidy (Miętus i Sztobryn, 2011).

Analizy zawartości promieniotwórczego  $^{137}\text{Cs}$ , przeprowadzona w osadach dennych w rejonie MFW BŚ III wykazały niskie stężenie omawianego izotopu. Wynosiło ono w granicach od 1,10 do 6,61 Bq  $\text{kg}^{-1}$  i było typowe dla osadów piaszczystych południowego Bałtyku (o małej zawartości materii organicznej i frakcji drobnych (mulistych), sprzyjających akumulacji radionuklidów). Dla porównania, w 2010 roku, stężenie promieniotwórcze  $^{137}\text{Cs}$  w warstwie powierzchniowej osadów dennych w obszarze Głębi Gdańskiej przekraczało 200 Bq  $\text{kg}^{-1}$ , natomiast w Głębi Bornholmskiej wynosiło ok. 50 Bq  $\text{kg}^{-1}$  (Zalewska i Suplińska, 2013).

Stężenia promieniotwórcze  $^{90}\text{Sr}$  w osadach mulistych pozostają na zdecydowanie niższym poziomie niż stężenia  $^{137}\text{Cs}$ . Maksymalne stężenia  $^{90}\text{Sr}$  w 2008 roku odnotowane w Głębi Bornholmskiej i Gdańskiej wyniosły odpowiednio 4,6 Bq  $\text{kg}^{-1}$  i 2,1 Bq  $\text{kg}^{-1}$  (Zalewska i Suplińska, 2013). W związku z powyższym należy się spodziewać, że w przypadku osadów z dominującą frakcją piasków (jakie ma miejsce dla obszaru MFW BŚ II) stężenia  $^{90}\text{Sr}$  pozostaną poniżej progu oznaczalności. To było podstawą do odstąpienia od analizy  $^{90}\text{Sr}$  w osadach z rejonu MFW BŚ III, uznając je za bezzasadne.

### 1.4.10 Tributyllocyna (TBT)

Związki cynoorganiczne należą do grupy związków metaloorganicznych. Są to szczególnie niebezpieczne, dla całej biosfery związki, które w dużej części posiadają właściwości rakotwórcze i mutagenne. Związkiem o najwyższej toksyczności jest tributyllocyna (TBT), która w środowisku ulega rozkładowi na dibutyllocynę (DBT) i monobutyllocynę (MBT)

Główne skażenie środowiska związkami cynoorganicznymi pochodzi ze źródeł antropogenicznych. Początkowo związki cynoorganiczne znalazły zastosowanie przy produkcji wyrobów z polichloru winylu. Obecnie jest znanych powyżej 800 związków należących do tej grupy i są one stosowane głównie (Albalat i in., 2002; Gosz i in., 2011; Hoch, 2001; Horiguchi i in., 2006):

- przy produkcji polimerów (70%), głównie jako stabilizatory;
- do produkcji preparatów grzybobójczych, roztoczobójczych, jajobójczych, środków odstraszających gryzonie, środków do impregnacji drewna, papieru, skór, farb przeciwporostowych (używanych do malowania statków) -2%;
- do produkcji pochodnych związków metaloorganicznych (7%).

W 1991 r. państwa europejskie wprowadziły zakaz stosowania farb przeciwporostowych zawierających związki cynoorganiczne (Hoch, 2001; Revathi i Munuswamy, 2010; Strand i in., 2003; Sook i in., 2008). Jednak pomimo licznych restrykcji stosowanych w wielu krajach, związki te były nadal używane do pokrywania statków oceanicznych i głębinowych, a także do statków o długości większej niż 25 m. Spowodowane to było głównie czynnikami ekonomicznymi, którymi kierowali się armatorzy.

Pomimo wprowadzonych ograniczeń związki cyny jeszcze przez długi czas będą stanowić zagrożenie dla środowiska i biocenoz morskich, ponieważ wykazują tendencję do pochłaniania przez cząstki stałe. Od 10 do 70% tych związków w wodzie jest pochłanianych przez materię zawieszoną. Wraz z cząstkami stałymi związki cynoorganiczne przechodzą do osadów dennych.

Zawartość tributyllocyny (TBT) w badanym osadzie z rejonu MFW BŚ III występowała na poziomie poniżej  $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m. Stężenia te były typowe dla osadów piaszczystych południowego Bałtyku (Helcom, 2002). Generalnie podwyższone stężenia TBT spotyka się w osadach zlokalizowanych w portach, kanałach portowych, stoczniach oraz w pobliżu torów wodnych.

## 1.5 Podsumowanie

Analizowane powierzchniowe osady denne z obszaru MFW BŚ III należą do osadów nieorganicznych o zawartości materii organicznej (wyrażonej stratami przy prażeniu (LOI)) poniżej 10%.

Zawartość substancji biogenicznych (fosforu ogólnego oraz azotu ogólnego) w badanym rejonie, nie przekroczyła wartości typowych dla osadów południowego Bałtyku. Wyższe stężenia fosforu oraz azotu ogólnego zaobserwowano w północno-zachodniej oraz południowo-zachodniej części obszaru MFW BŚ III, gdzie stwierdzono obecność osadów gliniastych i piasków na glinach.

Stężenia trwałych zanieczyszczeń organicznych (tj. WWA, PCB, TBT) oraz substancji szkodliwych takich jak metale czy oleje mineralne w badanym obszarze MFW BŚ III występowały na niskim poziomie i nie przekroczyły wartości typowych dla osadów piaszczystych południowego Bałtyku. Badane osady charakteryzowały się również niskimi stężeniami promieniotwórczymi  $^{137}\text{Cs}$  typowymi dla osadów piaszczystych.

W rejonie lokalizacji wraku w badanym obszarze MFW BŚ III, stwierdzono nieznaczny wzrost stężenia sumy 16 analitów z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz sumy 7 polichlorowanych bifenyli (PCB) (szczególnie w punkcie BS3\_506), jak również nieco wyższe stężenia fosforu ogólnego (stacje pomiarowe BS3\_504 - BS3\_507).

W żadnej z badanych próbek osadów z obszaru MFW BŚ III nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych wartości stężeń metali, WWA i PCB, określonych w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002 roku w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U Nr 55, poz. 498).

Badania wykazały, że osady dennie pobrane z obszaru MFW BŚ III nie są niebezpieczne pod względem badanych substancji (w odniesieniu do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 12 maja 2004 r. w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne (Dz.U. 2004r, Nr 128 poz. 1347) i zgodnie z Ustawą o odpadach z 14 grudnia 2012r. art. 2, pkt 7 (Dz. U. 2013 r., poz. 21) moga być przemieszczane w obrębie wód.

## 2. Wprowadzenie

Osady dennie stanowią bardzo ważny element ekosystemu wodnego Morza Bałtyckiego, które jest morzem płytkim i małym, o ograniczonej wymianie wód przez wąskie i płytkie Cieśniny Duńskie. Powierzchnia morza jest około czterokrotnie mniejsza od powierzchni jego zlewiska. W rejonie tym żyje około 85 milionów ludzi. Takie uwarunkowania sprawiają, że każda ingerencja w środowisko morskie - rybołówstwo, żegluga, zrzut ścieków komunalnych i przemysłowych, spływy powierzchniowe z terenów uprzemysłowionych i rolniczych, ale również działalność związana z eksploatacją i zagospodarowaniem dna, ma wpływ na delikatną równowagę ekologiczną morza (Uścińowicz, 2011)

Większość zanieczyszczeń (metali ciężkich i toksycznych związków organicznych o małej rozpuszczalności i trudno ulegających degradacji), uruchamianych do środowiska w wyniku działalności gospodarczej człowieka i docierających do wód powierzchniowych jest zatrzymywana w osadach (Bojakowska, 2001). Jednakże osady są nie tylko główną przechowalnią trwałych i toksycznych zanieczyszczeń trafiających do środowiska, ale także miejscem bytowania, odżywiania, rozmnażania i wzrostu wielu organizmów wodnych. Zanieczyszczone osady wodne stwarzają duże zagrożenia dla biosfery, ponieważ część szkodliwych składników zawartych w osadach może przechodzić do wody w wyniku procesów chemicznych i biochemicznych i być dostępną dla organizmów żywych (Frostner, 1995; Bourg i Loch, 1995). Na dodatek, poruszanie zanieczyszczonych osadów, naturalne lub spowodowane przez człowieka (transport, bagrowanie, lokalne turbulencje itp), czy też wzrost temperatury, może powodować ich przemieszczanie do wyższych warstw wody, w których organizmy otwartych wód będą też narażone na ekspozycję tych zanieczyszczeń. Szkodliwy wpływ zanieczyszczonych osadów na organizmy wodne został szeroko udokumentowany (Rehardt, 1996; Hansen, 1996; Smal i Salomons, 1995; Calmano i Frostner, 1995). Zanieczyszczone osady (w metale oraz trwałe zanieczyszczenia organiczne) mogą powodować zarówno bezpośrednio ostre zatrucia jak i chroniczne zatrucia – np. choroby nowotworowe u ryb lub powodować zaburzenia struktury płci u małży (np. *Macoma balthica*). Mogą też przyczynić się do dominacji organizmów tolerujących szkodliwe składniki a tym samym zaburzyć naturalną konkurencyjność, co może wpływać na dynamikę populacji wyższych poziomów troficznych.

Zanieczyszczone osady mogą powodować nie tylko choroby i wymieranie gatunków wodnych, ale są one również niebezpieczne dla ludzi i dzikich zwierząt spożywających ryby pochodzące z miejsc, gdzie zalegają osady zawierające szkodliwe składniki (Kudo i Turner, 1999).

Ponieważ podczas budowy elektrowni wiatrowych będzie występowało duże naruszenie osadów dennych, niezmiernie ważnym było sprawdzenie stanu fizykochemicznego osadów w rejonie planowanej budowy MFW BŚ III. Przeprowadzone badania będą pomocne przy określaniu, w jakim stopniu poruszenie osadów dennych (związane z budową MFW a szczególnie posadowieniem fundamentów pod wieże) wpłynie na stan jakości wody a pośrednio również na organizmy morskie.



Przeprowadzone badania będą też stanowiły tło (wartości odniesienia) w badaniach monitoringowych prowadzonych w omawianym rejonie.

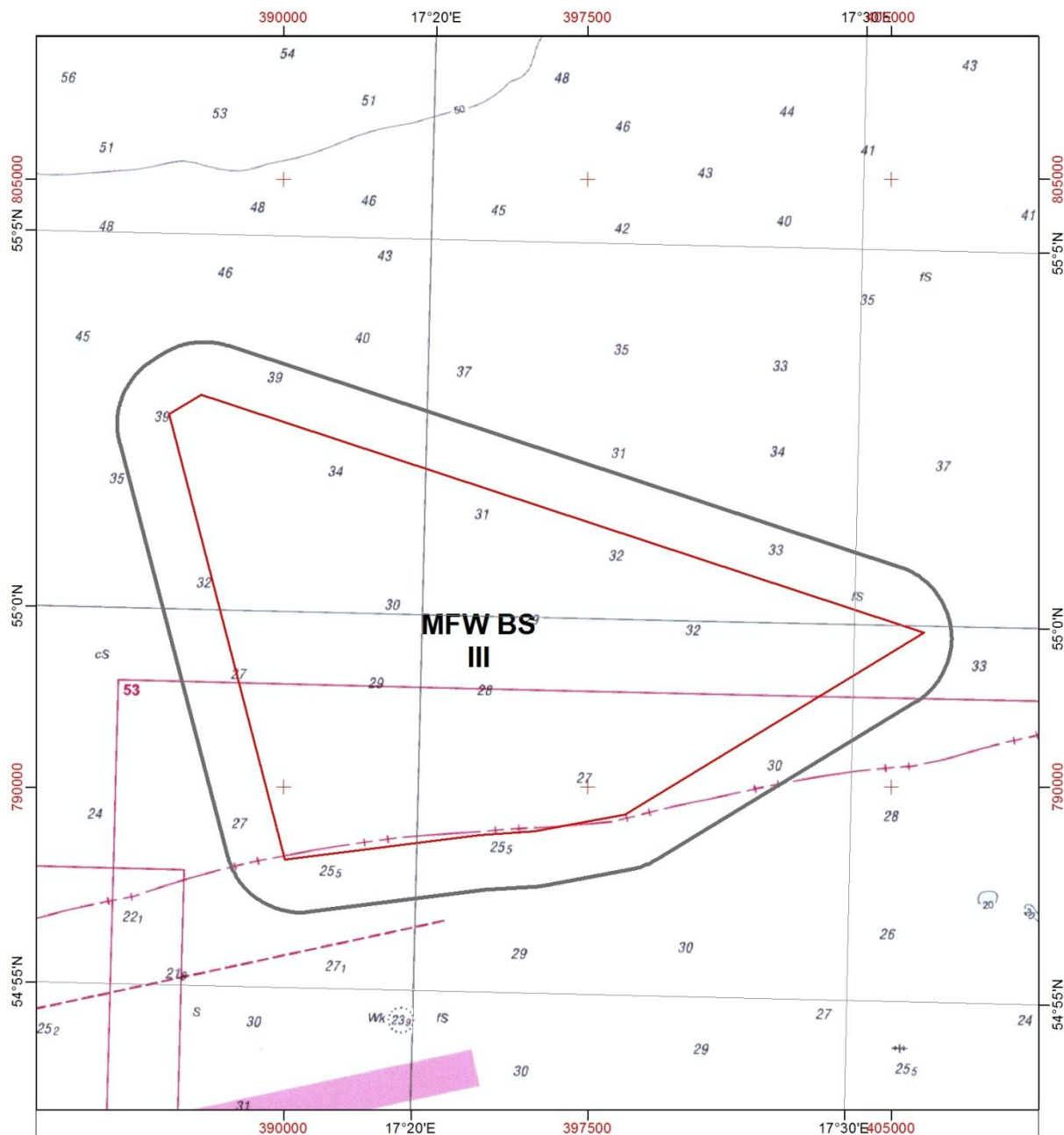
Wykonane badania warunków fizykochemicznych osadów były częścią kompleksowego przedinwestycyjnego programu badań środowiska morskiego przeprowadzonego na potrzeby oceny oddziaływania Morskiej Farmy Wiatrowej Bałtyk Środkowy III na środowisko morskie

Niniejszy raport stanowi podsumowanie wyników badań warunków fizykochemicznych osadów na obszarze Morskiej Farmy Wiatrowej Bałtyk Środkowy III, które zostały wykonane na zlecenie Bałtyk Środkowy III Sp. z o.o. z siedzibą w Warszawie, ul. Krucza 24/26, 00-526 Warszawa. Badania zostały przeprowadzone w okresie od września 2012 roku do końca listopada 2013 roku. Wyniki badań zostaną wykorzystane do oceny oddziaływania Morskiej Farmy Wiatrowej Bałtyk Środkowy III na środowisko morskie i uwzględnione w raporcie o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko.

### **3. Obszar badań**

Prace badawcze dotyczyły akwenu przeznaczanego pod realizację projektu polegającego na budowie Morskiej Farmy Wiatrowej Bałtyk Środkowy III (MFW BŚ III). Lokalizację obszaru badań względem linii brzegowej przedstawiono na Rysunek 1, a współrzędne punktów wyznaczających granice obszaru MFW BŚ III zawiera Tabela 1. MFW BŚ III znajduje się w odległości około 23 km na północ od Łeby.

Z obszaru MFW BŚ III o powierzchni około 117 km<sup>2</sup> na podstawie zapisów w pozwoleniu na wznoszenie i wykorzystywanie sztucznych wysp, konstrukcji i urządzeń w polskich obszarach morskich (PSZW) z dnia 30.03.2012 roku dla powierzchni Morska Farma Wiatrowa Bałtyk Środkowy III z zabudowy wyłączony został pas o szerokości 500 m od jego granic do wnętrza obszaru. Wyznaczona w ten sposób linia zabudowy jest granicą, od której odmierzanym jest na zewnątrz obszar potencjalnego oddziaływania w postaci bufora o szerokości 1 mili morskiej. Powstały obszar ma całkowitą powierzchnię około 185 km<sup>2</sup>.



Mapa lokalizacyjna

<b>Legenda</b> MFW Bałtyk Środkowy III bufor 1 mili morskiej od 500 m do wewnątrz MFW	<b>Rysunek 1</b>	Data: 2014-02-12	
		<b>Podziałka</b> 0 2 4 km 0 1 2 NM	

Rysunek 1. Mapa lokalizacyjna MFW BŚ III

**Tabela 1. Współrzędne geograficzne proponowanej lokalizacji obszaru przeznaczanego na przygotowanie, realizację i eksploatację MFW BŚ III**

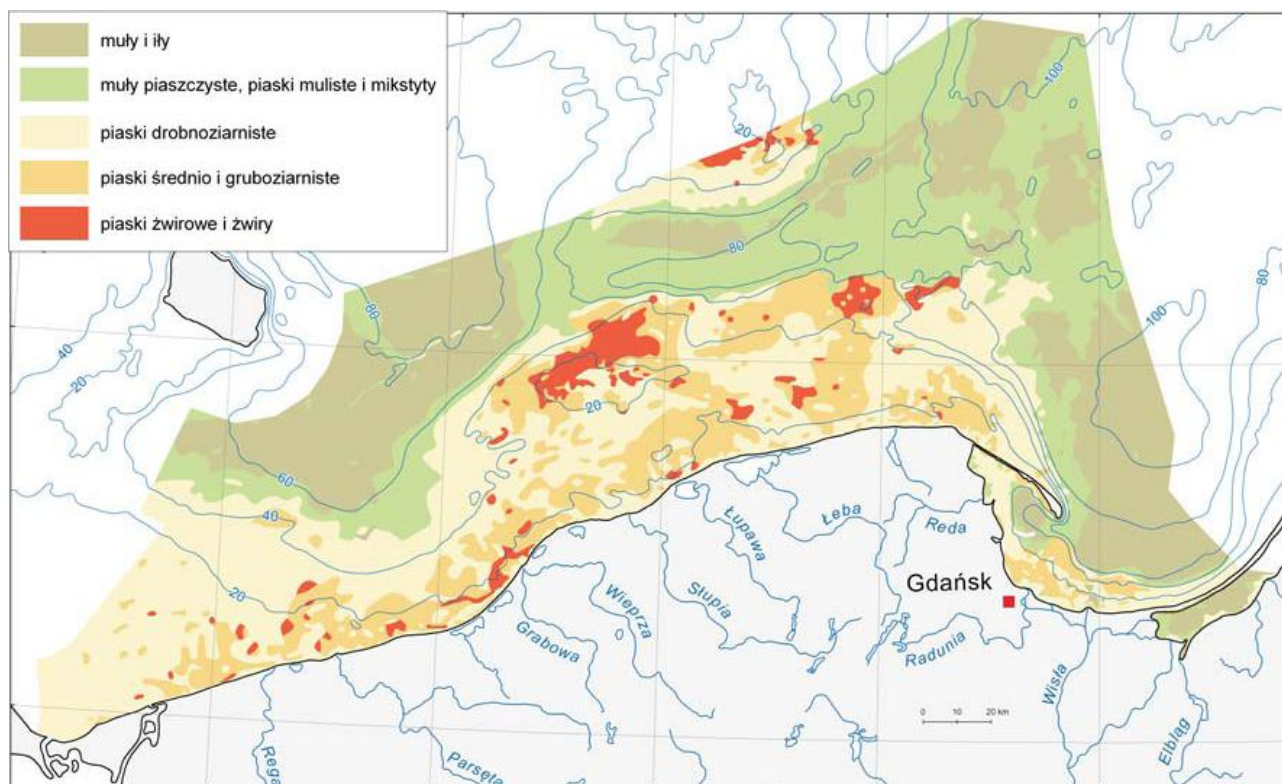
Punkt	1992		BL		WGS 84 DD°MM'SS.sss''	
	x	y	x	y	Długość geograficzna	Szerokość geograficzna
A	390030,39	788206,19	17,282619	54,945118	17° 16' 57,430"	54° 56' 42,424"
B	387162,20	799202,58	17,233515	55,043278	17° 14' 00,653"	55° 02' 35,801"
C	387962,15	799687,11	17,245841	55,047813	17° 14' 45,028"	55° 02' 52,125"
D	405814,69	793807,72	17,527181	54,998686	17° 31' 37,853"	54° 59' 55,268"
E	398422,10	789313,15	17,413221	54,956845	17° 24' 47,597"	54° 57' 24,641"
F	396189,68	788894,51	17,378515	54,952623	17° 22' 42,654"	54° 57' 09,443"
G	394816,95	788805,16	17,357116	54,951532	17° 21' 25,617"	54° 57' 05,517"

Parametry układu współrzędnych użytego w projekcie przedstawiono w tabeli poniżej.

**Tabela 2. Parametry układu współrzędnych użytego w projekcie**

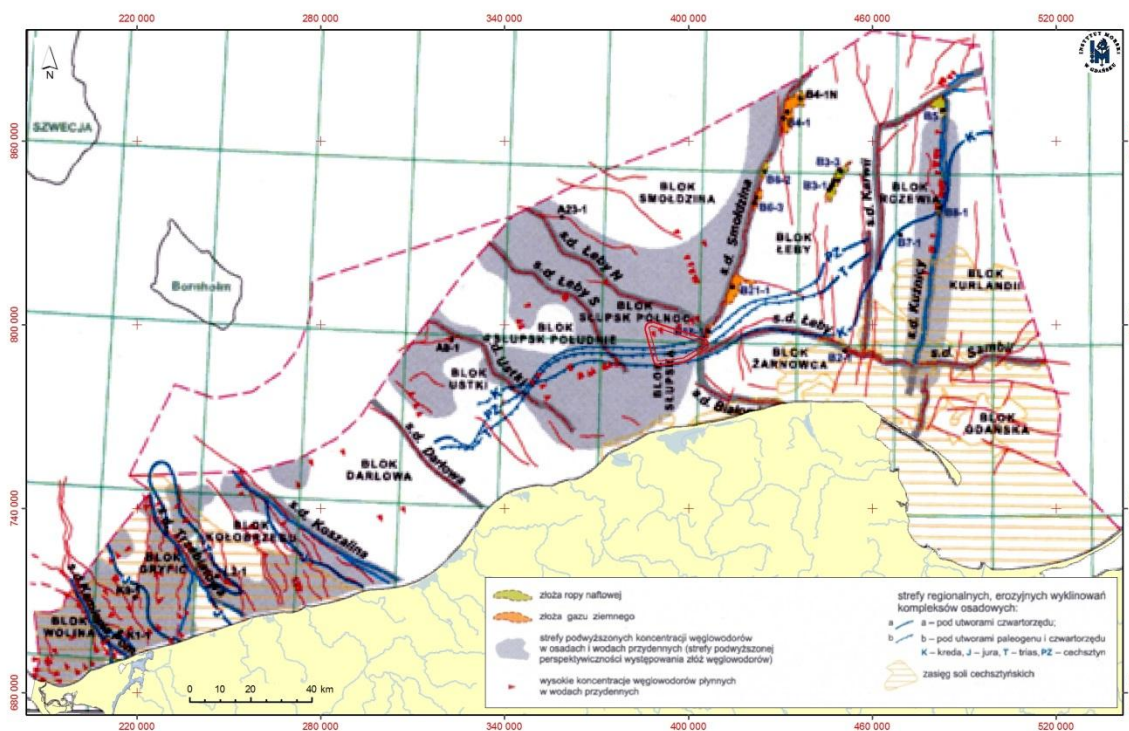
Parametry elipsoidy	
Elipsoida:	WGS 1984
Układ współrzędnych:	WGS84
Półoś główna:	6378137
Splaszczanie (1/f):	1/298,2572236
Parametry projekcji – PUW „1992”	
Projekcja:	Poprzeczne Odwzorowanie Merkatora
Podstawowa szerokość geograficzna:	0°
Południk środkowy:	19° E
Główny współczynnik skali:	0,9993
Południkowe przesunięcie początku układu:	-5 300 000,00 m
Równoleżnikowe przesunięcie początku układu:	500 000 m
Pionowy układ odniesienia:	Wszelkie pomiary, tam gdzie niezbędne jest podanie wysokości, odniesione są do geoidy EGM2008.

Badany obszar MFW BŚ III położony jest w rejonie południowego Bałtyku. Graniczy on od strony południowej z torem wodnym oraz strefą ruchu przybrzeżnego. Informacje zawarte w Atlasie geochemicznym z 1994r. wskazują, że w badanym rejonie występują głównie piaski średnio i grubo ziarniste oraz piaski drobnoziarniste. W niewielkich ilościach obecne są również piaski żwirowe i żwiry – Rysunek 2 (Mojski, 1989-1995, Szczepańska, Uścińowicz, 1994). Osady te charakteryzują się niską zawartością metali głównych i śladowych (Szczepańska, Uścińowicz, 1994).



**Rysunek 2. Osady powierzchniowe polskiej części Morza Bałtyckiego (na podstawie Mojski, 1989–1995, uproszczone)**

W pobliżu badanego rejonu zaobserwowano występowanie stref dyslokacyjnych (uskoki) oraz stref wyklinowań kompleksów osadowych. Wzdłuż tych stref (jak podaje Jaworowski i in., 2010) może dochodzić do wstępującej migracji węglowodorów wglębnych (płynnych i gazowych) oraz płynów i gazów nie węglowodorowych, w tym siarkowodoru – Rysunek 3.



Rysunek 3. Mapa obszarów o największych wypływach węglowodorów węgłbnych (wg Jaworowskiego i in, 2010, zmodyfikowana; Uścińowicz, 2011) z zaznaczonym (czerwoną linią) obszarem MFW BŚ III

## 4. Metodyka

Rozdział opisuje metody oraz zastosowane parametry podczas prowadzonych badań na obszarze MFW BŚ III.

W osadach dennych z badanego rejonu wytypowano następujące badania fizykochemiczne: wilgotność, straty prażenia, całkowitą zawartość oraz labilną formę metali (Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, As, Hg), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenylo (PCB), oleje mineralne, aktywności promieniotwórczej  $^{137}\text{Cs}$  oraz dwukrotnie w ciągu roku (ze względu na zmiany sezonowe) zawartość substancji biogenicznych (azot ogólny i fosfor ogólny).

Ponieważ budowa elektrowni wiatrowych (a w szczególności posadowienie fundamentów pod wieże) wiąże się z dużym naruszeniem dna morskiego, a w szczególności osadów dennych, istnieje niebezpieczeństwo przejścia zanieczyszczeń z osadów do toni wodnej i tym samym pogorszenie jakości wody. Przeprowadzone badania w wyżej wymienionym zakresie pozwolą oszacować to zagrożenie dla środowiska wodnego, szczególnie na etapie budowy (przy ocenie oddziaływania przedsięwzięcia (MFW BŚ III) na środowisko).

Stężenia badanych parametrów będą również stanowiły tło (odniesienie) w badaniach monitoringowych prowadzonych w badanym rejonie.



## 4.1 Metodyka badań

### 4.1.1 Obszar badań

Powierzchnia instalacji MFW z obszarem potencjalnego oddziaływania w postaci bufora wokół wyznaczonej powierzchni instalacji MFW o szerokości 1 mili morskiej (obszar MFW BŚ III przedstawia Rysunek 1).

### 4.1.2 Czas trwania badań

Pobór prób czerpakowych (osady powierzchniowe): lipiec 2013 (pierwszy pobór), listopad 2013 (drugi pobór).

### 4.1.3 Aparatura pomiarowa przy poborze prób osadów powierzchniowych

W ramach prac terenowych wykorzystywano następujące jednostki pływające:

- DR LUBECKI (Rysunek 4)
- SAFIRA (Rysunek 5)



Rysunek 4. Statek naukowo-badawczy "Doktor Lubecki"

#### Specyfikacja techniczna statku Doktor Lubecki:

Parametry techniczne:	Długość:	23,4 m
	Szerokość:	6,6 m
	Zanurzenie:	2,8 m



**Rysunek 5. Statek badawczy „Safira”**

**Specyfikacja techniczna statku Safira:**

Znaki rozpoznawcze:	Sygnal wywoławczy:	SNKB
	Radiowy sygnal rozpoznawczy:	MMSI – 261001970
Parametry techniczne:	Długość:	32,57 m
	Szerokość:	6,74 m
	Zanurzenie:	2,86 m
	Wyporność:	165 t

**Limity pogodowe przyjęte podczas prac pomiarowych:**

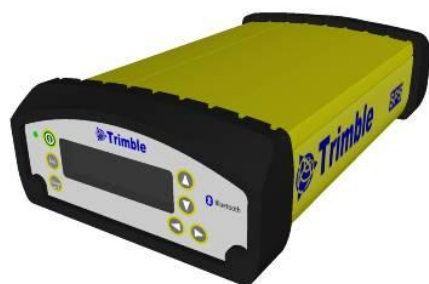
- Prędkość wiatru: poniżej 8 – 10 m/s
- Stan morza: do 3<sup>o</sup> B

**System do ustalania położenia nad wodą stosowany na statkach**

Do pozycjonowania czujników pomiarowych w strefie dostępności poprawki RTCM RTK stosowany jest system pozycjonowania satelitarne RTK GPS – Trimble SPS 851 (Rysunek 6 i Rysunek 7) korzystający z korekty pozycji przesyłanej z systemów EUPOS/SAPOS za pomocą połączenia internetowego. System pozycyjny jest powiązany z czujnikami pomiarowymi poprzez oprogramowanie zintegrowanego systemu nawigacyjnego QINSy. System wykorzystywany jest również w procesie kalibracji systemów pomiarowych.



Rysunek 6. Antena systemu satelitarnego Trimble SPS 851



Rysunek 7. Odbiornik systemu satelitarnego Trimble SPS 851

### Oprogramowanie hydrograficzne QINSy 8.0

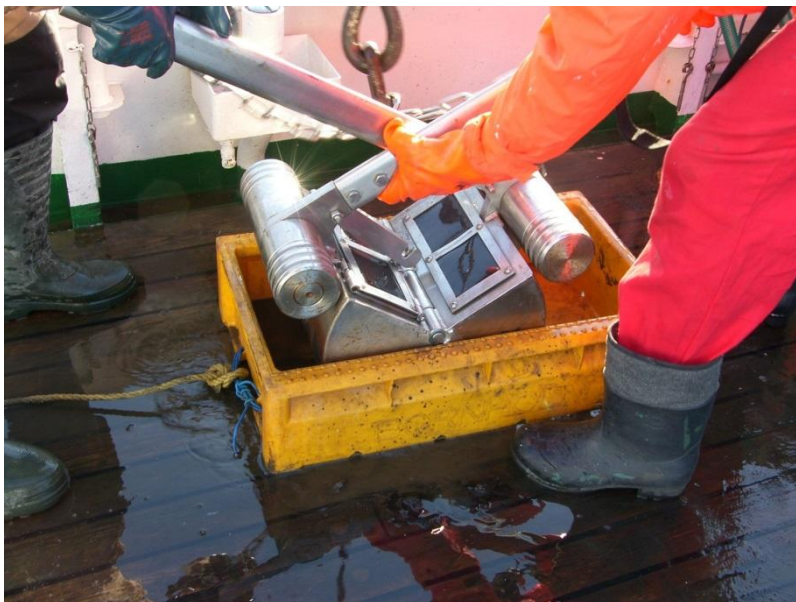
QINSy v 8.0 jest zintegrowanym systemem hydrograficznym gromadzącym i zapisującym dane z echo-sondy wielowiązkowej w czasie rzeczywistym. Prócz danych o głębokości system QINSy 8.0 gromadził informacje z systemu nawigacji inercyjnej, informacje o kierunku oraz pozycji z odbiorników nawigacji satelitarnej RTK DGPS. Wszystkie te informacje gromadzone w czasie rzeczywistym zapisane zostały w systemie na nośnikach pamięci masowej.

System QINSy pozwala na cyfrowy pomiar i rejestrację wszystkich parametrów systemu, a także wizualizację pozycji umożliwiającą żeglugę po zadanym profilu pomiarowym. Dane o pomiarach rozkładu prędkości dźwięku w wodzie dla punktów ulokowanych w obrębie pola pomiarowego, a wykonanych z użyciem sondy SVP 15 wprowadzono do systemu QINSy w trakcie pomiarów, a także gromadzono dla potrzeb późniejszego przetwarzania.



## Czerpak Van Veen'a

Do poboru próbek osadów powierzchniowych użyto próbnika Van Veen'a (Rysunek 8). Czerpak został dodatkowo dociążony, co umożliwiło pobór osadów o różnym stopniu uziarnienia oraz upakowania. Podczas poboru czerpak umocowany był na stalowej linie do windy hydraulicznej i spuszcany z burty jednostki pływającej na dno. Powierzchnia chwytana próbnika wynosi  $0,1 \text{ m}^2$ , a ciężar ok. 60 kg.



Rysunek 8. Czerpak Van Veen'a podczas pracy

### 4.1.4 Założenia prac pomiarowych

Próbki osadów do określenia ich własności fizycznych i chemicznych pobrano z reprezentatywnej liczby punktów w oparciu o analizę map sonarowych, zgodnie z zaleceniami zawartymi w następujących wytycznych i przewodnikach HELCOM i OIMO oraz normach krajowych:

- HELCOM Guidelines for the Disposal of Dredged Material at Sea, czerwiec 2007 – punkt 7. Dredged Material Sampling, gdzie podano ilość próbek w zależności od objętości wybranego osadu dennego (urobku czerpalnego);
- Draft HELCOM Guidelines for Management of Dredged Material at Sea EWS DREDGE 2-2014, Helcom MONAS, 2014 – punkt 5. Dredged Material Sampling. W tym punkcie projektu przewodnika podaje się oprócz ilości próbek w zależności od objętości urobku czerpalnego, również ilość próbek do badań w zależności od obszaru objętego pogłębieniem;
- Guidelines for the sampling and analysis of dredged material intended for disposal at Sea, rozdział 5. "Building a sampling plan – detailed considerations", punkt 5.5. Sample number and location (OIMO, 2005).

Pobieranie próbek osadów dennych zostało wykonane zgodnie z normami:

- PN-EN ISO 5667-19:2006 Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 19: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów morskich;

- PN-EN ISO 5667\_1:2008 Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 1: Wytyczne opracowania programów pobierania próbek i technik pobierania.

Przy określaniu zakresu badań fizykochemicznych osadów dennych kierowano się następującymi przepisami prawnymi:

- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (Dz. U. Nr 153, poz. 908), - załącznik 3, Tabela 8;
- Ustawa o odpadach z 14 grudnia 2012r. (Dz. U. 2013 r., poz. 21) – załącznik 4. Składniki, które mogą powodować, że odpady są odpadami niebezpiecznymi;
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10 listopada 2011r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej (Dz.U. 2011 nr 254 poz. 1528 (załącznik do Rozporządzenia z wykazem substancji priorytetowych), dokonujące w zakresie swojej regulacji wdrożenia dyrektywy 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiającej ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Dz. Urz. WE L 327 z 22.12.2000, str. 1, z późn. zm.; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 5, str. 275);
- Konwencja o ochronie środowiska morskiego obszaru Morza Bałtyckiego sporządzona w Helsinkach dnia 09.kwietnia 1992r (Dz. U. 2000 nr 28 poz. 346) – załącznik I Substancje szkodliwe;
- HELCOM Baltic Sea Action Plan, HELCOM Ministerial Meeting Kraków, 15.11.2007 – document “Indicators and targets for monitoring and evaluation of implementation of the Baltic Sea Action Plan” – gdzie zostały wymienione substancje szczególnie szkodliwe;
- uchylone Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U. z 2002 r., Nr 55, poz. 498)- w załączniku do rozporządzenia zostały określone rodzaje oraz stężenia substancji, które powodują, że urobek pochodzący z pogłębiania akwenów morskich jest zanieczyszczony. Pomimo uchylecia tego rozporządzenia stosuje się je w dalszym ciągu jako wskazówki przy ocenie urobku czerpalnego (zalecenie Urzędu Morskiego w Gdyni oraz Regionalnej Dyrekcji Ochrony Środowiska, 2013).

Szczegółowy zakres badań osadów dennych powstał w wyniku analizy powyższych aktów prawnych oraz analizy położenia badanego rejonu i możliwości występowania w wytypowanym do badań obszarze substancji szkodliwych.

Pobór prób osadów powierzchniowych do analiz właściwości fizycznych wykonany został jednokrotnie.

Próbki do badań chemicznych pobierano w dwóch okresach pomiarowych - letnim oraz jesiennym. Zestawienie rejsów w czasie których pobierano próbki do badań przedstawiono w Tabela 3.

**Tabela 3. Zestawienie działań pomiarowych poboru prób osadów powierzchniowych**

Data	Podjęte działanie lub opis zdarzenia
<b>I okres pomiarowy – pobór osadów do analiz właściwości fizycznych oraz chemicznych</b>	
7/06/2013 – 9/06/2013	Rozpoczęcie poboru prób osadów powierzchniowych na polu MFW BŚ III (próby pobrane: BS3_060 - BS3_139; BS3_151 – BS3_157; BS3_173; BS3_511 – BS3_518)
13/06/2013 – 15/06/2013	Próby pobrane: BS3_025; BS3_038; BS3_041; BS3_042; BS3_054; BS3_500
19/06/2013	Próby pobrane: BS3_001; BS3_003; BS3_006; BS3_012; BS3_016; BS3_017
21/07/2013 – 22/07/2013	Próby pobrane: BS3_002; BS3_004; BS3_005; BS3_007 - BS3_011; BS3_013-BS3_015; BS3_018 - BS3_023; BS3_026 - BS3_037; BS3_039 - BS3_040; BS3_043 - BS3_053; BS3_055 – BS3_059; BS3_061 – BS3_062; BS3_064; BS3_070; BS3_109; BS3_501- BS3_510; BS3_512; BS3_513, zakończenie poboru prób osadów powierzchniowych na polu BŚ III
<b>II okres pomiarowy – pobór osadów do analiz właściwości chemicznych</b>	
20/11/2013 – 22/11/2013	Pobór 60 próbek osadów dennych z wybranych stacji pomiarowych (do badania zawartości biogenów w okresie późnojesiennym)

### **Właściwości fizyczne osadów powierzchniowych**

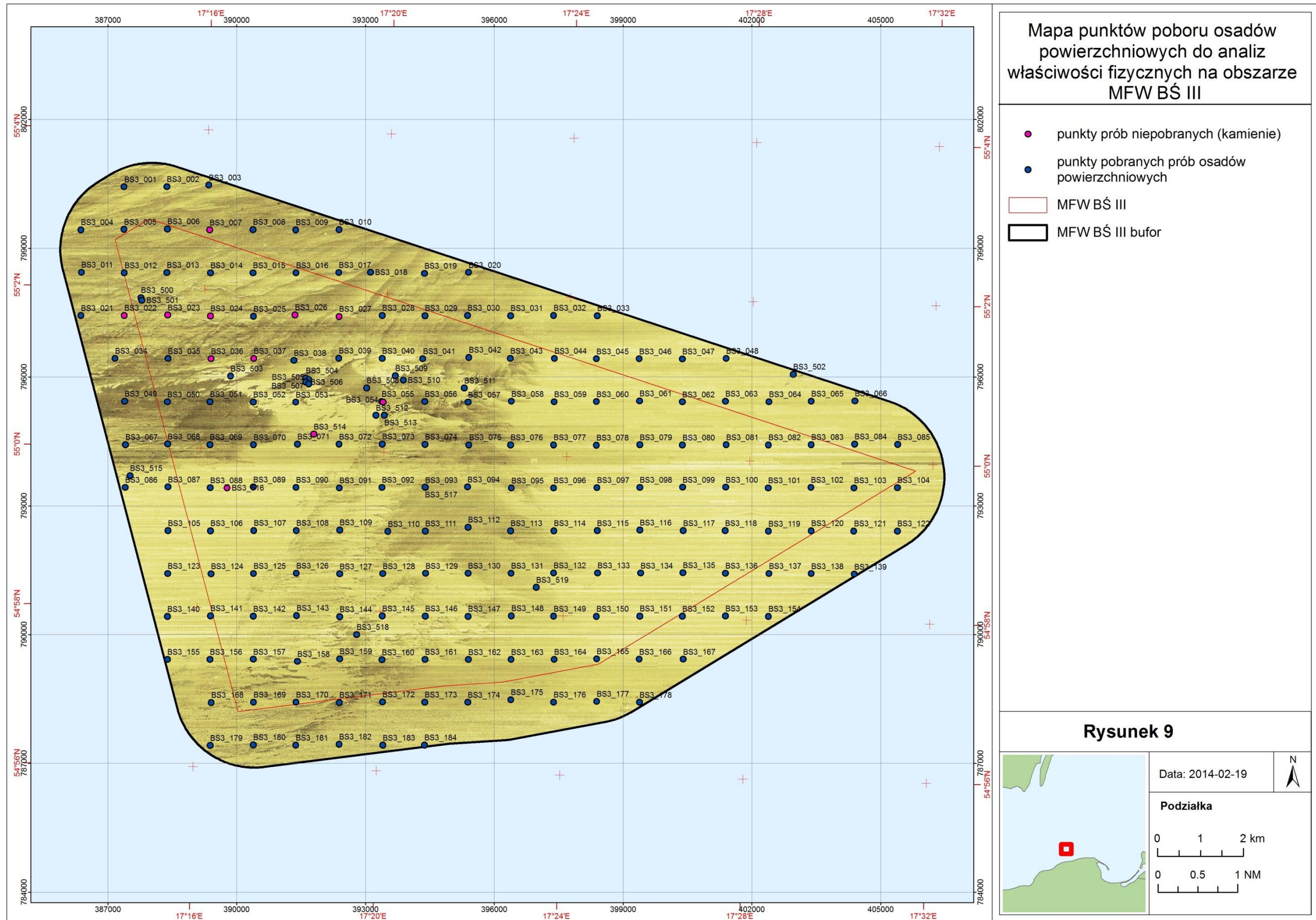
Lokalizacje wyznaczono w równomiernej siatce pomiarowej. Na potrzeby oceny występowania surowców mineralnych zagęszczenie prób do analiz właściwości fizycznych wynosi do 1 próby na 1 km<sup>2</sup>.

W miejscach, gdzie widoczna była zmiana obrazu sonarowego, a żaden z punktów siatki pomiarowej nie wystąpił na tym obszarze, konieczne było wskazanie dodatkowych lokalizacji (wskazano 20 dodatkowych lokalizacji). Dodatkowe próby przekazane zostały wyłącznie do analiz właściwości fizycznych jako próby pomocnicze do określenia występowania surowców mineralnych. Są to próby o numerach od BS3\_500 do BS3\_519.

łącznie pobrano 193 z 204 zaplanowanych prób osadów powierzchniowych przeznaczonych do analizy właściwości fizycznych. Próby osadów zostały opisane makroskopowo od razu po wyciągnięciu czerpaka na pokład. Próby niepobrane zlokalizowane są w obszarach występowania kamienisk.

Lokalizacje poboru przedstawiono na rysunku (Rysunek 9). Zestawienie współrzędnych przedstawiono w Załączniku nr 1 do Raportu Końcowego.





Rysunek 9. Mapa lokalizacji punktów poboru osadów powierzchniowych do analiz właściwości fizycznych

### **Właściwości chemiczne osadów powierzchniowych**

Punkty poboru wyznaczono w równomiernej siatce pomiarowej. Zagęszczenie prób wynosi do 1 próby na 3 km<sup>2</sup>. Oznaczone zostały parametry: wilgotność, straty przy prażeniu, metale ciężkie (Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, As, Hg), WWA, PCB, radionuklidy cezu (<sup>137</sup>Cs) i strontu (<sup>90</sup>Sr), substancje biogeniczne (azot ogólny i fosfor ogólny), zawartość olejów (w wybranych punktach). Wszystkie parametry z wyjątkiem substancji biogenicznych zostały pomierzone jednokrotnie, ponieważ nie wykazują zmienności sezonowej. Zawartość substancji biogenicznych uzależniona jest od okresu wegetacyjnego, dlatego też pobór odbył się w dwóch sezonach.

Próbki osadów do badań chemicznych były pobierane w dwóch okresach pomiarowych. Pierwsza seria odbyła się na przełomie czerwca i lipca, druga w listopadzie. Szczegółowy wykaz rejsów przedstawiono w rozdziale 4.1.4.

Pierwszy pobór, odbył się w siatce punktów o większym zagęszczeniu (1 próba na 1 km<sup>2</sup>) ze względu na jednoczesny pobór osadów do analiz właściwości fizycznych. Drugi pobór osadów odbył się w zagęszczeniu do 1 próby na 3 km<sup>2</sup>. Niewielkie zagęszczenie siatki pomiarowej nastąpiło w południowo-zachodnim rejonie obszaru oraz w rejonie posadowienia wraku, gdzie spodziewano się podwyższonej zawartości substancji biogenicznych. W rejonie północno - zachodnim nie wyznaczono w drugim poborze stacji pomiarowych ze względu na trudności w pobieraniu próbek osadów w I poborze.

W próbkach pobranych w czasie pierwszego okresu pomiarowego wykonano następujące analizy fizyczno-chemiczne: wilgotność, straty przy prażeniu, substancje biogeniczne (azot ogólny i fosfor ogólny), całkowitą zawartość oraz labilną formę metali (Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, As, Hg), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oraz polichlorowane bifenyle (PCB).

Dodatkowo w wybranych próbkach osadu wykonano badania zawartości oleju mineralnego (36 próbek), tributyllocyny (31 próbki) oraz aktywność promieniotwórczą <sup>137</sup>Cs (22 próbki).

Podczas typowania próbek osadów dennych pobranych z obszaru MFW BŚ III do analizy zawartości węglowodorów ropopochodnych (olejów mineralnych) kierowano się równomiernością rozkładu punktów do analizy na całym obszarze MFW BŚ III, jak i wysokością stężenia WWA w typowanych próbkach. Obie grupy związków wchodzi w skład ropy naftowej i często występują w próbkach środowiskowych równolegle.

W przypadku analizy aktywności promieniotwórczej <sup>137</sup>Cs oraz TBT czynnikiem decydującym o wyborze próbki do badań był rodzaj osadu. Do badań wytypowano próbki o zwiększonym udziale materii organicznej.

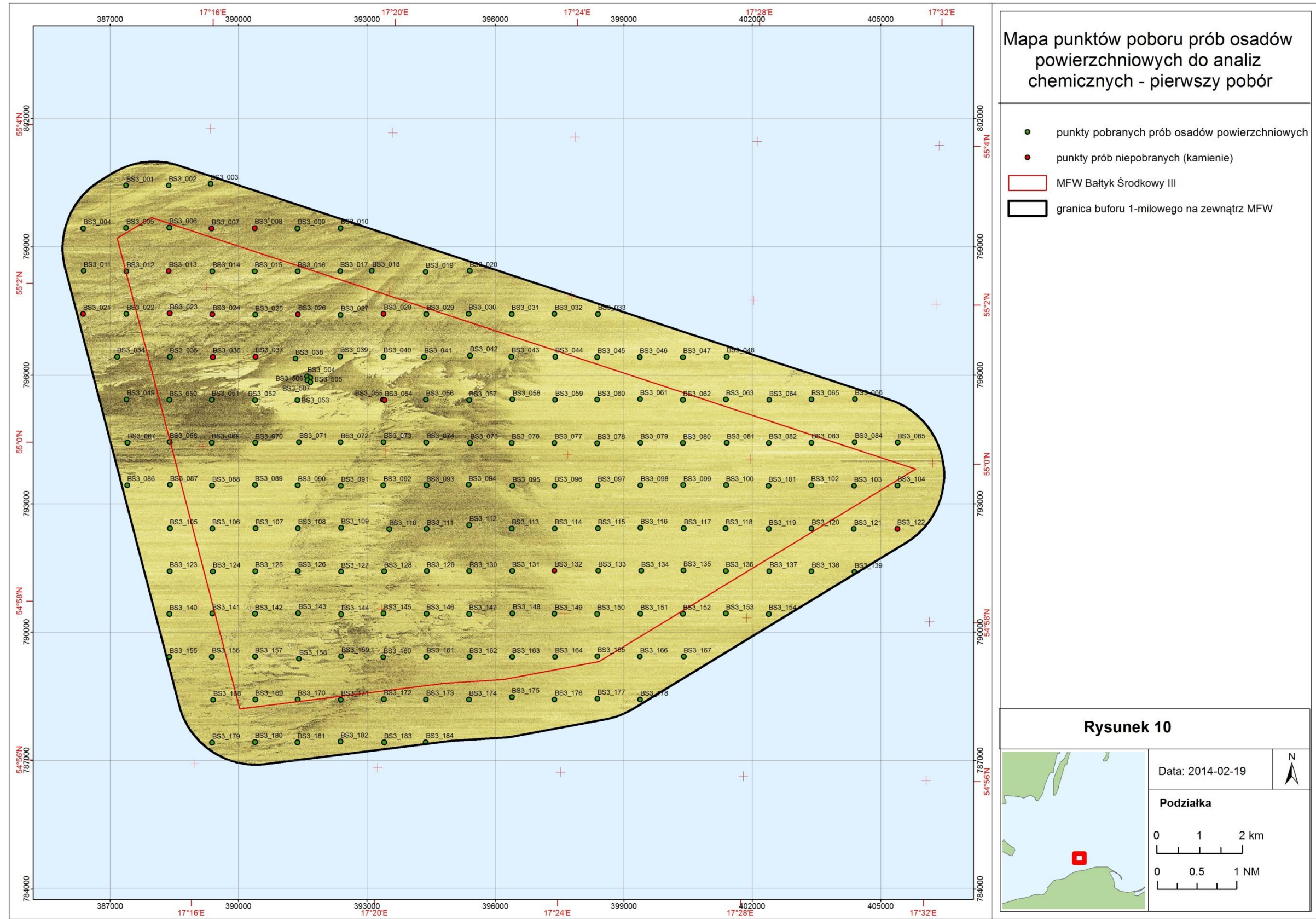
W 60 próbkach osadów dennych pobranych w listopadzie, wykonano analizę zawartości substancji biogenicznych (azot ogólny, fosfor ogólny). Szczegółowy zakres przeprowadzonych badań w poszczególnych próbkach przedstawiono w Załączniku 5 do raportu Końcowego z wynikami.

Łącznie na obszarze MFW BŚ III podczas pierwszego poboru pobrano 176 ze 188 prób. Z dodatkowo wyznaczonych 20 prób osadów powierzchniowych, do analiz chemicznych przekazano próby zlokalizowane w pobliżu wraku (są to próby: BS3\_504 – BS3\_507). Ze względu na kamieniste dno nie pobrano próbek z 14 zaplanowanych stacji pomiarowych: BS3\_007, BS3\_008, BS3\_013, BS3\_021, BS3\_022, BS3\_023, BS3\_024, BS3\_026, BS3\_028, BS3\_036, BS3\_037, BS3\_054, BS3\_122, BS3\_132.

Stacje te zostały zaznaczone kolorem czerwonym na rysunku (Rysunek 10). Podczas drugiego poboru, pobrano 60 prób (wszystkie, które były zaplanowane w tym poborze) (Rysunek 11).

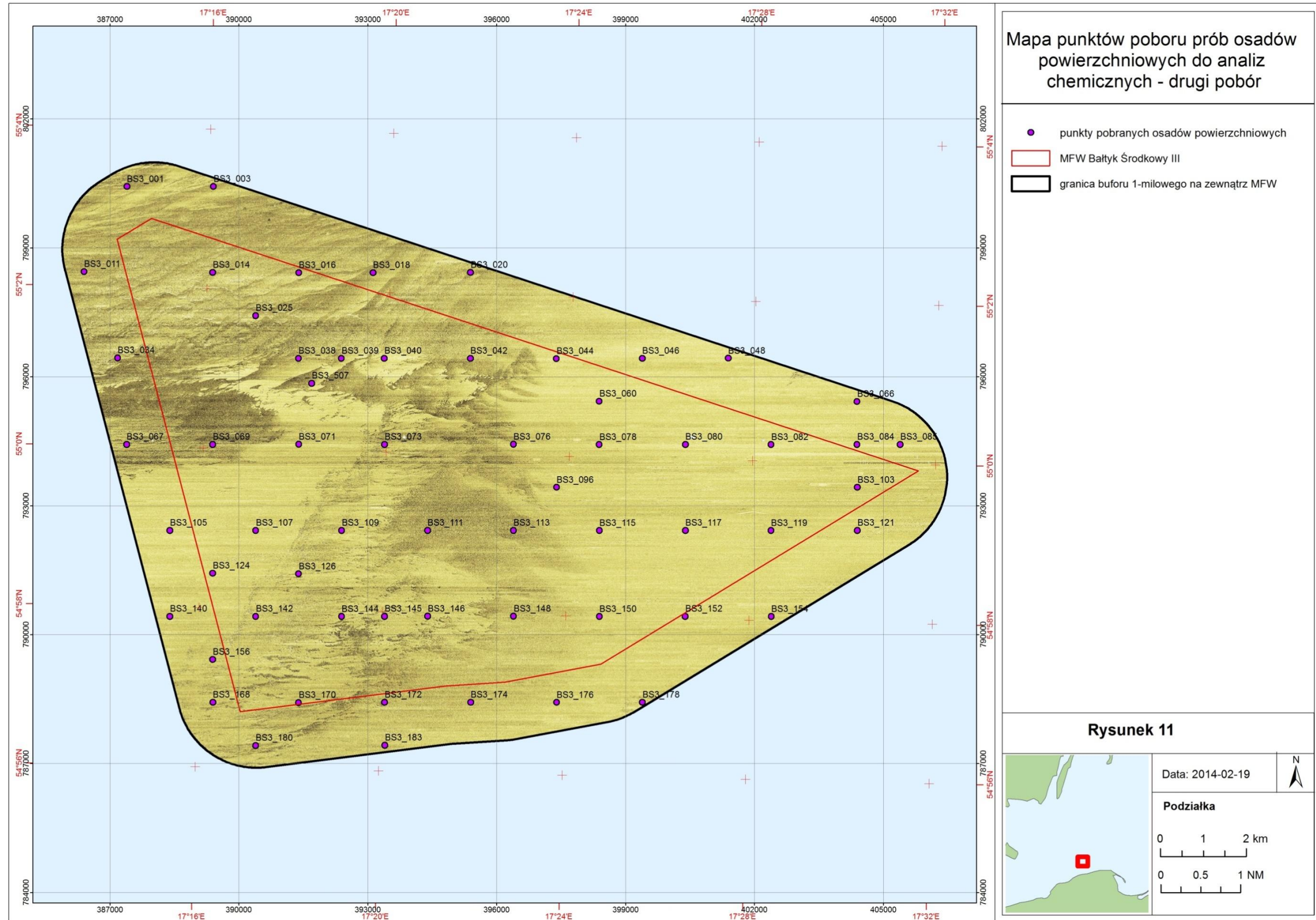
Współrzędne pobranych prób zestawiono w Załączniku 2 (pierwszy pobór) oraz Załączniku 3 (drugi pobór) do Raportu Końcowego z wynikami.





Rysunek 10. Punkty poboru prób osadów powierzchniowych do analiz chemicznych – pierwszy pobór





Rysunek 11. Punkty poboru prób osadów powierzchniowych do analiz chemicznych – drugi pobór



## 4.2 Metodyka opracowywania danych

### 4.2.1 Analiza właściwości fizycznych

Procedura fizycznej analizy próbek osadów przebiegła wg poniższego schematu:

- analiza reakcji z roztworem kwasu solnego (HCl),
- analiza sitowa opisana szczegółowo,
- analiza laserowa opisana szczegółowo.

#### Reakcja z roztworem HCl

Analiza reakcji z kwasem solnym miała na celu określenie stopnia wapnistości pobranego osadu. Stopień wapnistości określa się poprzez skropienie próby osadu 20% roztworem HCl. Podział na klasy wapnistości określany jest wg poniższego schematu (Tabela 4):

**Tabela 4. Klasy wapnistości osadu wg normy PN-88/B-04481 (Grunty budowlane. Badania próbek gruntu)**

Klasa	Przybliżona zawartość (%) CaCO <sub>3</sub>	Opis
IV – silnie wapnisty	> 5 %	Reakcja przebiega długo i intensywnie
III - wapnisty	3 – 5 %	Reakcja przebiega intensywnie lecz krótko
II – słabo wapnisty	1 – 3 %	Reakcja przebiega słabo i krótko
I - bezwapnisty	< 1 %	Ślady lub brak wydzielania gazu

Oznaczenie klasy zawartości węglanu wapnia wg normy PN-88/B-04481 jest powszechnie stosowana metodą makroskopową do określenia rodzaju osadów.

#### Analiza sitowa

Analiza sitowa polega na określeniu składu granulometrycznego poprzez rozdzielanie poszczególnych frakcji w wyniku rozsiewania próby na znormalizowanych sitach. Za pomocą tej analizy określono skład granulometryczny gruntów sypkich (kamienistych, gruboziarnistych, drobnoziarnistych niespoistych z wyjątkiem piasku pylastego) i określono ich nazwę.

Analiza przeprowadzona została zgodnie z normą PN-88/B-04481 (Grunty budowlane. Badania próbek gruntu). Analiza wg podanej normy stosowana jest jako badanie podstawowe w przypadku wszystkich gruntów niespoistych. Poniżej opisano zasadę postępowania z próbą osadu.

Przed przystąpieniem do analizy próby zostały wysuszone w temperaturze ok. 110 °C, w czasie 24 godzin. Do wykonania właściwego badania odważono ok. 200 g osadu dla każdej próby, i wytrząsano przez czas ok. 10 min. Zestaw do analizy składa się z kolumny kalibrowanych sit firmy *Fritsch* o następujących wymiarach oczek: **8,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,125; 0,063 mm** (Rysunek 12).



**Rysunek 12. Zestaw sit firmy Fritsch**

Zgodnie z założeniami normy PN-88/B-04481 przy analizie składu granulometrycznego osadu przyjęto zasadę, że jeśli pozostałość na ostatnim sicie (na dnie) wyniesie poniżej 5% wykonuje się tylko analizę sitową. Jeśli ilość osadu przekroczy tę wartość, dodatkowo wykonana zostanie analiza laserowa.

### **Wskaźniki granulometryczne**

W badaniach litologicznych zwykle definiuje się podstawowe parametry statystyczne, pozwalające na określenie najważniejszych cech rozkładu uziarnienia danej próbki. Są to:

- **Przeciętna wielkość ziaren (średnia średnica)** - informuje o przeciętnej (średniej arytmetycznej) średnicy ziaren w danym rozkładzie. Niekiedy jest określana również *mediana*, czyli średnica ziaren, która wraz z większymi ziarnami stanowi 50% masy osadu, lub *wartość modalna*, charakteryzująca średnicę ziaren występującą w największej częstotliwości w rozkładzie jednomodalnym.
- **Odchylenie standardowe (rozproszczenie, wysortowanie, dyspersja)** -charakteryzujące rozrzut składników w danym rozkładzie uziarnienia. Informuje, czy osad pod względem wielkości ziaren jest silnie czy słabo skoncentrowany względem wartości średniej.
- **Skośność (asymetria)**- wskazuje, czy rozkład uziarnienia ma charakter symetryczny względem wartości modalnej, czy też ramiona krzywej gęstości mają różne nachylenie w stronę średnic grubych i drobniejszych.
- **Spłaszczenie (eksces, kurtoza)** - objaśnia w jakim stopniu centralna część rozkładu uziarnienia odbiega od rozkładu normalnego, czy analizowany rozkład jest bardziej spłaszczony czy też bardziej wysmukły od rozkładu normalnego.

Wskaźniki obliczone i zinterpretowane zostały wg metody Folk'a – Ward'a z wykorzystaniem programu Gradistat 5.11 (wersja zmieniona). Obliczenia wykonano według poniższych wzorów:

Średnia średnica ziarna:

\_\_\_\_\_

Gdzie: \_\_\_\_\_,  $d$  – średnica ziarna wyrażona w milimetrach

Odchylenie standardowe:

\_\_\_\_\_

Skośność:

\_\_\_\_\_

Spłaszczenie:

\_\_\_\_\_

**Wyniki opisano według poniższych podziałów (Folk – Ward)(Tabela 5-Tabela 8) :**

**Tabela 5. Podział wysortowania**

bardzo dobre	<0,35
dobre	0,35 – 0,50
umiarkowanie dobre	0,50 – 0,70
umiarkowane	0,70 – 1,00
słabe	1,00 – 2,00
bardzo słabe	2,00 – 4,00
skrajnie słabe	>4,00

**Tabela 6. Podział skośności**

bardzo skośny ujemnie	+0,3 – +1,0
skośny ujemnie	+0,1 – +0,3
w przybliżeniu symetryczny	+0,1 – -0,1
skośny dodatnio	-0,1 – -0,3
bardzo skośny dodatnio	-0,3 – -1,0

**Tabela 7. Podział rozkładu kurtozy**

bardzo platykurtyczny	<0,67
platykurtyczny	0,67 – 0,90

mezokurtyczny	0,90 – 1,11
leptokurtyczny	1,11 – 1,50
bardzo leptokurtyczny	1,50 – 3,00
skrajnie leptokurtyczny	>3,00

**Tabela 8. Skala wielkości ziaren**

<b>Określenie opisowe</b>	<b>Rozmiar ziaren (<math>\phi</math>)</b>
bardzo gruboziarnisty żwir	< -5
gruboziarnisty żwir	-5 – -4
średnioziarnisty żwir	-4 – -3
drobnoziarnisty żwir	-3 – -2
bardzo drobnoziarnisty żwir	-2 – -1
bardzo gruboziarnisty piasek	-1 – 0
gruboziarnisty piasek	0 – 1
średnioziarnisty piasek	1 – 2
drobnoziarnisty piasek	2 – 3
bardzo drobnoziarnisty piasek	3 – 4
bardzo gruboziarnisty mułek	4 – 5
gruboziarnisty mułek	5 – 6
średnioziarnisty mułek	6 – 7
drobnoziarnisty mułek	7 – 8
bardzo drobnoziarnisty mułek	8 – 9
ił	>9

### **Analiza laserowa**

Analiza laserowa, inaczej spektrofotometryczna, wykonywana jest dla próbek, których pozostałość na dnie podczas analizy sitowej wynosiła więcej niż 5%. Zasada analizy polega na dyfrakcji strumienia lasera na cząstkach badanego osadu proporcjonalnie do ich wielkości. W zależności od wielkości cząstek załamują one pod różnymi kątami światło lasera – małe dają dużą wartość kąta załamania, która maleje wraz z rosnącym rozmiarem cząstek. Natężenie strumienia lasera jest natomiast proporcjonalne do ilości poszczególnych cząstek. Na podstawie tych parametrów urządzenie pomiarowe oblicza automatycznie rozkład wielkości ziaren danej próbki osadu.

Do analizy laserowej wykorzystano analizator *Analysette 22* firmy *Fritsch* (Rysunek 13).



Rysunek 13. Analizator laserowy *Analysette 22* firmy *Fritsch*

#### 4.2.2 Analiza właściwości chemicznych

Wszystkie pobrane próbki po przywiezieniu do Laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku i zarejestrowaniu zostały zamrożone a następnie zliofilizowane. Po odrzuceniu frakcji powyżej 2,0 mm (w celu wyeliminowania materiałów nie będących składnikami osadów tj. kamieni, muszli itp.), próbki utarto w młynku agatowym i zhomogenizowano. Tak przygotowane próbki analityczne poddano procesowi mineralizacji w kwasach oraz ekstrakcji analitów w rozpuszczalnikach organicznych oraz rozpoczęto zaplanowane analizy chemiczne.

Wszystkie badania fizyczno-chemiczne zostały wykonane w akredytowanym Laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku (ZOŚ IM), które posiada certyfikat Polskiego Centrum Akredytacji (PCA) Nr AB 646. Poprawność wykonanych analiz sprawdzono analizując równoległe z badanymi próbkami certyfikowane materiały odniesienia (między innymi: PACS-2 (kanadyjski portowy osad denny –National Research Council Canada), LGC6188 (River Sediment), materiał odniesienia SEDIMNT-31 (holenderski portowy osad denny). Odzysk dla poszczególnych analitów w tych materiałach wynosił od 82 % do 106 %. Ponadto Laboratorium ZOŚ IM stosuje procedury zapewnienia jakości oraz bierze systematyczny udział w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych uzyskując zadawalające wyniki (z-score <2 - np. porównanie SETOC organizowane raz na kwartał przez WEPAL (Wageningen University Environmental Science) w Holandii).

Na rysunkach (Rysunek 14 - Rysunek 19) przedstawiono najważniejszą aparaturę analityczną wykorzystywaną do przeprowadzonych badań chemicznych osadów.



Rysunek 14. Chromatograf gazowy 6890N firmy Agilent Technologies z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), detektorem wychwytu elektron (ECD) i przystawką PT (Purge and Trap), do oznaczeń substancji organicznych



Rysunek 15. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas (GC-MS) firmy Hewlett Packard do oznaczeń substancji organicznych



Rysunek 16. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas (GC-MS - pułapka jonowa) 7890A/220lon Trap/HSP 7697A firmy Agilent Technologies - do oznaczeń substancji organicznych

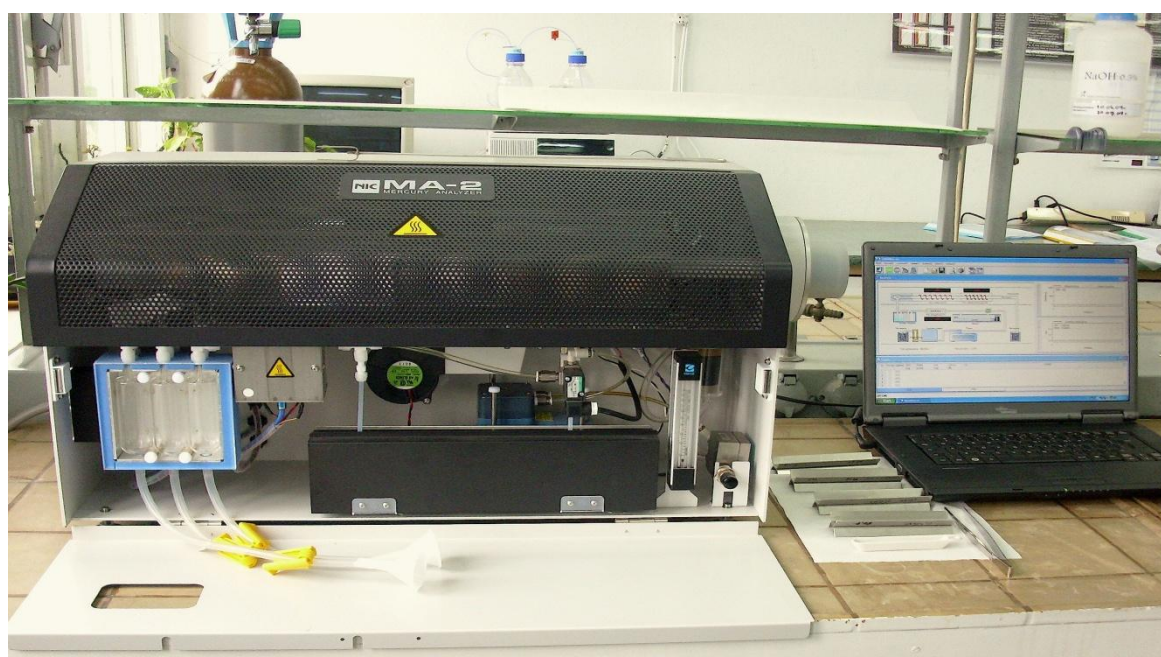


Rysunek 17. Mineralizator mikrofalowy Multiwave 3000 firmy Anton Paar – do mineralizacji mikrofalowej osadów w stężonych kwasach





**Rysunek 18. Spektrometr emisyjny z plazmą wzbudzoną indukcyjnie OPTIMA 2000DV firmy PRERKIN-ELMER (oznaczanie metali)**



**Rysunek 19. Analizator rtęci MA-2 firmy Nippon Instruments Corporation**

Poszczególne oznaczenia w pobranych próbkach osadów dennych wykonano według następujących metodyk:

#### **Straty przy prażeniu**

Okolo 10 gramów suchego osadu (frakcja  $<2,00$  mm) umieszczono w wyprażonych uprzednio do stałej masy tygielkach porcelanowych i zważono na wadze analitycznej z dokładnością do 0,00001 g.



Tak przygotowane osady prażono w piecu muflowym w temperaturze 550°C do stałej masy. Straty prażenia oznaczano metodą wagową wg normy PN -EN 12879:2004. Badanie to pozwoli na oszacowanie substancji organicznych zawartych w osadzie.

### **Azot ogólny**

Metoda oznaczania azotu ogólnego oparta jest na mineralizacji wg Kjeldahla z dodatkiem dwutlenku tytanu jako katalizatora. Odważkę suchego osadu mineralizowano z dodatkiem kwasów salicylowego i siarkowego oraz pięciowodnego tiosiarczanu sodu. Po wystudzeniu próbek były one poddawane mineralizacji z parą wodną. Oznaczenie końcowe wykonywano w destylacie metodą miareczkową wg normy PN-ISO 11261:2002. Dolna granica oznaczalności – 50 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.

### **Fosfor ogólny**

Fosfor ogólny oznaczano metodą spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-OES, po mineralizacji w wodzie królewskiej. Próbkę osadu mineralizowano w wodzie królewskiej przy użyciu mineralizatora mikrofalowego ANTON PAAR. Analizy końcowe wykonywano w przesączu metodą ICP-OES na spektrometrze OPTMA 2000 DV firmy PERKIN-ELMER według procedury badawczej PB-10 (wydanie 4 z dnia 28.03.2011 r.). Dolna granica oznaczalności - 25 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.

### **Metale (Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, As, Hg)**

W badanym materiale oznaczono labilną formę metali (część metali podatną na przejście w warunkach naturalnych do toni wodnej) oraz ich całkowitą zawartość. Labilną formę metali przeprowadzano do roztworu w czasie mineralizacji w kwasie solnym (1+4) na zimno – metoda Luoma (Luoam i Bryan, 1981). W równoległych próbkach przeprowadzono również mineralizację w wodzie królewskiej przy użyciu mineralizatora mikrofalowego ANTON PAAR uzyskując stężenie zbliżone do całkowitej zawartości. Końcowe oznaczenie metali (z wyjątkiem Hg) przeprowadzono metodą ICP-OES na spektrometrze OPTMA 2000 DV firmy PERKIN-ELMER wg. Procedury Badawczej PB-10, wyd. 4 z dn. 28.03.2011 r. opracowanej w Zakładzie Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku (ZOŚ IM).

Rtęć oznaczano metodą absorpcji atomowej z amalgamacją par rtęci na analizatorze rtęci MA-2 firmy NIPON, według procedury badawczej PB-21, (wydanie 2 z dnia 14.06.2010 r.). Próbki osadu, po umieszczeniu w specjalnych łódeczkach, były poddawane rozkładowi termicznemu w piecu ceramicznym. Pary rtęci po oczyszczeniu, były zatrzymywane na katalizatorze złotym (amalgamacja), skąd po desorpcji termicznej były oznaczane metodą absorpcji atomowej.

Dolna granica oznaczalności dla poszczególnych metali jest następująca: Pb- 0,25 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.; Cu- 0,25 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.; Zn – 0,25 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.; Ni- 0,25 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.; Cd – 0,05 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.; Cr – 0,25 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.; As – 1,25 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.; Hg – 0,01 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.;

### **Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)**

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oznaczano metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) wg. procedury badawczej PB-9 (wydanie 2 z dnia 10.05.2007 r.). Ekstrakcję analitów z próbek osadów przeprowadzono przy zastosowaniu dichlorometanu poprzez wytrząsanie mechaniczne. Ekstrakt oczyszczano przy pomocy kolumnienek SPE wypełnionych żelazem krzemionkowym (usunięcie składników polarnych). Oczyszczony ekstrakt wzbogacono poprzez odparowanie do 1 cm<sup>3</sup>. Oznaczenie końcowe wykonywano na chromatografii gazowej z detektorem masowym. Dolna granica oznaczalności - 0,001 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.

### **Polichlorowane bifenyly (PCB)**

Polichlorowane bifenyly (PCB) oznaczano metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) zgodnie z procedurą badawczą PB-09 (wydanie 2 z dnia 10.05.2007 r.) w ekstraktach heksanowych uzyskanych po ekstrakcji analitów z próbek osadów dichlorometanem i następnie wymianie rozpuszczalnika. W celu oczyszczenia ekstraktu ze związków polarnych, ekstrakt poddawano oczyszczaniu a następnie frakcjonowaniu na kolumnkach SPE z żelom krzemionkowym. W celu oddzielenia frakcji PCB od WWA, zastosowano frakcjonowanie ekstraktu na specjalnie przygotowanych kolumnkach z żelom krzemionkowym. Frakcję PCB zbierano z ekstraktu pentanowego, otrzymanego po zmianie rozpuszczalnika w pierwszych 4 cm<sup>3</sup> eluatu. Pentanową frakcję PCB odparowywano do sucha. Suchą pozostałość rozpuszczano w heksanie i analizowano przy zastosowaniu chromatografu gazowego z detektorem masowym. Dolna granica oznaczalności - 0,0001 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.

### **Oleje mineralne**

Oleje mineralne (węglowodory ropopochodne) oznaczano metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID) wg normy PN-EN ISO 16703:2011. Ekstrakcję olejów z próbek osadów przeprowadzano w łaźni ultradźwiękowej przy zastosowaniu n-heksanu. Warstwa organiczna była wydzielana i poddawana oczyszczeniu (składniki polarne usuwane na florisilu). Oczyszczony ekstrakt był analizowany na chromatografie gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Dolna granica oznaczalności – 1,0 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.

### **Radionuklidy (137Cs)**

Stężenie promieniotwórcze <sup>137</sup>Cs w próbach osadów dennych oznaczano metodą spektrometrii gamma. W skład zestawu pomiarowego wchodzi detektor półprzewodnikowy HPGe o wydajności 40% i zdolności rozdzielczej 1.9 keV przy energii 1332 keV wraz z analizatorem. Analizę widm rejestrowanych w 8000 kanałów prowadzono z zastosowaniem oprogramowania Genie – 2000. Do kalibracji zastosowano wzorce mix gamma w geometrii naczyń cylindrycznego stosowanego w pomiarach przygotowane przez Ośrodek Produkcji i Dystrybucji Izotopów w Świerku BW/Z-62/53/12 (2012 rok).

Limit wykrywalności powiązany jest z dolną granicą oznaczalności skomplikowanym algorytmem, ale można przyjąć, że wynosi on 1/3 wartości MDA (*ang. minimum detectable activity*) - tj. 0,23-0,40 Bq kg<sup>-1</sup>.

### **Tributylocyna (TBT)**

Oznaczenie zawartości tributylocyny (TBT) w próbkach osadów wykonano z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych (RP-HPLC) w połączeniu z tandemową spektrometrią mas (MS/MS).

Odważki próbek o masach około 0,5 g umieszczono we fiolkach do których dodano następnie po 4 ml ekstrahenta (etanol-kwas octowy 1:1) i 40 µl roztworu wzorca wewnętrznego (chlorek tripropylocyny, 10 µg/ml). Fiolki umieszczono w łaźni ultradźwiękowej i poddano działaniu ultradźwięków. Po zakończeniu ekstrakcji zawartość fiolek odwirowano a klarowny ekstrakt znad osadu przeniesiono do czystych probówek. Ekstrakt rozcieńczono wodą destylowaną w stosunku 1:1 a następnie ponownie odwirowano. Po zebraniu klarownej cieczy znad osadu przefiltrowano ją przez filtr membranowy. Tak przygotowany ekstrakt poddano analizie chromatograficznej.

Zakres liniowości metody obejmuje obszar od 0,01÷6,5 mg TBT<sup>+</sup>/kg. Oszacowana, na podstawie dodatku roztworów wzorcowych do ekstraktu, granica oznaczalności metody (LOQ) wynosi 0,01 mg TBT<sup>+</sup>/kg, podczas gdy granica wykrywalności (LOD) to 0,003 mg TBT<sup>+</sup>/kg.

Wszystkie wyniki badań chemicznych podano po przeliczeniu na suchą masę osadu.

Do celów poglądowych porównano otrzymane wyniki metali (forma labilna), WWA i PCB z wartościami granicznymi określonymi w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. *w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony* (Dz. U. z 2002 r., Nr 55, poz. 498). Rozporządzenie to obowiązywało w Polsce do 23.01.2013r. Jednak w związku ze zmianą podstawy prawnej tego rozporządzenia (Ustawa o odpadach Dz. U. z 2013 r., Nr 0, poz. 21) zostało ono uchylone i nie wprowadzono rozporządzenia zastępującego. W związku z brakiem ustawowych wartości, który pozwoliłby jednoznacznie ocenić osad denny po kątem jego czystości, pomimo uchylenia tego rozporządzenia, stosuje się je w dalszym ciągu jako wskazówki przy ocenie urobku czerpalnego (zalecenie Urzędu Morskiego w Gdyni oraz Regionalnej Dyrekcji Ochrony Środowiska, 2013).

Obecnie obowiązującym aktem prawnym, który reguluje sprawę oceny urobku czerpalnego jest Ustawa o odpadach z 14 grudnia 2012r. (Dz. U. 2013 r., poz. 21) oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13.05.2004 r. *w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne* (Dz. U. 2004 r., Nr 128 poz. 1347).

## 5. Wyniki

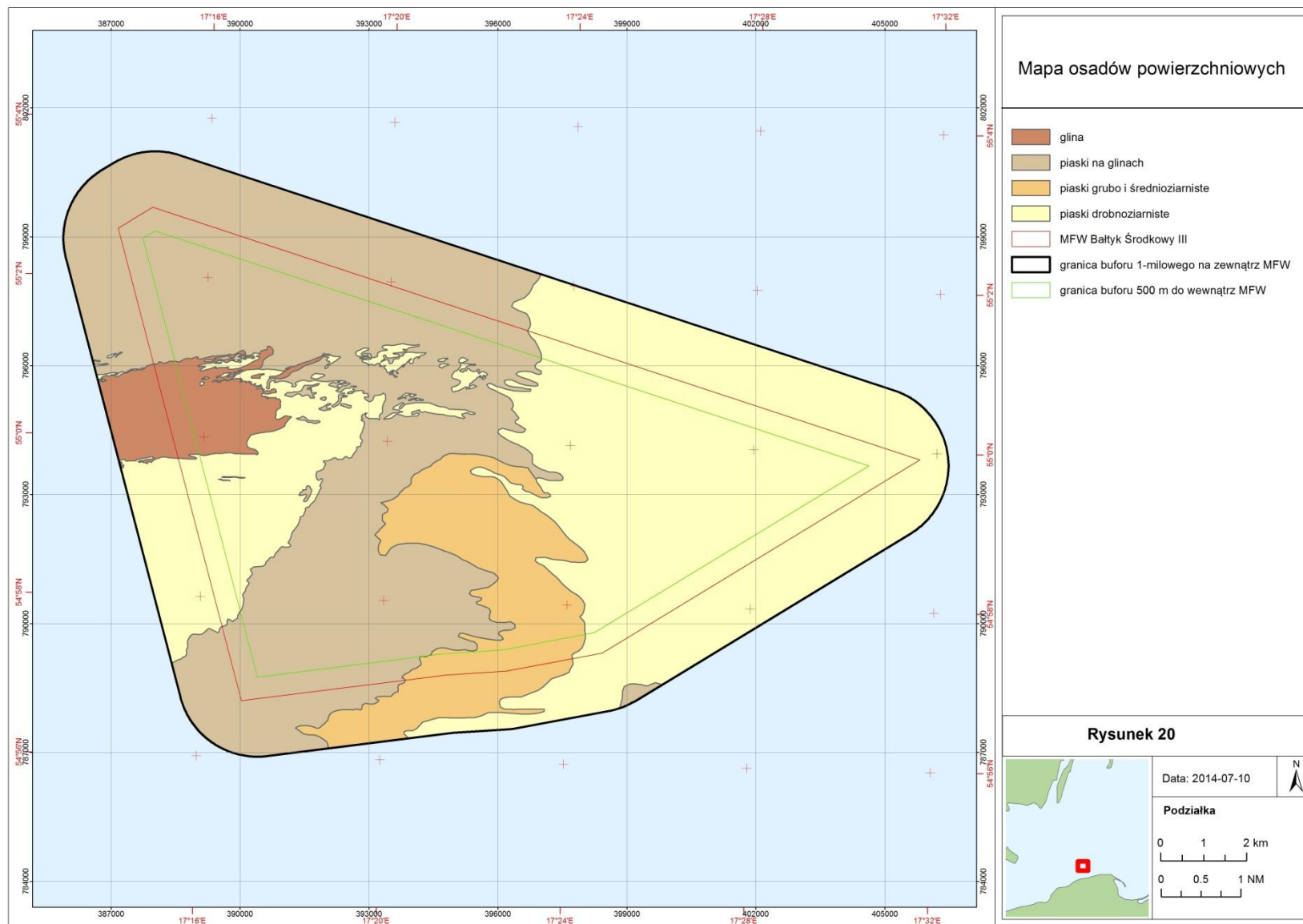
### 5.1. Analizy właściwości fizycznych osadów

Analiza właściwości fizycznych osadów wykazała występowanie w obszarze MFW BŚ III następujących rodzajów osadów na powierzchni dna: glina z pokrywą kamienistą, piaski na glinach, piaski gruboziarniste, piaski średnioziarniste, piaski drobnoziarniste.

Pole MFW BŚ III pokryte jest polodowcowymi osadami piaszczystymi. W części wschodniej oraz południowo-zachodniej występują piaski drobnoziarniste. Obszary występowania tych osadów rozdzielone są grzbietem o przebiegu NE-SW, na którego powierzchni występują piaski grubo- i bardzo gruboziarniste, a także średnioziarniste. Część północna i północno-wschodnia stanowi wychodnię glin zwałowych z cienką pokrywą piaszczystą. Występują tu głównie piaski gruboziarniste oraz średnioziarniste. Na powierzchni glin miejscami występują duże skupiska głazów i otoczków.

Szczegółowe rozmieszczenie poszczególnych rodzajów osadów przedstawia Rysunek 20.

Wyniki przeprowadzonych analiz właściwości fizycznych osadów w postaci kart prób zestawiono w Załączniku 4 do Raportu Końcowego z wynikami. Wyniki statystyczne analizy granulometryczne przedstawiono w Załączniku 7 do Raportu Końcowego.



Rysunek 20. Mapa osadów powierzchniowych obszaru MFW BŚ III

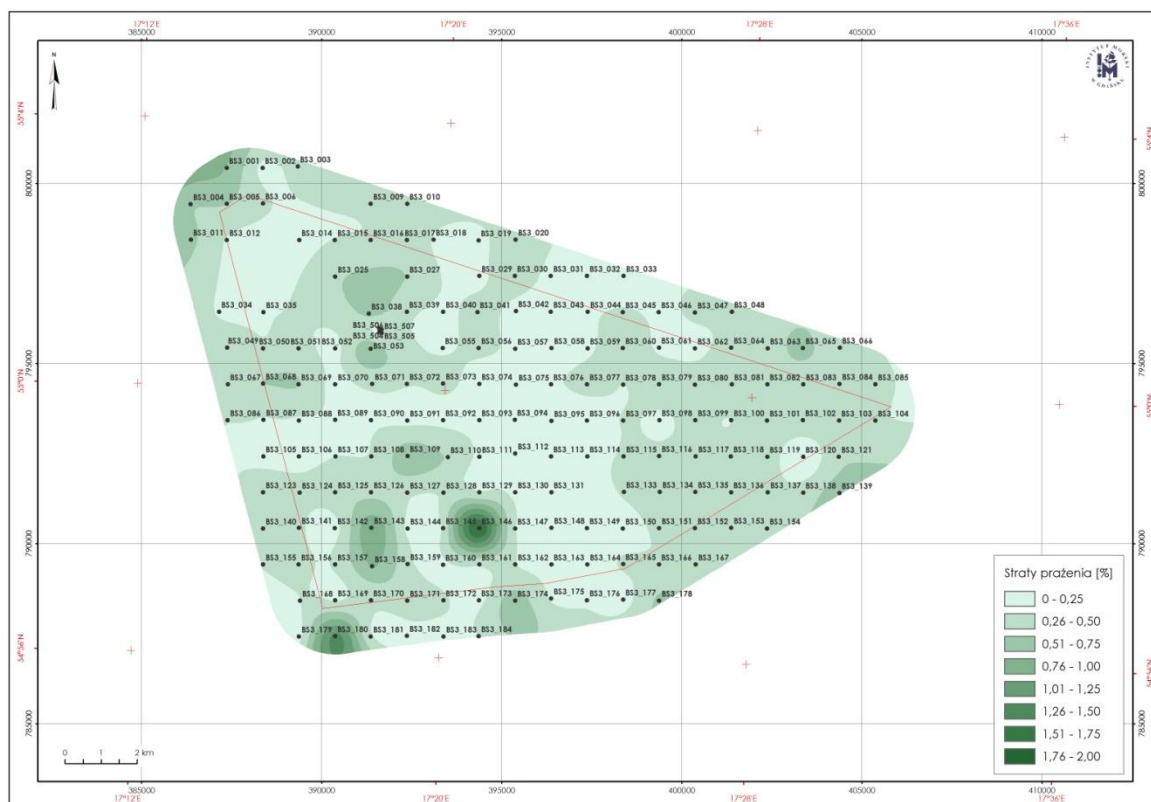
## 5.2. Analizy właściwości chemicznych osadów

### 5.2.1 Wilgotność i straty prażenia

Zawartość węgla i substancji biogenicznych w osadach morskich kształtowana jest przez kompleksowo oddziałujące czynniki biotyczne i abiotyczne. Organizmy bentosowe ograniczają akumulację materii organicznej w obrębie dna, przez co kształtują pionowe i poziome rozmieszczenie węgla i substancji biogenicznych w osadach.

W rejonie Morza Bałtyckiego, które jest morzem płytkim istotny wpływ na dynamikę wód naddennych, a przez to także na dynamikę osadów, ma sezonowo zmienne falowanie wiatrowe oraz batymetria (Jönsson i in., 2005). Odzwierciedleniem różnic w częstotliwości i intensywności mieszania wody nad dnem są także różnice w uziarnieniu osadów, różnice w ich wilgotności i zawartości materii organicznej wyrażonej stratami przy prażeniu (LOI), a także różnice w zawartości węgla i substancji biogenicznych. Wilgotność osadów nie przekraczająca 50% oraz straty przy prażeniu (LOI) poniżej 4% są charakterystyczne dla strefy dna erozyjnego, gdzie ciągła aktywność fizyczna wód wywołuje resuspensję osadów (Uścińowicz, 2011).

Analizowane powierzchniowe osady denne z obszaru MFW BŚIII pobrane zarówno w czerwcu/lipcu jak i w listopadzie należały do osadów nieorganicznych o zawartości materii organicznej wyrażonej stratami przy prażeniu (LOI) <10%. W badanych próbkach osadów zawartość LOI o osadach pobranych w czerwcu/lipcu wahała się od 0,04% w osadzie ze stacji BS3\_120 do 1,77% w osadzie ze stacji BS3\_146 (Rysunek 21) oraz od 0,12% w osadzie ze stacji BS3\_150 do 1,87% w osadzie ze stacji BS3\_126 w listopadzie, co oznacza, że badany obszar MFW BŚ III znajduje się w strefie dna erozyjnego.



Rysunek 21. Rozkład strat przy prażeniu w powierzchniowej warstwie osadu z obszaru MFW BS III (czerwiec/lipiec 2013)

Średnia wartość LOI wyniosła odpowiednio 0,33% w czerwcu/lipcu i 0,31% w listopadzie. Natomiast wilgotność analizowanych osadów pobranych w lipcu/czerwcu wahała się od 4,38% w osadzie ze stacji BS3\_158 do 27,0% w osadzie ze stacji BS3\_066. W próbkach pobranych w listopadzie wartość wilgotności wahała się od 12,3% w osadzie ze stacji BS3\_126 do 26,9% w osadzie ze stacji BS3\_109. Średnia wilgotność w badanych próbkach w czerwcu/lipcu wyniosła 17,7%, natomiast w listopadzie 18,2%.

## 5.2.2 Fosfor

Fosfor obecny w osadach dennych dzielony jest na fosfor labilny oraz refrakcyjny. Jest to podział umowny. Refrakcyjne formy to połączenia fosforu z wapniem, glinem, minerałami ilastymi oraz odporne na degradację formy organiczne. Fosfor refrakcyjny ulega depozycji w osadach i w ten sposób zostaje usunięty z toni wodnej. Jego stężenia w profilu od powierzchni w głąb osadu ulegają zwykle niewielkim zmianom.

Natomiast fosfor labilny to fosfor zawarty w świeżej materii organicznej, fosforany obecne w wodach interstycjalnych, połączenia fosforu z  $Fe^{3+}$  oraz fosforany luźno związane z różnymi elementami osadu poprzez adsorbpcję. Formy labilne łatwo powracają do obiegu w toni wodnej, głównie na skutek mineralizacji materii organicznej oraz rozpuszczania połączeń fosforu z  $Fe^{3+}$  w wyniku spadku wartości potencjału redoks. Stężenia labilnych form fosforu zwykle maleją w głąb osadu, co jest wynikiem jego usuwania z osadów do toni wodnej. Formy labilne fosforu głównie kształtują pionowy rozkład fosforu w osadach, ponieważ formy refrakcyjne mają najczęściej w przybliżeniu stałe stężenie (Uścińowicz, 2011). Rozkład form labilnych organicznych związków fosforu pochodzących

z sedymentacji fitoplanktonu jest głównym źródłem fosforu w osadach Bałtyku (Carman i Rahm, 1997; Hillel in., 2005; Ahlgren i in., 2006).

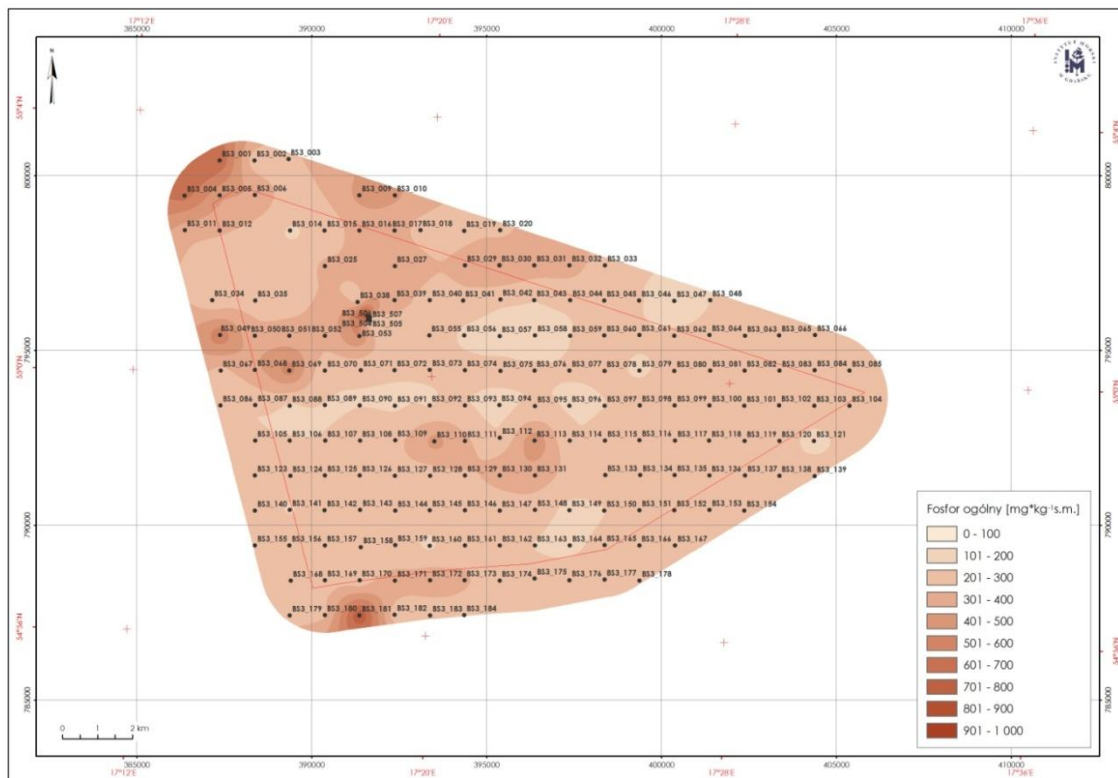
Fosforany w osadach dennych (podobnie jak w wodzie) ulegają adsorpcji na materii organicznej, humusach, wodorotlenkach żelaza, glinu, manganu, minerałach ilastych oraz węglanie wapnia. Bardzo ważnym procesem, w wyniku którego fosfor ulega akumulacji w osadach, jest formowanie minerałów autogenicznych. W środowisku morskim są to apatyty. Część fosforu apatytowego w środowisku morskim ma pochodzenie allochtoniczne i jest wnoszona głównie z zawieszoną rzeczną (Uścińowicz, 2011).

Osady dennie stanowią ważne ogniwo w obiegu fosforu w środowisku wodnym, a rozmieszczenie tego składnika zależy m.in. od dynamiki wód, głębokości zalegania osadów, uziarnienia osadu czy warunków tlenowych. Również eutrofizacja powoduje wzbogacenie powierzchniowej warstwy osadów mulistych Bałtyku w fosfor (Bolałek, 2011; Szczepańska, Uścińowicz, 1994). Zawartość fosforu w powierzchniowej warstwie osadów Bałtyku w rejonie ciągłej akumulacji osadów drobnodispersyjnych jest wyższa niż w rejonie ich transportu i erozji.

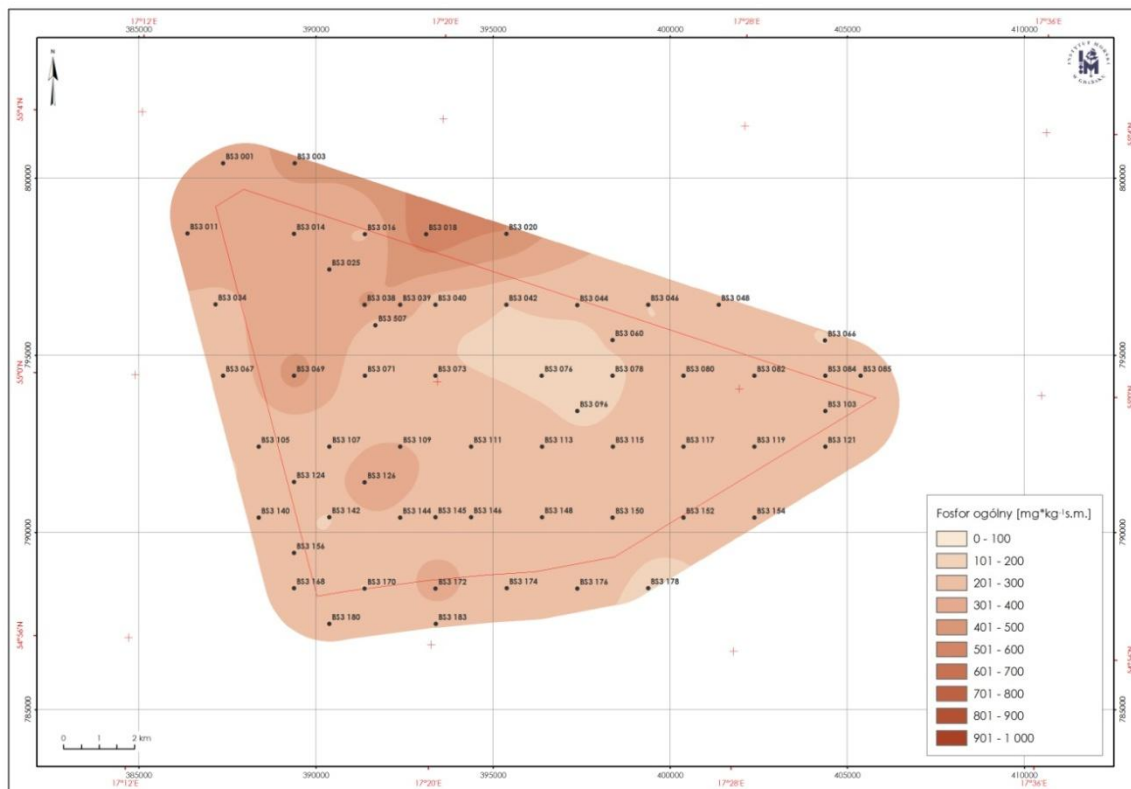
Zwykle stężenia fosforu w osadach Bałtyku nie przekraczają  $200 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. ( $6180 \text{ mg P kg}^{-1}$  s.m.) (Uścińowicz, 2011). Zawartość fosforu w powierzchniowej warstwie osadów z Basenu Gdańskiego wynosi średnio  $52 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. ( $1607 \text{ mg P kg}^{-1}$  s.m.) (Szczepańska, Uścińowicz, 1994). W Zatoce Puckiej w rejonie Półwyspu Helskiego średnia zawartość fosforu ogólnego w osadach wynosi  $107 \text{ mg P kg}^{-1}$  s.m. (Graca i in., 2004). W Bałtyku Właściwym stężenia wahają się od  $13,4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. do  $175 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. ( $414 - 5407 \text{ mg P kg}^{-1}$  s.m.) (Carman, Cedewrwall, 2001; Carman, Jonsson, 1991; Edlund, Carman, 2001). W rejonie dna akumulacyjnego jakim jest Głębia Gdańska zawartość fosforu w osadach wzrasta nawet do wartości  $957 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. ( $29\,571 \text{ mg P kg}^{-1}$  s.m.) (Łukawska-Matuszewska, Bolałek, 2008).

W rejonie przybrzeżnych piasków dominującą formą fosforu w Zatoce Gdańskiej jest fosfor apatytowy i związany organicznie. Formy te stanowią blisko 80% fosforu całkowitego.

Zawartość fosforu ogólnego stwierdzona w analizowanych osadach z obszaru MFW BŚIII w obu okresach pomiarowych nie przekroczyła wartości typowych dla osadów Morza Bałtyckiego (Rysunek 22 - Rysunek 23), co oznacza, że osady z badanego rejonu nie są szczególnie wzbogacone w fosfor ogólny.



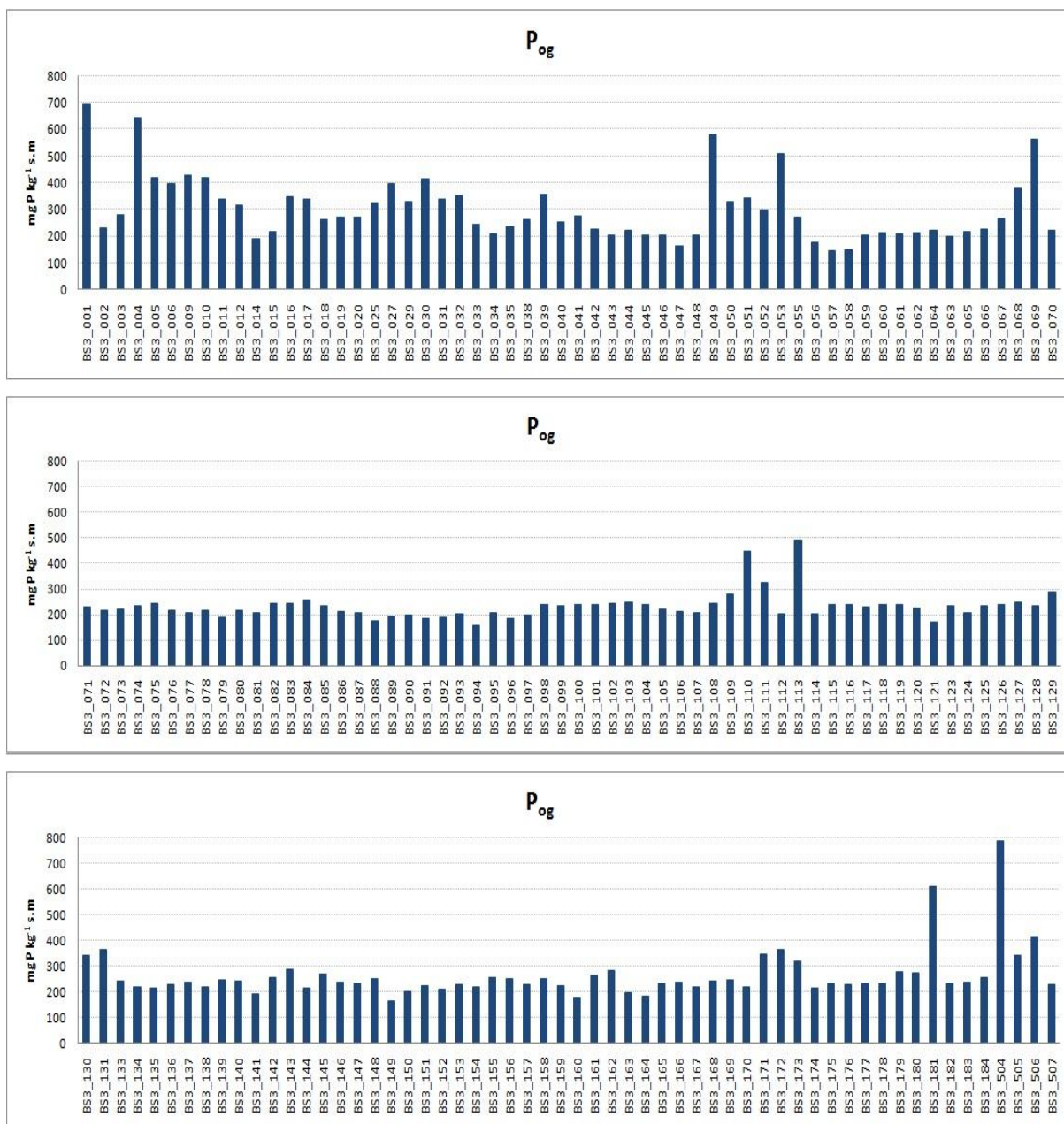
Rysunek 22. Rozkład stężenia fosforu ogólnego w powierzchniowej warstwie osadu z obszaru MFW BŚ III (czerwiec/lipiec 2013)



Rysunek 23. Rozkład stężenia fosforu ogólnego w powierzchniowej warstwie osadu z obszaru MFW BŚ III (listopad 2013)



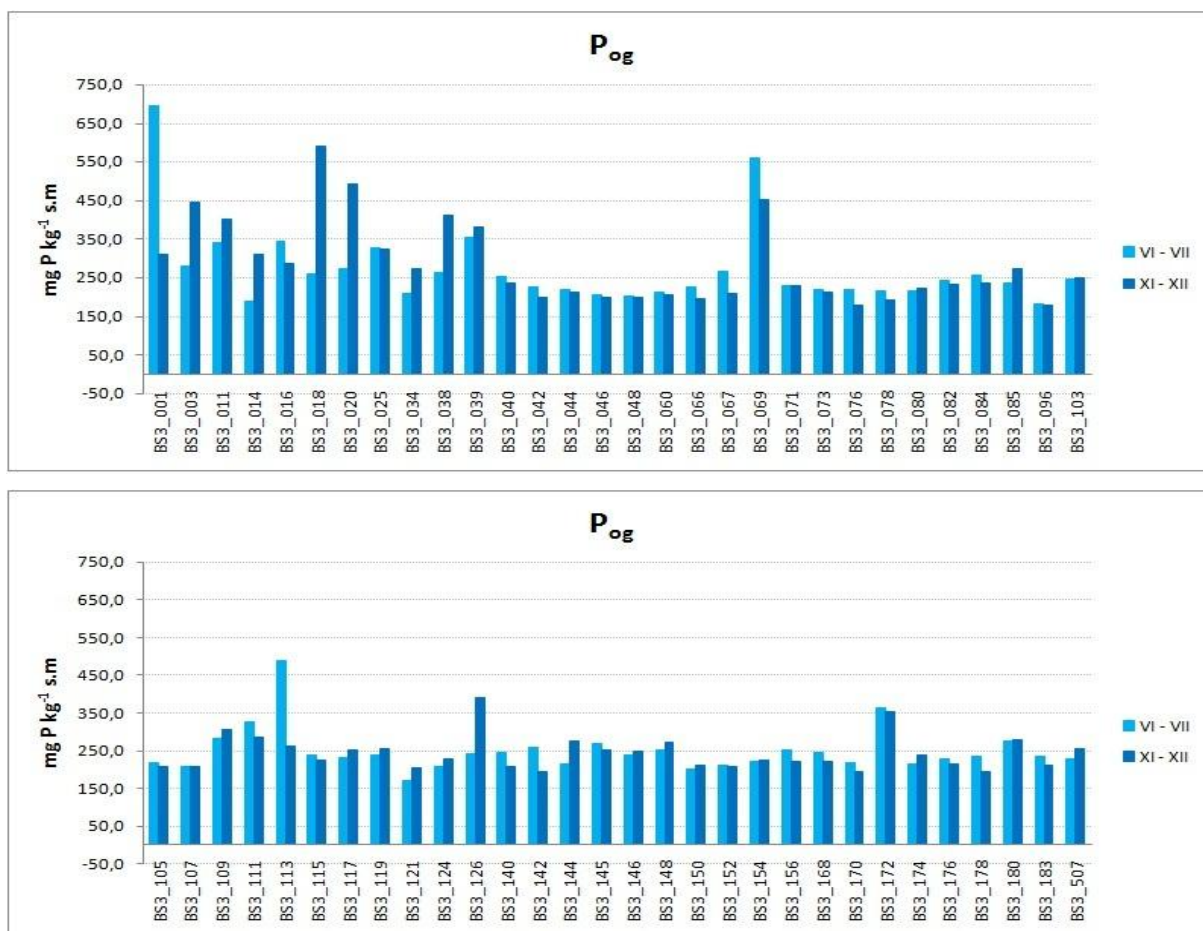
Średnie stężenie fosforu wyniosło odpowiednio 265 mg P kg<sup>-1</sup> s.m. w czerwcu/lipcu i 264mg P kg<sup>-1</sup> s.m. w listopadzie. Najmniejsze stężenie fosforu ogólnego (145 mg P kg<sup>-1</sup> s.m.) stwierdzono w osadach pobranych w czerwcu/lipcu w punkcie pomiarowym BS3\_057, a największe (784 mg P kg<sup>-1</sup> s.m.) w osadach ze stacji BS3\_504 (rys. 5.3.2.3 i 5.3.2.4). W próbkach pobranych w listopadzie najmniejsze stężenie fosforu ogólnego (177 mg P kg<sup>-1</sup> s.m.) stwierdzono w osadach w punkcie pomiarowym BS3\_096, a największe (591 mg P kg<sup>-1</sup> s.m.) w osadach ze stacji BS3\_018 (Rysunek 24).



Rysunek 24. Stężenie fosforu ogólnego z obszaru MFW BŚ III w czerwcu/lipcu 2013

Wyższe stężenia fosforu zaobserwowano w północno-zachodniej oraz południowo-zachodniej części obszaru BŚ III, gdzie stwierdzono obecność osadów gliniastych i piasków na glinach. W tego typu osadach następuje łatwiejsza kumulacja substancji biogenicznych. Również nieco wyższe stężenia

fosforu ogólnego stwierdzono w okolicach wraku<sup>1</sup>(stacje pomiarowe BS3\_504-BS3\_507) Jednakże nie są to wartości stężeń istotnie przekraczające poziom typowy dla osadów bałtyckich (Rysunek 25).



Rysunek 25. Porównanie rozkładu stężeń fosforu ogólnego w osadach dennych z obszaru MFW BS III pobranych w czerwcu/lipcu oraz listopadzie 2013

### 5.2.3 Azot

Głównym źródłem azotu w osadach jest materia organiczna. Azot w połączeniach organicznych stanowi zwykle dominującą formę tego pierwiastka w osadach dennych. Nieorganiczne formy azotu to tzw. azot wymienny i związany. Azot wymienny stanowi amoniak zaadsorbowany na powierzchni minerałów ilastych i/lub materii organicznej. Ta forma łatwo ulega wyparciu przez inne kationy. Azot związany to amoniak zaadsorbowany do wnętrza struktury krystalicznej minerałów ilastych, tylko w znikomym stopniu ulegający wymianie jonowej.

Podczas enzymatycznej dekompozycji materii organicznej w osadach zarówno w warunkach tlenowych jak i beztlenowych następuje produkcja amoniaku. Akumulacja amoniaku następuje w beztlenowych warstwach osadu. W osadach bogatych w materię organiczną ponad 2/3 amoniaku może występować w formie zaadsorbowanej (Morse, Morin, 2005).

<sup>1</sup> Na obszarze planowanej inwestycji odnaleziono wrak parowca. Szczegółowe informacje na temat obiektu znajdują się w: Badania archeologiczne na obszarze morskiej farmy wiatrowej „Bałtyk Środkowy III”, Raport końcowy z wynikami badań.

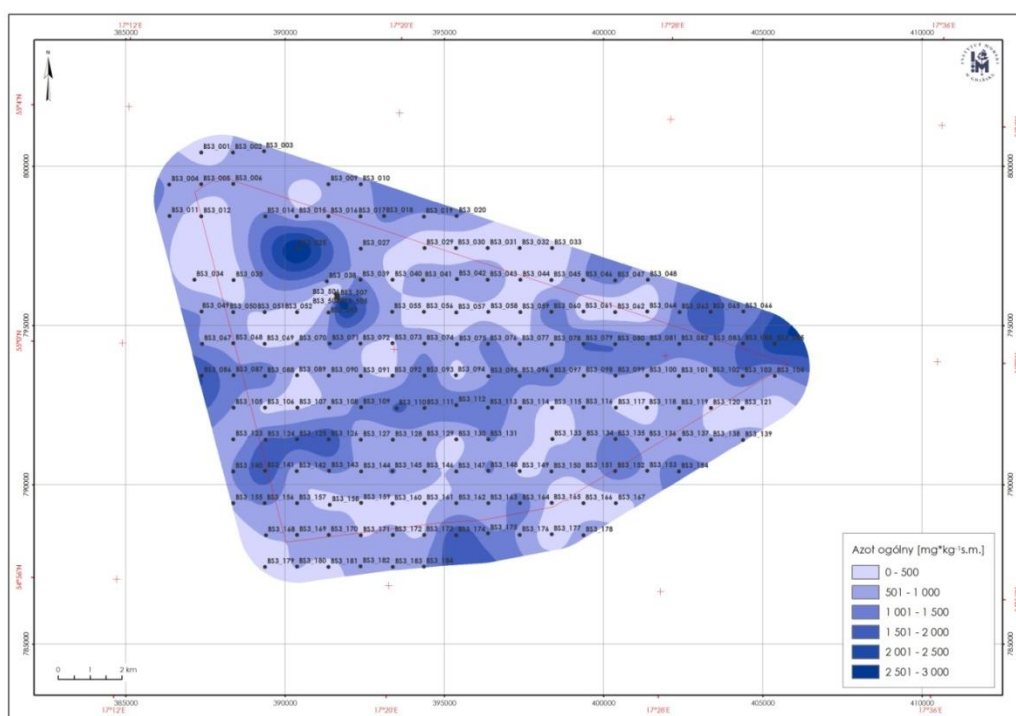
Pojemność sorpcyjna osadu w stosunku do amoniaku zależy m.in. od temperatury, zasolenia, zawartości materii organicznej, zawartości minerałów ilastych, składu granulometrycznego oraz potencjału oksydacyjno-redukcyjnego.

W osadach Morza Bałtyckiego azot występuje głównie w formie organicznej, a jego zmienność regionalna jest analogiczna do zmienności węgla (Carman, 2003). W Zatoce Puckiej w rejonie Półwyspu Helskiego średnia zawartość azotu ogólnego w osadach wynosi  $446 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. ( $6241 \text{ N mg kg}^{-1}$  s.m.) (Graca i in., 2004). Zawartość azotu w osadach Bałtyku Południowego waha się od  $7\text{-}186 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. ( $98\text{-}2604 \text{ mg N kg}^{-1}$  s.m.) w osadach piaszczystych,  $79\text{-}221 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. ( $1106\text{-}3094 \text{ mg N kg}^{-1}$  s.m.) w osadach piaszczysto ilastych,  $136\text{-}679 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. ( $1904\text{-}9506 \text{ mg N kg}^{-1}$  s.m.) w iłach i  $121\text{-}329 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. ( $1694\text{-}4606 \text{ mg N kg}^{-1}$  s.m.) w glinach (Pęcherzewski, 1972).

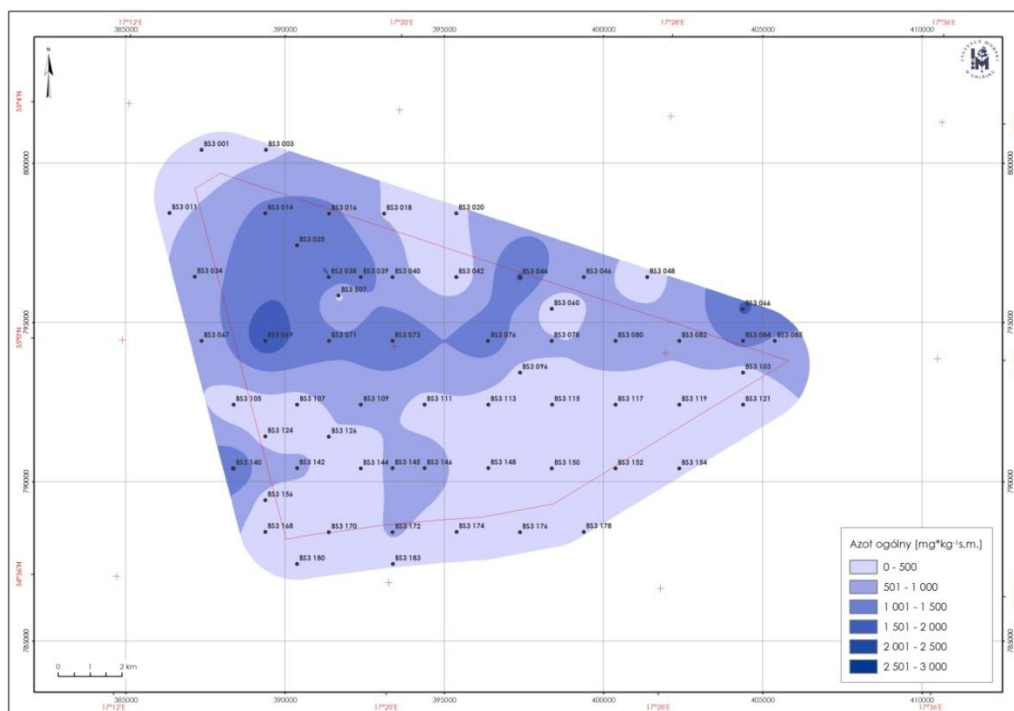
Formy nieorganiczne azotu stanowią w osadach zazwyczaj nie więcej niż 10% azotu całkowitego. Wzrost udziału nieorganicznych form azotu jest możliwy w strefie erozji i transportu osadów drobnodispersyjnych.

W Zatoce Gdańskiej duże zawartości azotu w osadach ( $>400 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m., czyli  $5600 \text{ mg N kg}^{-1}$  s.m.) obserwowane są poniżej izobaty 70 m. W obszarze przybrzeżnych piasków stężenia azotu rzadko przekraczają  $50 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. ( $700 \text{ mg N kg}^{-1}$  s.m.).

Zawartość azotu ogólnego stwierdzona w analizowanych osadach z obszaru MFW BŚIII w badanym okresie jest porównywalna ze stężeniami określonymi dla osadów Morza Bałtyckiego, co oznacza, że w badanym rejonie nie zaobserwowano przekroczeń zawartości azotu ogólnego (Rysunek 26 i Rysunek 27).



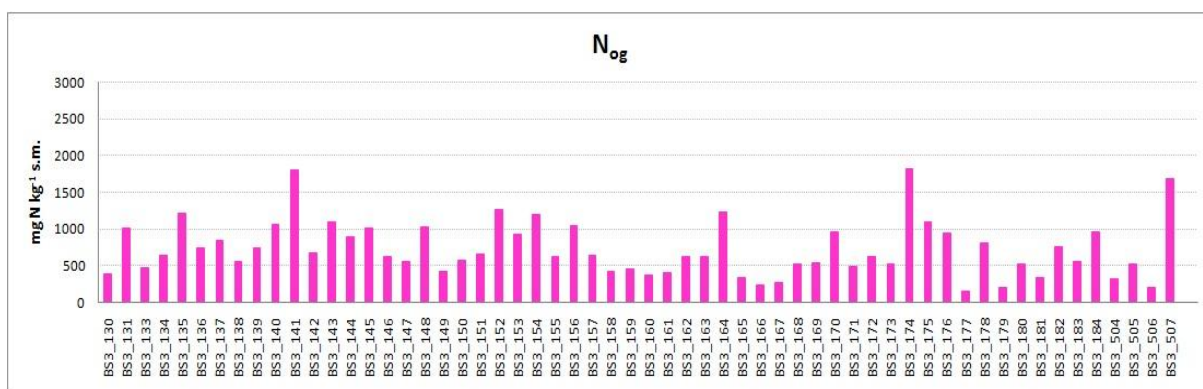
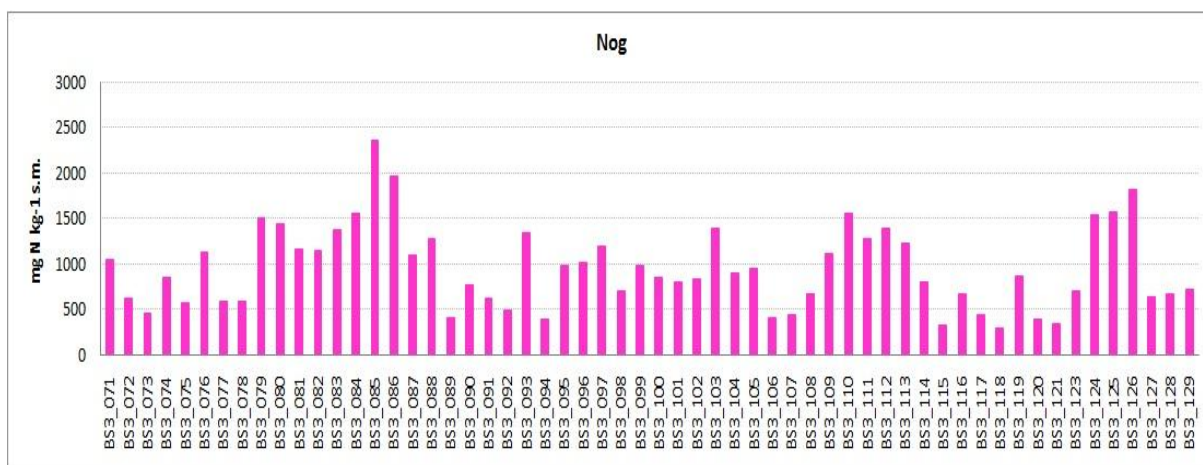
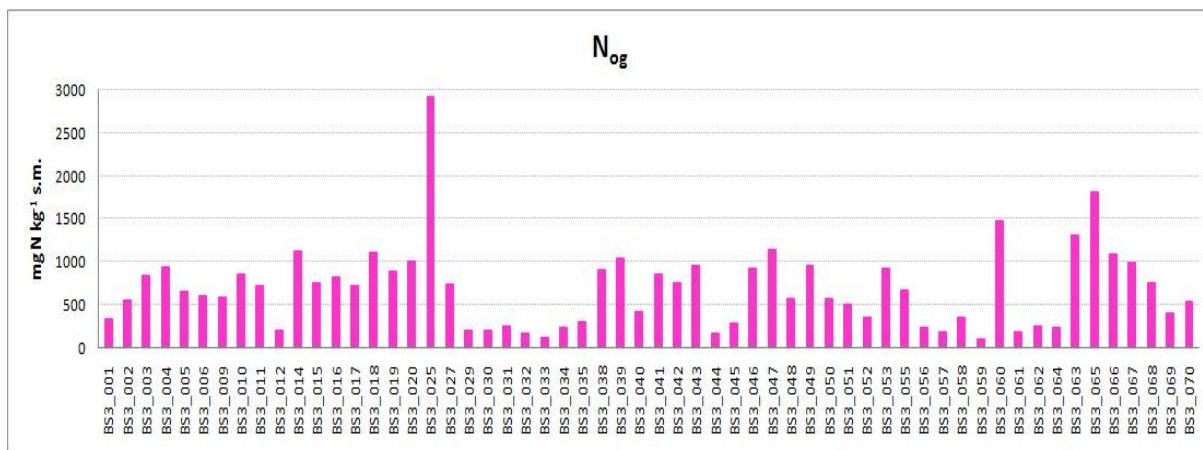
Rysunek 26. Rozkład stężenia azotu ogólnego w powierzchniowej warstwie osadu z obszaru MFW BŚ III (czerwiec/lipiec 2013)



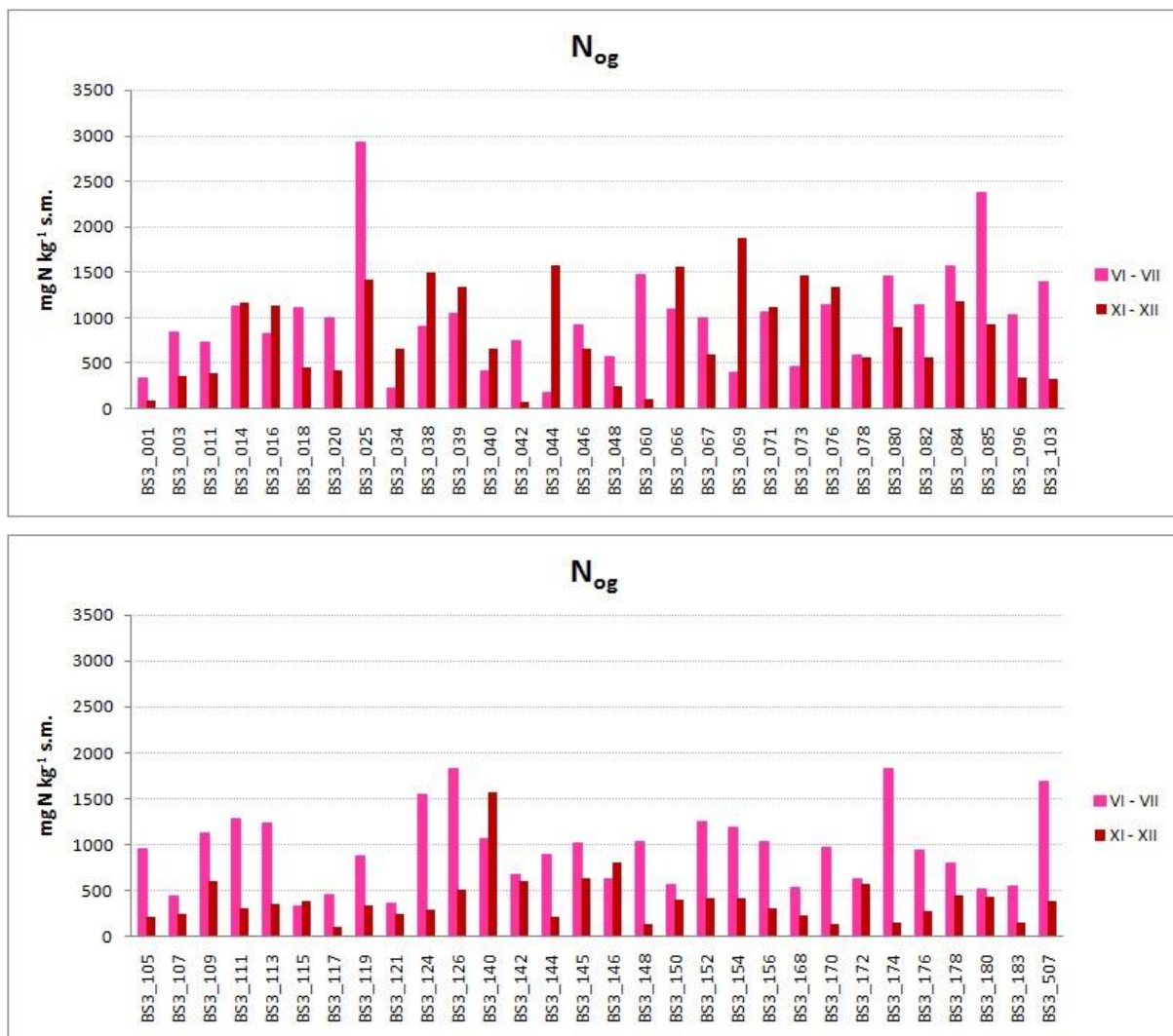
**Rysunek 27. Rozkład stężenia azotu ogólnego w powierzchniowej warstwie osadu z obszaru MFW BS III (listopad 2013)**

Średnie stężenie azotu ogólnego wyniosło odpowiednio 792 mg N kg<sup>-1</sup>s.m. w czerwcu/lipcu oraz 616 mg N kg<sup>-1</sup>s.m. w listopadzie. Zakres stężeń azotu w próbkach pobranych w czerwcu/lipcu wahał się od 103 mg N kg<sup>-1</sup>s.m. w osadach pobranych w punkcie pomiarowym BS3\_059 do 2926 mg N kg<sup>-1</sup>s.m. w osadach z punktu BS3\_025 (Rysunek 28 i Rysunek 29). W próbkach osadów pobranych w listopadzie zakres stężeń azotu ogólnego wahał się od 84 mg N kg<sup>-1</sup>s.m. w osadach pobranych w punkcie pomiarowym BS3\_042 do 1874 mg N kg<sup>-1</sup>s.m. w osadach z punktu BS3\_069 (Rysunek 29).





Rysunek 28. Rozkład stężeń azotu ogólnego w osadach dennych z obszaru MFW BŚ III w czerwcu/lipcu 2013



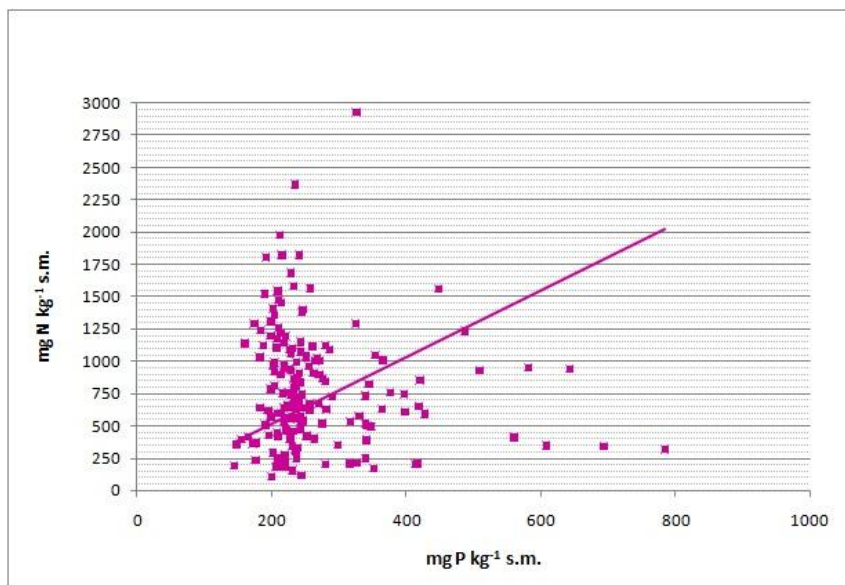
Rysunek 29. Porównanie rozkładu stężeń azotu ogólnego w osadach dennych z obszaru MFW BŚ III pobranych w czerwcu/lipcu oraz listopadzie 2013

Wyższe stężenia azotu ogólnego zaobserwowano również w północnej i północno-zachodniej części obszaru MFW BŚ III, gdzie stwierdzono obecność osadów gliniastych i piasków na glinach. W tego typu osadach następuje łatwiejsza kumulacja substancji biogenicznych (Rysunek 26 oraz Rysunek 27).

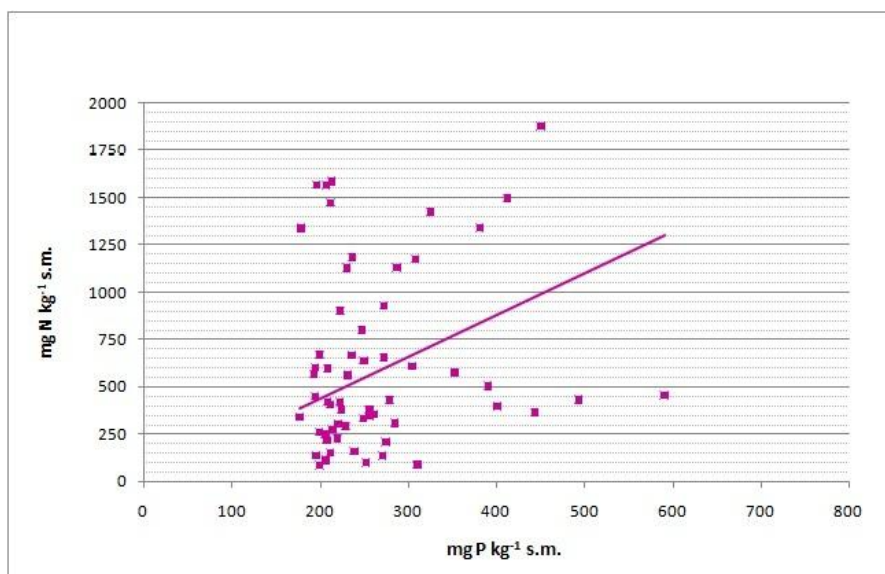
Innym elementem, na podstawie którego można wnioskować o stopniu mineralizacji osadu, są stosunki molowe: C:N:P, C:N i N:P. Stosunek węgla, azotu i fosforu w substancji organicznej zmienia się podczas mineralizacji. W trakcie sedymentacji następuje wzbogacenie substancji organicznej w węgiel oraz zubożenie w azot i fosfor. W zawieszonyj substancji organicznej zawartość fosforu zmniejsza się trzy razy szybciej niż azotu. Wysokie wartości stosunku C:N świadczą o intensywnej mineralizacji materii organicznej, a jednocześnie wskazują na dużą zawartość w osadzie materiału terygenicznego. Do opisanja procesów tlenowej i beztlenowej mineralizacji substancji organicznej przyjmuje się stechiometryczny model, w którym stosunek molowy N:P wynosi 16:1.

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono stosunek molowy N<sub>og</sub>:P<sub>og</sub> w badanych próbkach osadów dennych. Wyniósł on 6,5:1 w czerwcu/lipcu oraz 5,2:1 w listopadzie, co wskazuje na średni stopień zmineralizowania badanych osadów (Rysunek 30 i Rysunek 31), czyli rozkładu organicznych form azotu i fosforu do form nieorganicznych. Nieorganiczne formy azotu i fosforu są bardziej labilne czyli

łatwiej przechodzą z osadów do toni wodnej. Z kolei nieorganiczne związki azotu i fosforu w wodzie są bardziej dostępne dla organizmów planktonowych i stymulują rozwój produkcji pierwotnej (Weber i Deutch, 2010; Anderson i Sarmiento, 1994).



Rysunek 30. Zależność pomiędzy zawartością azotu ogólnego i fosforu ogólnego (LOI) w osadach z obszaru MFW BŚ III w czerwcu/lipcu



Rysunek 31. Zależność pomiędzy zawartością azotu ogólnego i fosforu ogólnego (LOI) w osadach z obszaru MFW BŚ III w listopadzie

#### 5.2.4 Metale

Metale ciężkie, migrujące z otoczenia w różny sposób do wód powierzchniowych (ze źródeł antropogenicznych jak również na skutek naturalnych procesów geochemicznych), deponowane są głównie w osadach dennych. Pomimo chwilowego unieruchomienia stanowią one potencjalne zagrożenie dla życia biologicznego w danym zbiorniku, bowiem w sprzyjających warunkach może nastąpić uwolnienie metali z osadu do toni wodnej, wnikięcie do łańcucha troficznego ekosystemu i w efekcie ponowne uruchomienie ich obiegu w środowisku (Sobczyński i Siepak, 1998). Najczęstszą

przyczyną uwalniania metali z osadów do toni wodnej jest zmiana warunków sedymentacyjnych środowiska, takich jak spadek pH, Eh, podwyższenie stężenia soli (Connell i Müller, 1984), jak również zmiana temperatury, kontakt wód słodkich z słonymi przy ujściach rzek oraz bioturbacja przez organizmy żyjące na dnie zbiorników wodnych. Procesy determinujące zawartość metali w osadzie dennym zależne są również od czynników fizycznych takich jak, falowanie, prądy konwekcyjne i adwekcyjne oraz od lokalnych turbulencji.

### **Całkowita zawartość metali**

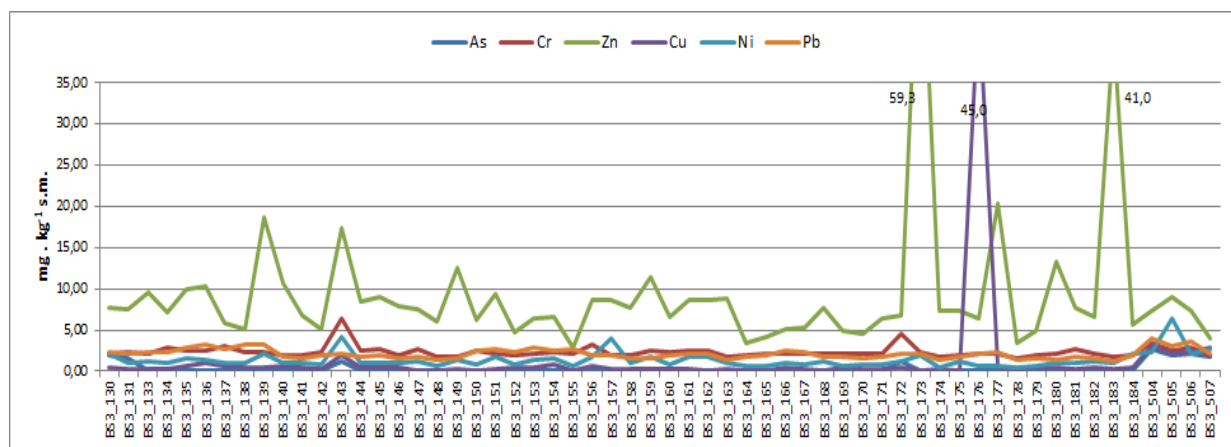
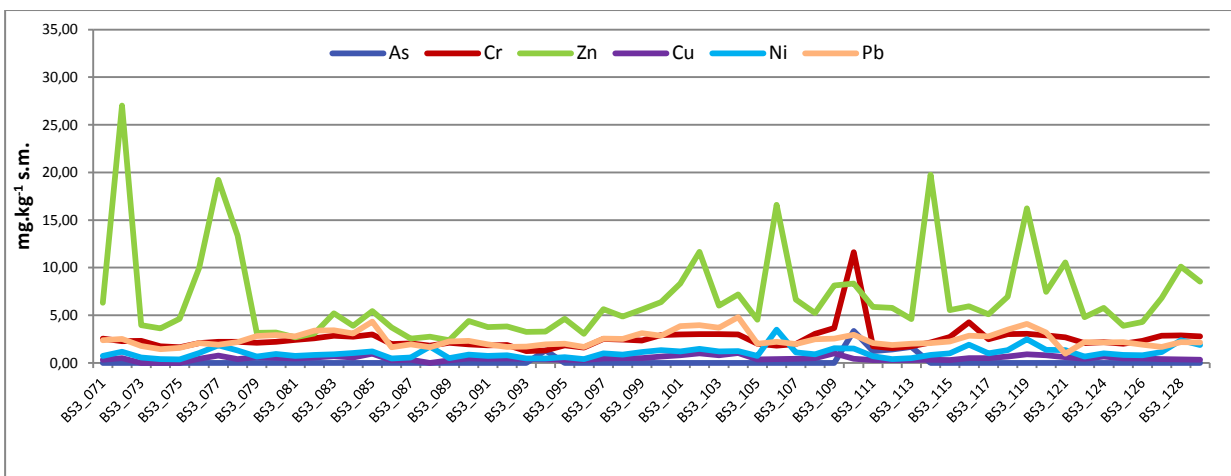
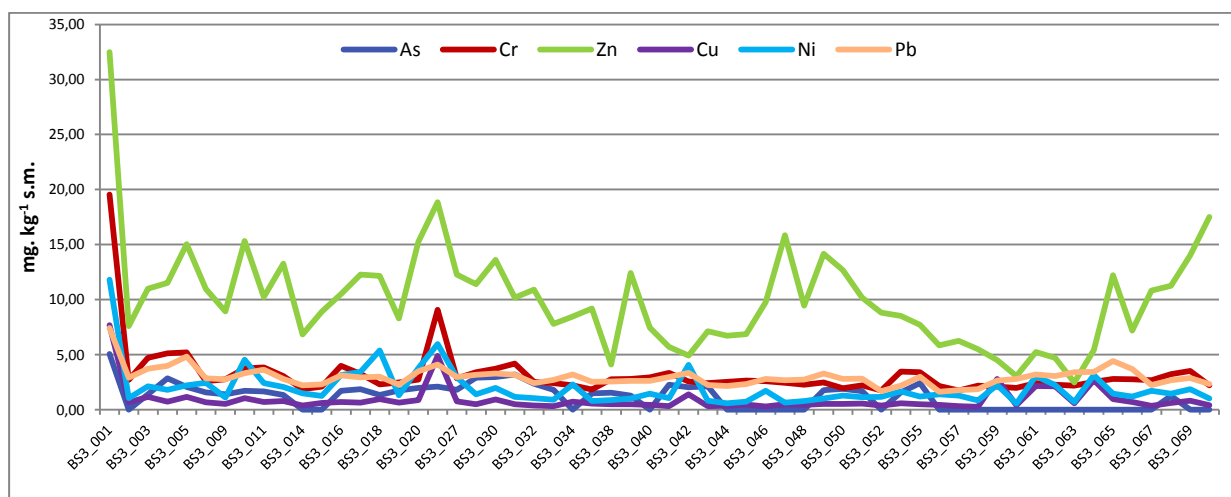
Rtęć w osadach dennych południowego Bałtyku występuje w zakresie stężeń od poniżej 0,02 do 0,1 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. Wyjątek stanowią osady w Basenach Bornholmskim, Gdańskim i Gotlandzkim, gdzie stężenia rtęci przekraczają wartość 0,1mg·kg<sup>-1</sup>s.m. Źródłem rtęci w osadach są ścieki odprowadzane z zakładów produkujących chlor (metoda rtęciowa), włókna sztuczne (związki rtęci używane jako katalizatory), a także ścieki odprowadzane z celulozowni i ścieki komunalne (Bojakowska, Sokołowska, 1998; Dembska, 2003; Uścińowicz, 2011). Ołów dostaje się do środowiska oprócz źródeł naturalnych, na skutek produkcji akumulatorów, pigmentów, oraz w wyniku spalania etylin przez transport samochodowy, szczególnie w końcu XX wieku, kiedy benzyna była wzbogacana czterometylkiem ołowiu. W powierzchniowej warstwie osadów dennych z rejonu południowego Bałtyku stężenie ołowiu występuje w granicach od poniżej 5,0 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. w osadach piaszczystych, do 106 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. w osadach mulisto-ilastych (Szczepańska, Uścińowicz, 1994; Uścińowicz, 2011). Miedź w powierzchniowej warstwie osadów dennych południowego Bałtyku występuje w ilości mniejszej od 1 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. w osadach piaszczystych, do 56 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. w osadach mulisto-ilastych. Jednakże największe obszary w rejonie południowego Bałtyku pokrywają piaski o zawartości miedzi poniżej 10 mg·kg<sup>-1</sup>s.m (Szczepańska, Uścińowicz, 1994; Uścińowicz, 2011).. Cynk do wód Morza Bałtyckiego a w konsekwencji także do osadów dennych może dostawać się ze spływu powierzchniowego z gleb, gdzie może trafić jako materiał powstający w czasie ścierania się opon samochodowych, z nawozów fosforowych, środków ochrony roślin, oraz ze spalania paliw, a szczególnie węgla. Najwyższe stężenie cynku (od 210 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.) występuje w osadach w Basenie Wschodniogotlandzkim, do 432 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. w Basenie Północno-centralnym. W osadach południowego Bałtyku stężenie cynku występuje w zakresie od poniżej 5,0 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. do 50 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.(Szczepańska, Uścińowicz, 1994; Uścińowicz, 2011). Nikiel w osadach piaszczystych południowego Bałtyku występuje na poziomie ok. 1,0 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. Osady mulasto-ilaste z tego rejonu charakteryzują się stężeniem tego pierwiastka w ilości do 50 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. (Szczepańska, Uścińowicz, 1994; Uścińowicz, 2011). Kadm w najwyższych ilościach (2,05 – 4,38 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.) występuje w północnej części Bałtyku Właściwego (baseny Zachodniogotlandzki, Wschodniogotlandzki oraz Północno-centralny). Główne źródło tego pierwiastka w środowisku morskim to przemysł metalurgiczny, elektroniczny, tworzyw sztucznych, farbiarski a także nieprawidłowa gospodarka nawozami fosforowymi i środkami ochrony roślin. Kadm jest najefektywniej kumulowany w obszarach, gdzie występują beztlenowe warunki w wodach przydennych. W piaszczystych osadach południowego Bałtyku kadm występuje najczęściej poniżej 1,0 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. Wartości ok. 1,5 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. kadmu spotyka się w osadach w rejonie portów w Dźwinowie, Kołobrzegu, Ustce i w pobliżu ujścia Wisły (Uścińowicz, 2011; Dembska, 2003). Chrom w najwyższych ilościach występuje w osadach dennych w Basenie Wschodniogotlandzkim (22,8 – 71,6 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.). Najczęstszym antropogenicznym źródłem tego pierwiastka są ścieki odprowadzane z garbarni oraz zakładów metalurgicznych. W osadach południowego Bałtyku pierwiastek ten występuje w zakresie stężeń od



poniżej 1,0 do 77 mg·kg<sup>-1</sup>s.m., przy zawartości średniej 23,5 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. (Uścińowicz, 2011; Dembska, 2003).

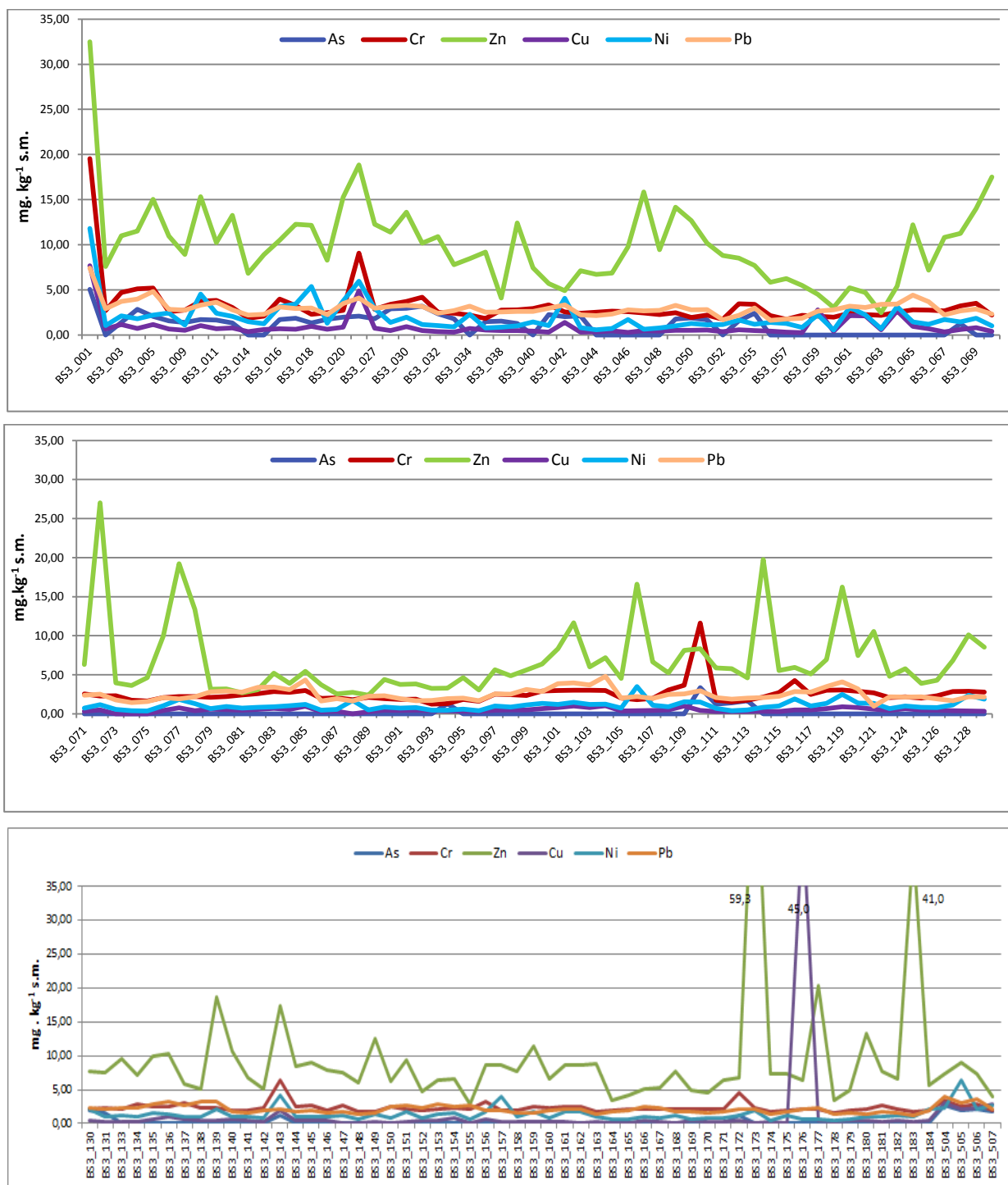
Arsen w osadach dennych Bałtyku charakteryzuje się dużymi zmianami przestrzennymi od 3,89 do 215mg·kg<sup>-1</sup>s.m. W osadach południowego Bałtyku stężenie arsenu występuje na poziomie od poniżej 5,0 do 29 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. (Uścińowicz, 2011; Dembska, 2003).

W badanym obszarze MFW BŚ III, zawartość metali w osadach dennych występowała na stosunkowo



niskim poziomie.

Rysunek 32 przedstawia w sposób poglądowy, poziom zawartości poszczególnych metali ciężkich w osadach dennych w badanym rejonie.

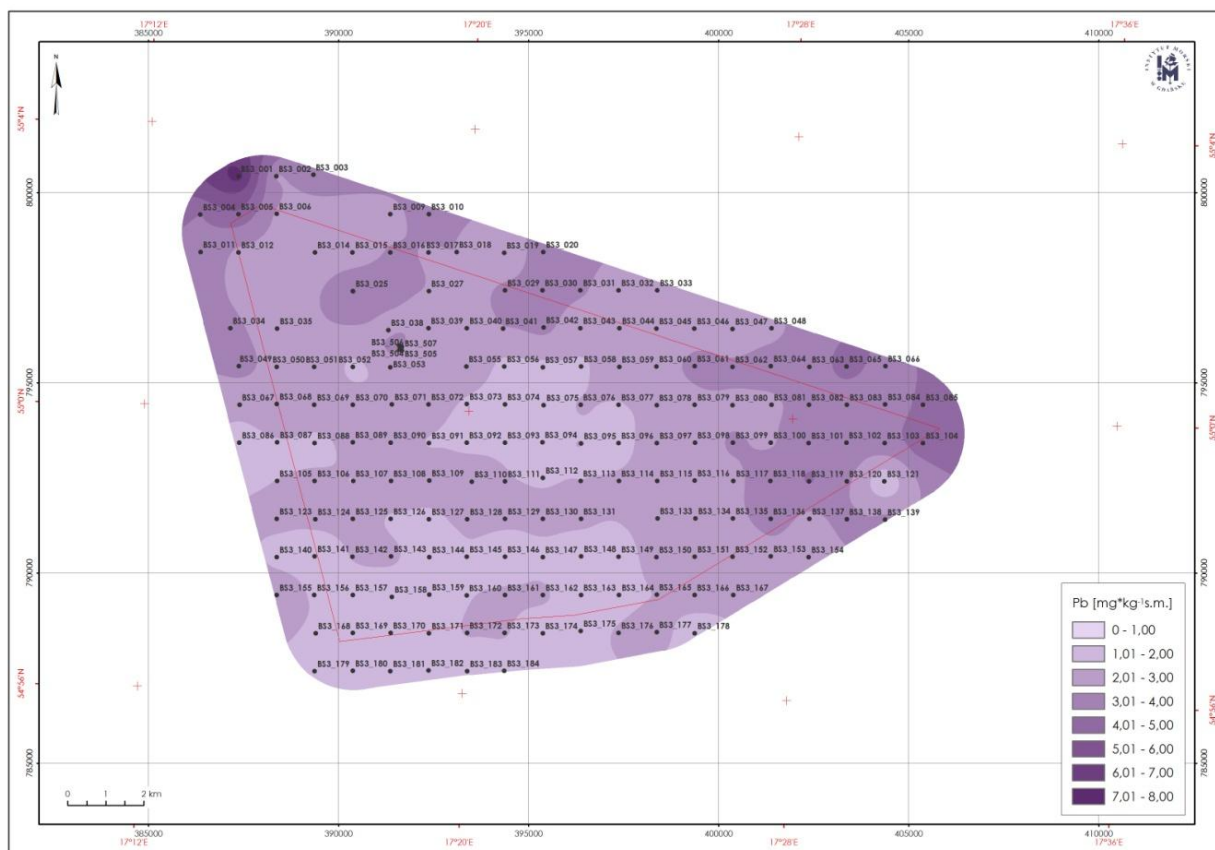


Rysunek 32. Stężenie metali (As, Cr, Zn, Cu, Ni, Pb) w osadach dennych z obszaru MFW BŚ III na poszczególnych stacjach pomiarowych

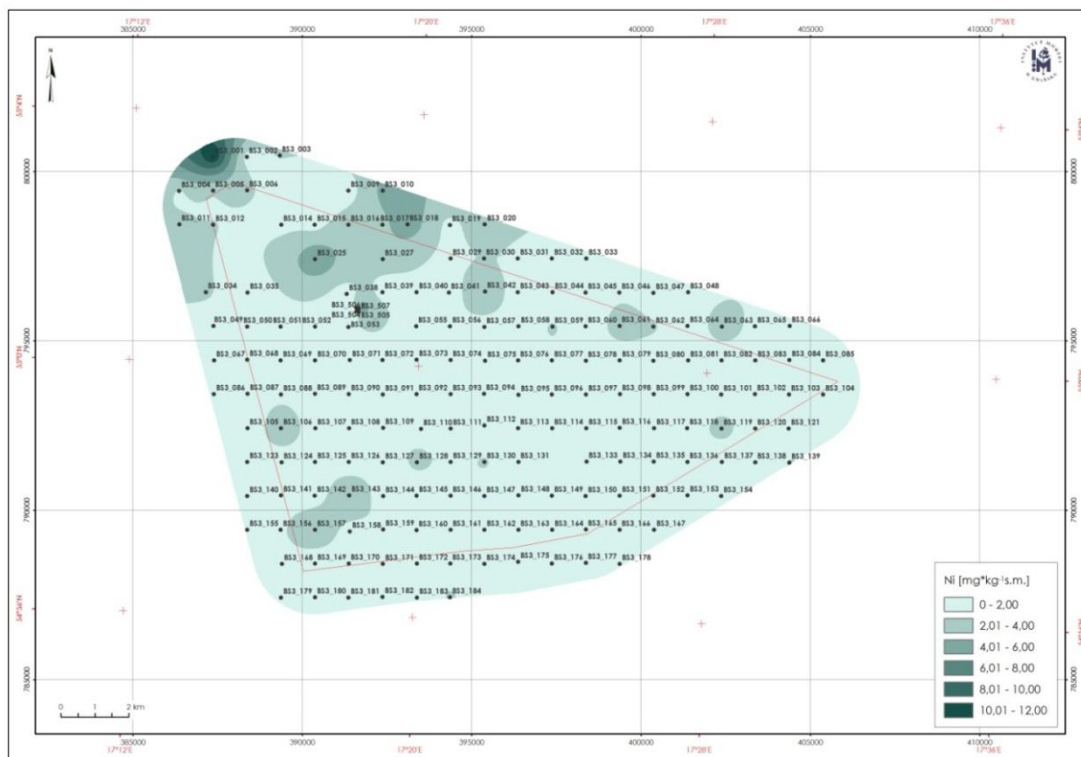
Większość próbek z tego rejonu charakteryzowała się zawartością rtęci i kadmu poniżej dolnej granicy oznaczalności (tj.  $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$  dla rtęci oraz  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$  dla kadmu). Zawartość ołowiu występowała w granicach  $0,96\text{--}7,40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$ . Średnia zawartość tego pierwiastka wynosiła  $2,51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$  Stężenie miedzi wynosiło od poniżej  $0,25$  do  $45,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$ , a średnia dla tego obszaru to  $0,98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$  Cynk w osadach dennych w badanym rejonie nie przekraczał wartości  $60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$ , osiągając średnią zawartość  $8,71 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$  Nikiel występował na poziomie  $1,48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$

<sup>1</sup>s.m. (od 0,38 do 11,82 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.). Stężenie chromu w badanych osadach kształtowało się na poziomie 1,24-19,5 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.(średnia – 2,69 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.), a arsenu w granicach od poniżej 1,25 do 5,05 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.

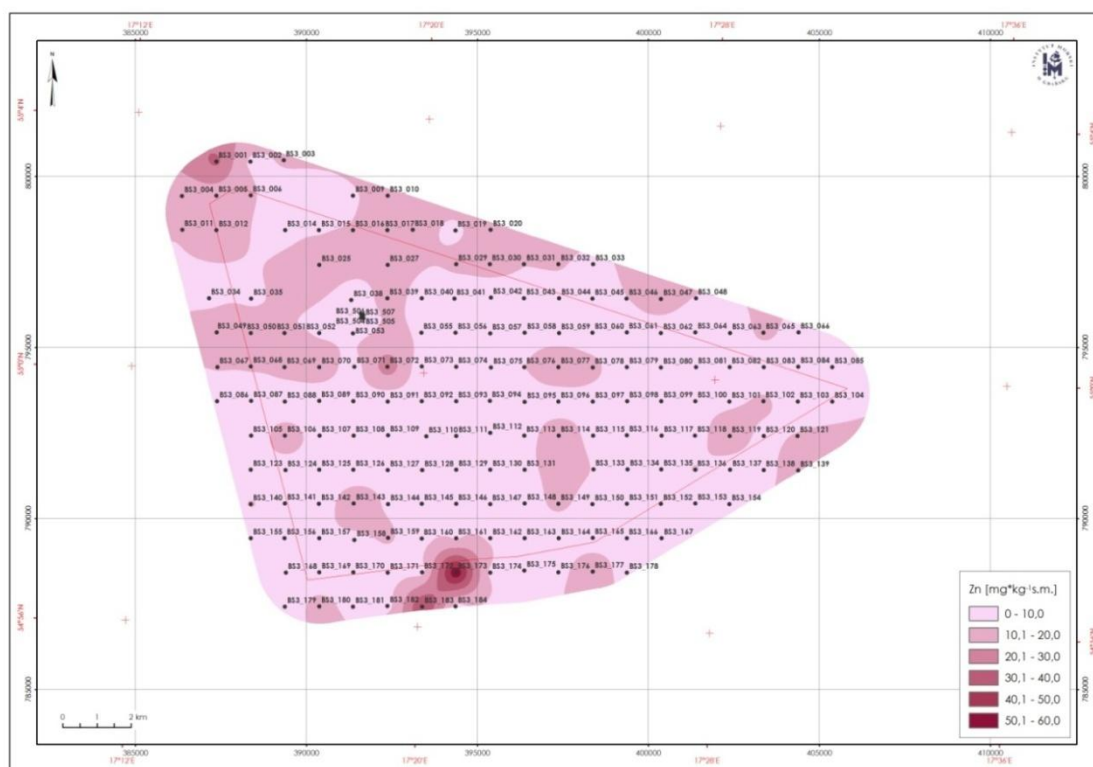
Rozkład stężeń badanych pierwiastków układał się mniej więcej równomiernie na obszarze całego badanego rejonu MFW BŚ III. Zaobserwowano lekko podwyższone stężenia metali w północno-zachodniej oraz południowo-zachodniej części obszaru MFW BŚ III (Rysunek 33-Rysunek 36), gdzie stwierdzono obecność osadów gliniastych i piasków na glinach. Nie zaobserwowano podwyższonego stężenia metali w rejonie posadowienia wraku.



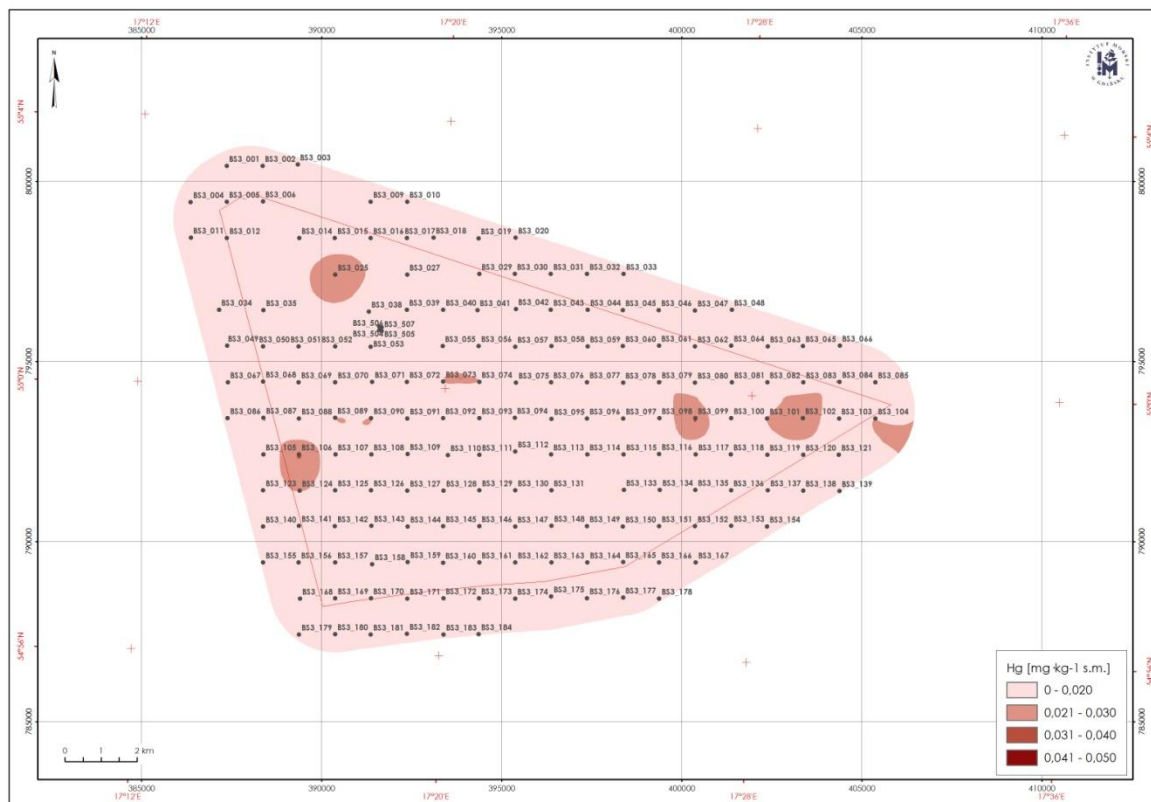
Rysunek 33. Rozkład stężenia ołowiu w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III



Rysunek 34. Rozkład stężenia niklu w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III



Rysunek 35. Rozkład stężenia cynku w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III



**Rysunek 36. Rozkład stężenia rtęci w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III**

Najwyższe stężenia arsenu, chromu, niklu oraz ołowiu zaobserwowano w punkcie BS\_001, zaś cynku i miedzi w południowej części badanego obszaru w punktach BS3\_173, BS3\_176 oraz BS3\_183. W przypadku rtęci zaobserwowano lekko podwyższone w stosunku do dolnej granicy oznaczalności stężenia (0,02-0,03 mg·kg<sup>-1</sup>·s.m.) zlokalizowane w punktach położonych w pasie wschód- zachód: BS3\_72, BS3\_73, BS3\_89, BS3\_90, BS3\_99, BS3\_101, BS3\_102, BS3\_104, BS3\_106, BS3\_124 oraz w północnozachodniej części badanego obszaru – BS3\_25 (Rysunek 36). Dla większości badanych metali w osadach dennych rozkład stężeń był równomierny w badanym rejonie. Jedynie w przypadku cynku zaobserwowano duży rozrzut wartości – od 2 do około 59 mg·kg<sup>-1</sup>·s.m.

W badanym obszarze MFW BŚ III, stężenie analizowanych metali (Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, As, Hg) nie przekraczało typowych wartości dla piaszczystych osadów południowego Bałtyku (Uścińowicz 2011; Szczepańska, Uścińowicz, 1994; Szefer 2002).

### **Labilna forma metali**

Oznaczenie całkowitej zawartości pierwiastka w badanym osadzie jest niewystarczające, aby określić jego właściwości np.: toksyczność, biodostępność, migrację, kumulację, czy biomagnifikację. Właściwości danego pierwiastka jak również jego dostępność (zdolność do przechodzenia do toni wodnej) zależy od formy fizyczno – chemicznej w jakiej występuje (Siepak, 1998; Savvides i in., 1995). Pomocna przy wyodrębnianiu tych form fizyczno - chemicznych jest analiza specjacyjna, która pozwala na identyfikację i ilościowe oznaczenie tych właśnie form w konkretnym materiale.

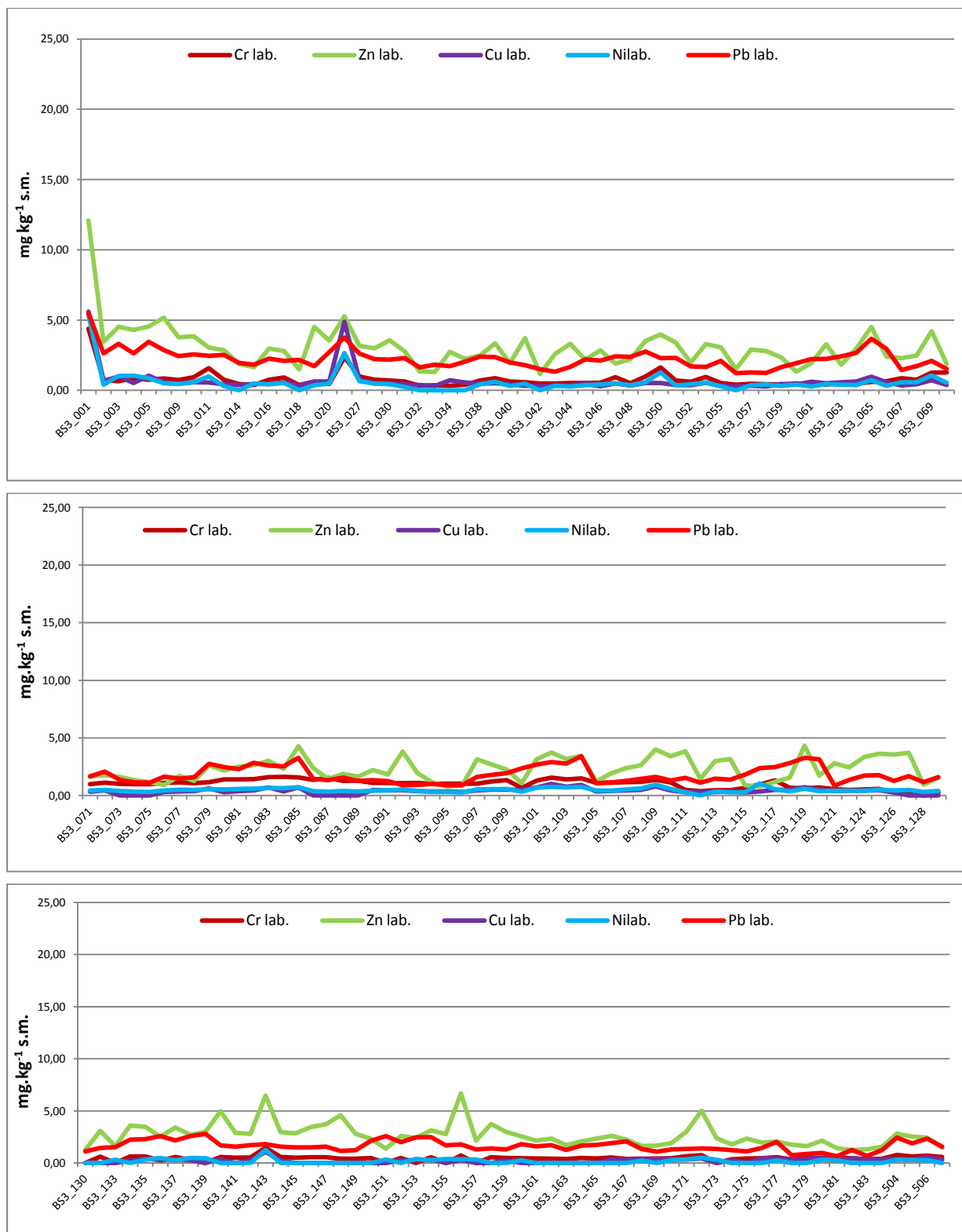
Pod względem trwałości i fizyczno - chemicznych powiązań, sposób związania metali z osadem można podzielić generalnie na dwie zasadnicze grupy:

- część trwale związana w sieci krystalicznej - głównie z glinokrzemianami,
- część metali mobilna (labilna) podatna na przejście w warunkach naturalnych do toni wodnej.

Do pierwszej grupy należą metale wbudowane w sieć krystaliczną minerałów, zarówno wtórnych, jak i pierwotnych. Są trwale unieruchomione i w warunkach naturalnych, w przewidywalnym czasie nie przejdą do toni wodnej, nie stanowią więc realnego zagrożenia dla ekosystemu.

Do drugiej grupy (Tessier i in., 1979) należą metale: wymienialne (zaadsorbowane na powierzchni ciał stałych), związane z węglanami, związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu oraz związane z materią organiczną. Tę grupę stanowią labilne formy metali to jest takie, które w sprzyjających warunkach mogą przejść z osadu do toni wodnej. Sumę labilnych form metali można uzyskać mineralizując osad w kwasie solnym (1+4) (Luoma i Bryan, 1981; Dembska, 2003; Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002, *Dz. U Nr 55, poz. 498*).

Stężenia labilnej formy metali w osadach dennych z obszaru MFW BŚ III występowały również na bardzo niskim poziomie. Rysunek 37 przedstawia w sposób poglądowy poziom zawartości labilnej formy metali ciężkich w osadach dennych w badanym rejonie.

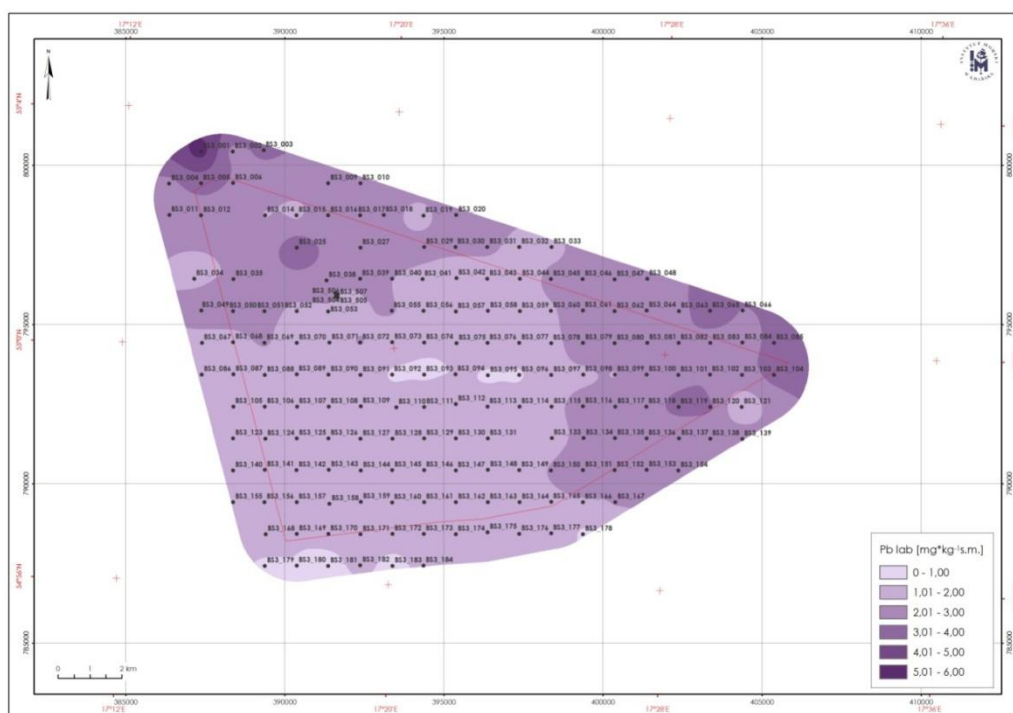


Rysunek 37. Stężenie labilnej formy metali (As, Cr, Zn, Cu, Ni, Pb) w osadach dennych z obszaru MFW BŚ III na poszczególnych stacjach pomiarowych

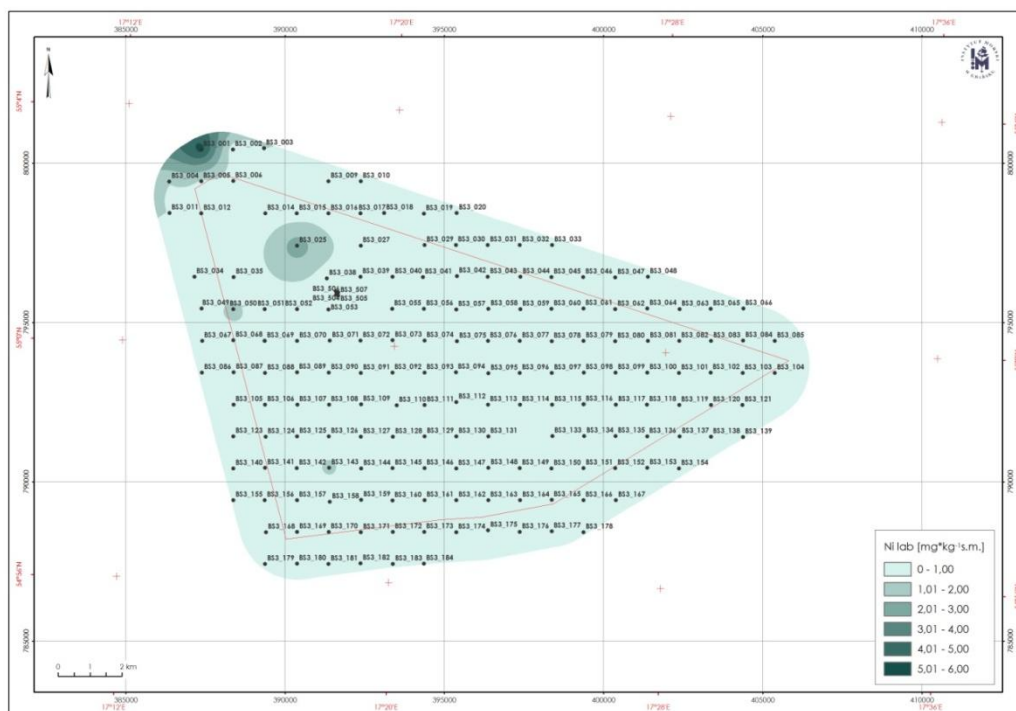


Stężenie labilnej formy rtęci kształtowało się generalnie na poziomie poniżej 0,01 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. Zawartość ołowiu występowała w granicach 0,65 - 5,50 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. Średnia zawartość tego pierwiastka wynosiła 1,90 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. Stężenie miedzi wynosiło od poniżej 0,25 do 5,60 mg·kg<sup>-1</sup>s.m., a średnia dla tego obszaru to 0,53 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. Najwyższe stężenie cynku w osadach dennych w badanym rejonie to 12,09 mg·kg<sup>-1</sup>s.m., najniższe zaś 0,76 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. Średnia zawartość tego pierwiastka w tym rejonie to 2,67 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. Nikiel występował na poziomie 0,53 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. (od p. 0,25 do 5,38 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.), zaś kadm w obszarze MFW BŚ III we wszystkich badanych próbkach występował na poziomie poniżej dolnej granicy oznaczalności tj. 0,05 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. Stężenie chromu w badanych osadach kształtowało się na poziomie do poniżej 0,25mg·kg<sup>-1</sup>s.m. do 4,23 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. (średnia – 0,79 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.), a arsenu poniżej 1,25 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.

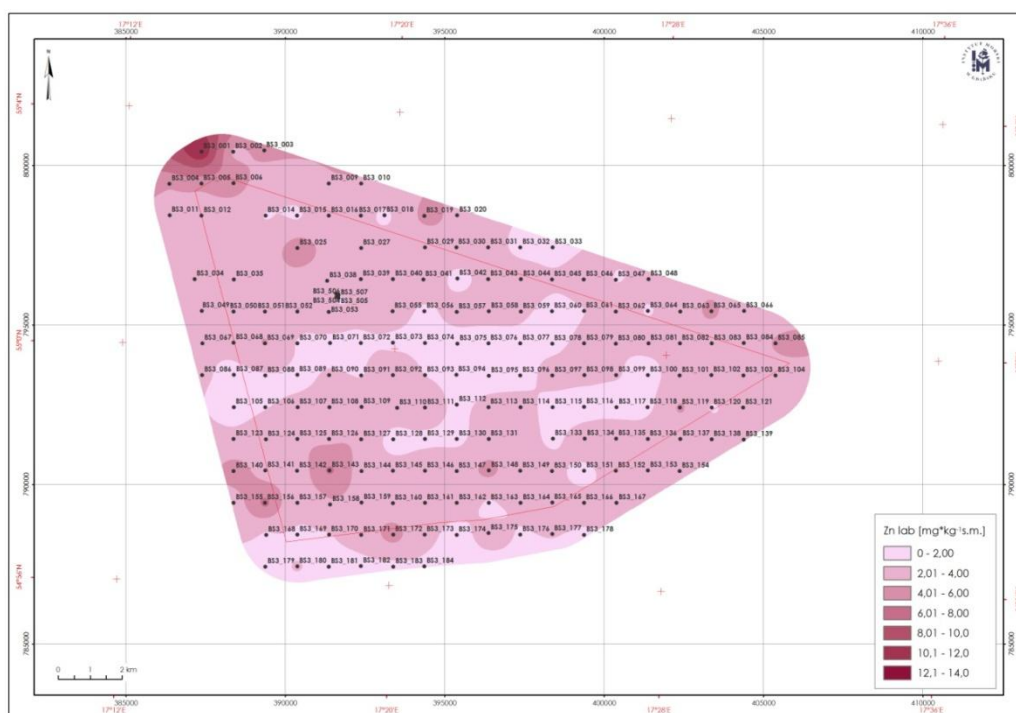
Rozkład stężeń labilnej formy badanych pierwiastków układał się mniej więcej równomiernie na obszarze całego badanego rejonu MFW BŚ III. Nie zaobserwowano podwyższonego stężenia labilnej formy metali w rejonie posadowienia wraku. Najwyższe stężenia labilnej formy chromu, niklu, cynku, miedzi oraz ołowiu zaobserwowano w północno -zachodniej części obszaru MFW BŚ III w punkcie BS\_001 oraz BS3\_025 (Rysunek 38–Rysunek 40). W wymienionych rejonach można się spodziewać większego uwalniania się metali na skutek poruszenia dna związanego z budową (posadowieniem) fundamentów pod wieże.



Rysunek 38. Rozkład stężenia labilnej formy ołowiu w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III

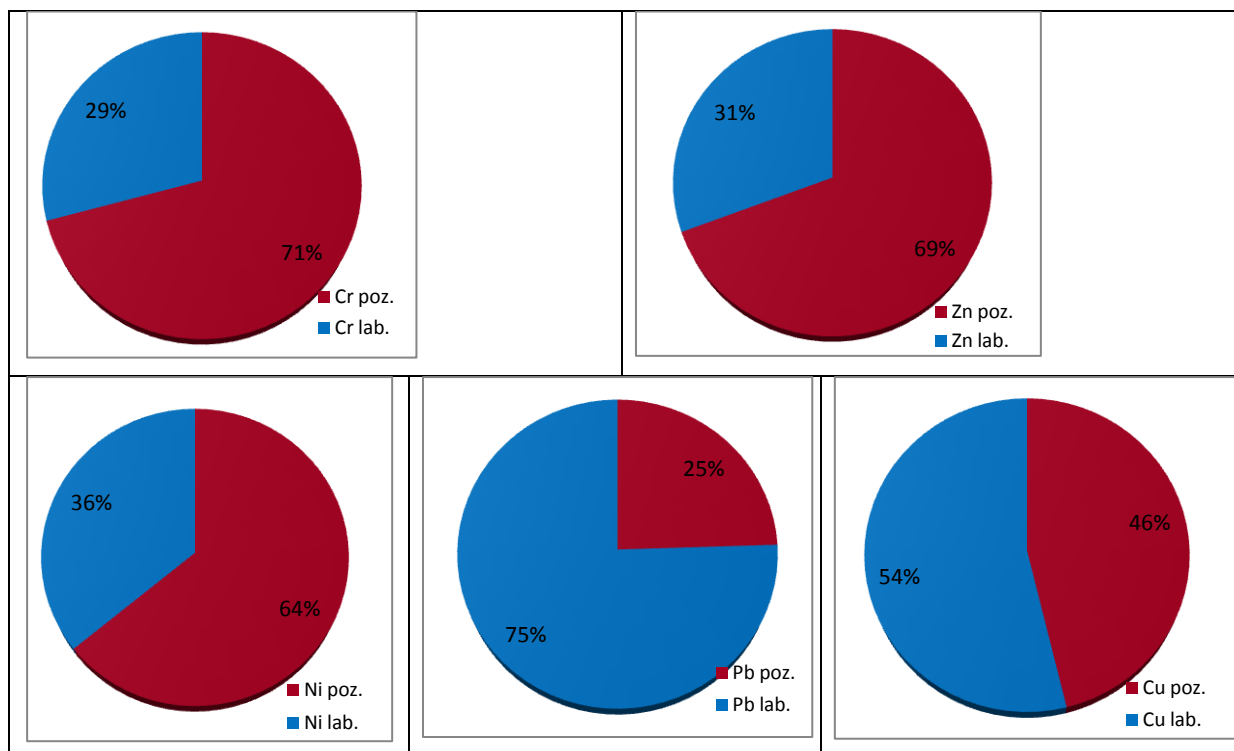


Rysunek 39. Rozkład stężenia labilnej formy nikiel w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BS III



Rysunek 40. Rozkład stężenia labilnej formy cynku w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BS III

W celu oceny jaka część metali z osadów dennych z obszaru MFW BS III może przejść do toni wodnej obliczono procentowy udział labilnej formy poszczególnych metali w stosunku do ich całkowitej zawartości. Otrzymane wyniki przedstawia Rysunek 41.



**Rysunek 41. Procentowy udział labilnej formy metali (lab.) oraz formy związanej w sposób trwały (poz.) z osadem**

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w badanym obszarze MFW BŚ III ponad 70% ołowiu i 54% miedzi obecnych w badanym osadzie może w sprzyjających warunkach przejść z osadu do toni wodnej. Cynk, nikiel i chrom obecne w badanym osadzie są związane z nim w większości w sposób trwały. Tylko 31% Zn, 36% Ni oraz 29% Cr może w sprzyjających warunkach przejść z osadu do toni wodnej.

W celach poglądowych porównano stężenia labilnej formy metali z badanego obszaru z wartościami granicznymi określającymi stopień zanieczyszczenia urobku, które są przedstawione w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002 roku w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U Nr 55, poz. 498).

W żadnej z badanych próbek osadów z obszaru MFW BŚ III nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych wartości metali określonych w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002 roku w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U Nr 55, poz. 498). Wartości graniczne (określone w tym rozporządzeniu) dla poszczególnych metali wynoszą odpowiednio: Hg (1,0 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.), Pb (200 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.), Cu (150 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.), Zn (1000 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.), Ni (75 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.), Cd (7,5 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.), Cr (200 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.), As (30 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.).

### 5.2.5 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

Do początków tego wieku istniała równowaga pomiędzy produkcją i naturalnym rozpadem WWA, co sprawiało, iż poziom tła był niski i ustalony. Gwałtowny rozwój przemysłu naruszył tę równowagę, co doprowadziło do stale zwiększającego się poziomu produkcji i akumulacji tych związków w środowisku. Obecnie znaleźć je można w powietrzu, wodzie, osadach, żywności, dymie papierosowym i paliwach kopalnych. Mogą pochodzić zarówno ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych. Są to związki zawierające od 2 do 13 pierścieni aromatycznych w cząsteczce

w ułożeniu liniowym, klasterowym lub kątowym. W przyrodzie występują w najrozmaitszych formach strukturalnych, obejmując duży zakres mas molowych. Izolowane z próbek środowiskowych są mieszaniną złożoną z więcej niż stu związków chemicznych występujących w różnych stężeniach. Zgodnie z definicją zawierają one w cząsteczkach wyłącznie węgiel i wodór.

Wiele związków z tej grupy ma silne własności rakotwórcze i mutagenne (IARC, 1983). Te własności jak również fakt, że substancje te są szeroko rozpowszechnione w środowisku wpłynęły na to, że monitorowanie WWA stało się priorytetowym zadaniem, we wszystkich przedsięwzięciach dotyczących oceny zagrożeń dla zdrowia ludzkiego oraz środowiska. (Namieśnik, 1992; Monoli i in., 2000).

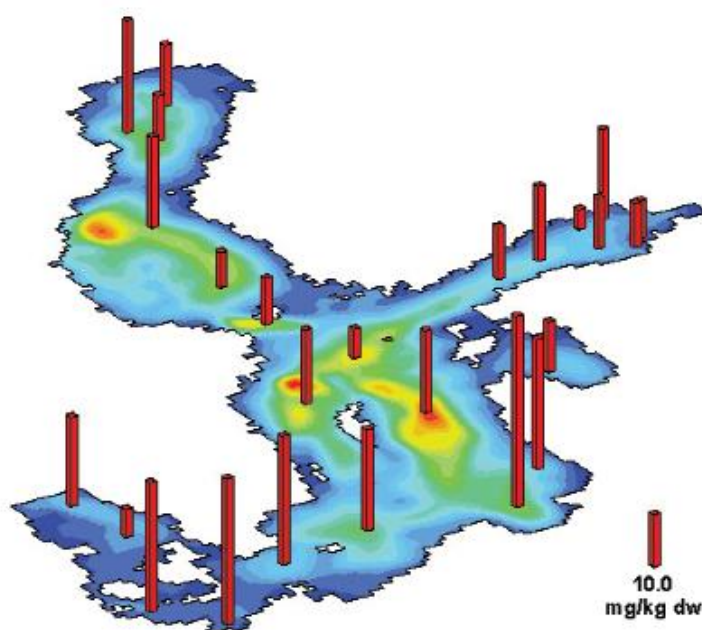
Powstałe podczas spalania tzw. pirogeniczne WWA (najczęściej 2-3 pierścieniowe np. naftalen, antracen) dostają się do morza w wyniku depozycji mokrej i suchej z powietrza (WWA są transportowane głównie w formie zaadsorbowanej lub wręcz zokludowanej wraz z pyłami i popiołami lotnymi, w formie rozpuszczonej w aerozolu lub w formie gazowej), natomiast tzw. petrogeniczne WWA (4 i więcej pierścieniowe np. chryzen, benzo(a)antracen) pochodzą bezpośrednio z rozlewów ropy naftowej na morzu lub/i pochodzą z procesów jej przetwarzania odprowadzanych do ścieków, które rzekami spływają do mórz. (Bołałek i in., 2010; Wolska i in., 2012). Poszczególne węglowodory wchodzące w skład mieszaniny WWA, różnią się zdolnością do utleniania, sorpcją, lotnością, rozpuszczalnością w wodzie, a także toksycznością. Ogólnie cechują się one dużymi masami cząsteczkowymi oraz małą rozpuszczalnością w wodzie, co wynika z ich dużej lipofilności.

WWA obecne w zawieszynie morskiej, podczas sedymentacji, która jest naturalnym procesem, ulegają w toni wodnej frakcjonowaniu pomiędzy fazę wodną i stałą, co prowadzi do wzbogacenia osadów dennych w zawartość trudniej rozpuszczalnych WWA (zawierających 3-5 pierścieni aromatycznych w cząsteczce). Według danych literaturowych, w przybliżonym procentowym składzie WWA w osadach dennych dominują: fenantren (ok. 12%), fluoranten (ok. 16%) i piren (ok. 15%) (Laflamme i Hites, 1978).

WWA obecne w osadach mogą ulegać wielu przemianom jak i w znacznym stopniu oddziaływać na środowisko. Zakres oddziaływania zależy od przemian, jakim związki te ulegają. Mogą to być procesy abiotyczne, takie jak sorpcja, wymywanie, utlenianie, fotodegradacja i reakcje z innymi związkami, oraz procesy biologiczne jak przemiany mikrobiologiczne. Mogą działać hamująco lub stymulująco na rozwój mikroorganizmów, fitotoksycznie lub stymulująco na wzrost roślin i toksycznie na faunę (Galer i in., 1997). Kumulacji WWA w osadach sprzyja m. in. wysoki udział frakcji mulistej i ilastej o wielkości cząstek osadu < 0,063 mm, charakteryzujących się dużą powierzchnią właściwą i dużą zdolnością do adsorpcji zanieczyszczeń hydrofobowych i organicznych związków fosforu, siarki, azotu. Wyjątkowo duża trwałość pirogenicznych WWA w osadach dennych jest spowodowana okluzją tych związków chemicznych w bardzo drobnych cząstkach osadów (pierwotnie będących składnikami popiołów lotnych) (Bołałek i in., 2010).

Wieloletnie badania monitoringowe osadów dennych Morza Bałtyckiego wykazywały stosunkowo niskie stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Opublikowane w 2002 roku, przez HELCOM „COMBINE monitoring programme”, dane z lat 1994-1998, pokazują, że najwyższe stężenia sumy WWA (od 4,5 do 35,2 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.) stwierdzono w najbardziej na południe wysuniętej części Bałtyku (Zatoka Gdańska, Lubecka, Meklemburska, Basen Arkoński) – Rysunek 42. Nieco podwyższone stężenia zanotowano we wschodniej części Zatoki Fińskiej, a także w północnej części Zatoki Botnickiej (do 17,0 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. i 20,9 mg·kg<sup>-1</sup>s.m., odpowiednio). Nieco niższe poziomy (suma

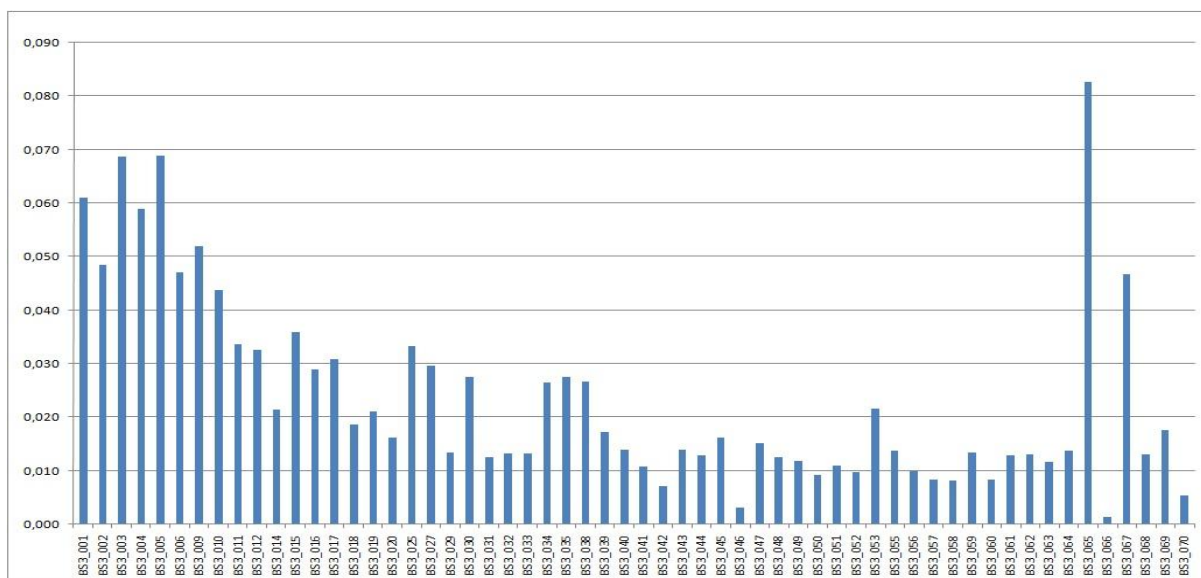
15 WWA), począwszy od 0,01-7,0 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. (średnio 1,83 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.) odnotowano w Zatoce Gdańskiej. Co najmniej cztery z WWA występującego w dużym stężeniu w osadach morskich południowego Bałtyku (benzo(a)antracen, benzo(k)fluoranten, chryzenu i benzo(a)pirenu) są rakotwórcze dla ssaków, a prawie z pewnością także dla ryb. (HELCOM, BSEP, 82B, 2002; Kowalewska i Konat, 1997; Witt, 1995; Woodhead in., 1999; Uścińowicz, 2011). Na wysoką biokumulację w stosunku do WWA są narażeni jedynie konsumenci I rzędu, zajmujący niższe poziomy troficzne (głównie organizmy filtrujące; omułek, skorupiaki, skąposzczety). Stężenia WWA nie ulegają zwielokrotnieniu (biomagnifikacji) w miarę przechodzenia w górę łańcucha pokarmowego. Konsumenci II i wyższych rzędów (ryby, ptaki, człowiek), potrafią stosunkowo szybko rozkładać te związki. Jednakże produkty tego rozkładu często są bardziej toksyczne od związków wyjściowych. W wyniku biologicznej aktywacji, w organizmie człowieka powstają wysoce muta- i kancerogenne metabolity epoksydowe, diolowe, fenolowe i chinonowe (Bołałek (red.), 2010).



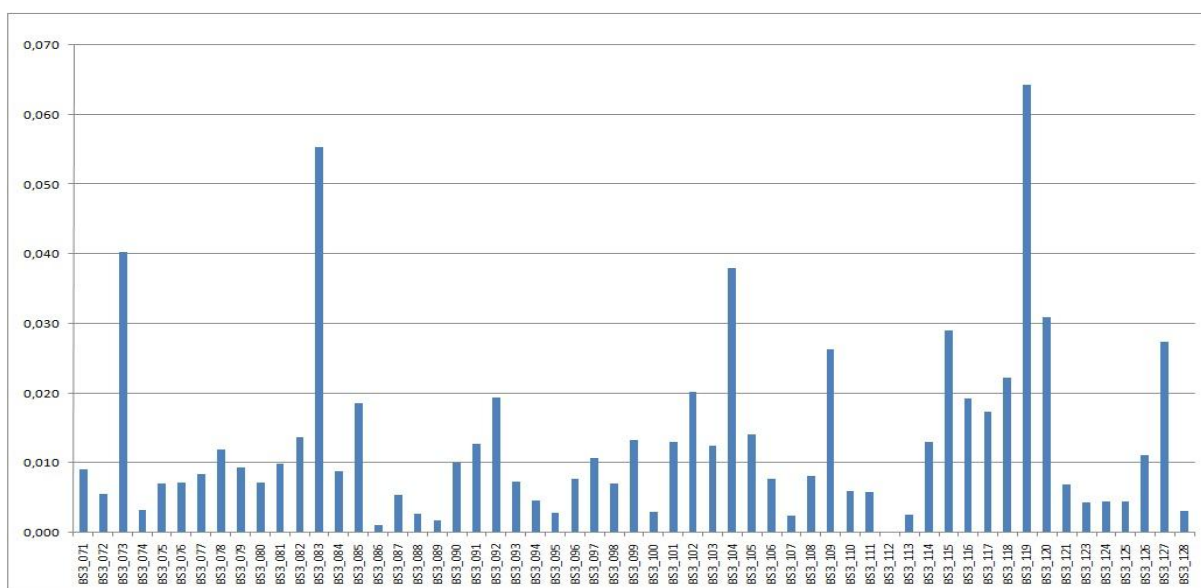
**Rysunek 42. Poziom WWA w powierzchniowych osadach dennych Morza Bałtyckiego w latach 1994-1998 (Helcom, 2002; Andrulewicz i Poutanen, 2002)**

Zawartość WWA w piaszczystych, niezanieczyszczonych osadach wodnych jest bardzo mała, rzędu 0,1 mg·kg<sup>-1</sup>, zaś osady bogate w materię organiczną, np. osady jezior, charakteryzują się często zawartościami WWA zbliżonymi do 1 mg·kg<sup>-1</sup>. Wysokie wartości WWA, rzędu od kilku do kilkudziesięciu, a nawet kilkuset mg·kg<sup>-1</sup> suchej masy, są notowane na obszarach bardziej narażonych na zanieczyszczenia, np. w okolicy portów, stoczni oraz ujść rzecznych (Głód, 1998; Guz i in., 2000).

Na rysunkach (Rysunek 43, Rysunek 44 oraz Rysunek 45) przedstawiono graficznie poziom zanieczyszczeń powierzchniowej warstwy osadów dennych z obszaru MFW BŚIII, związkami z grupy WWA (suma 16 analizów). Wyniki stężeń WWA dla 174 prób pobranych z tego obszaru zawierają się w przedziale od p. 0,001 do 0,086 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.

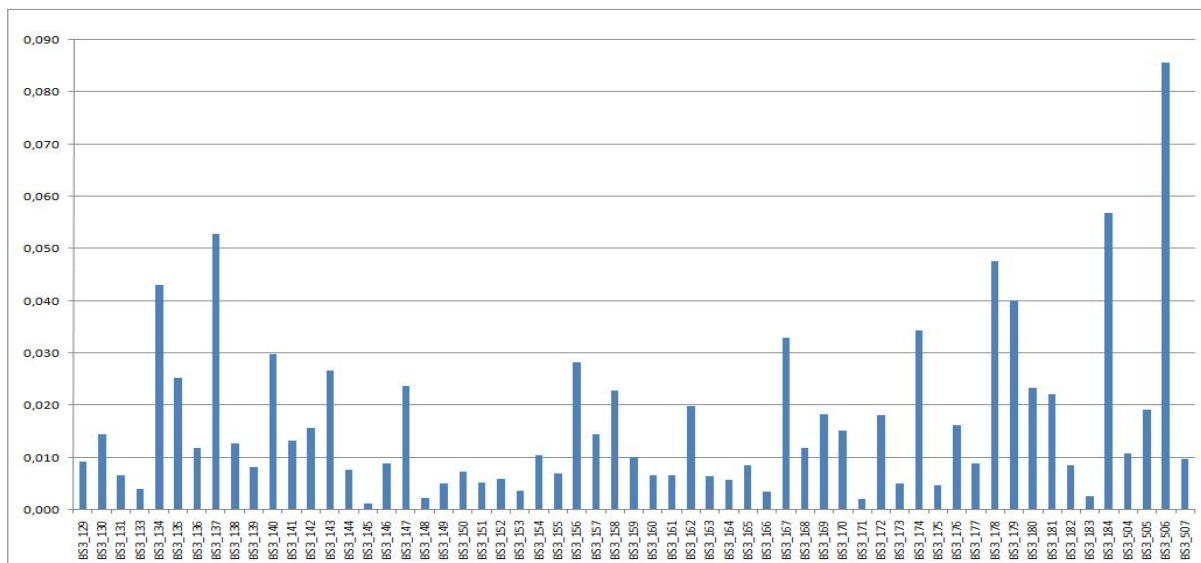


Rysunek 43. Stężenie sumy 16 WWA [mg·kg<sup>-1</sup>s.m.] w próbkach osadów z punktów pomiarowych BS3\_001 – BS3\_070 obszaru MFW BŚ III



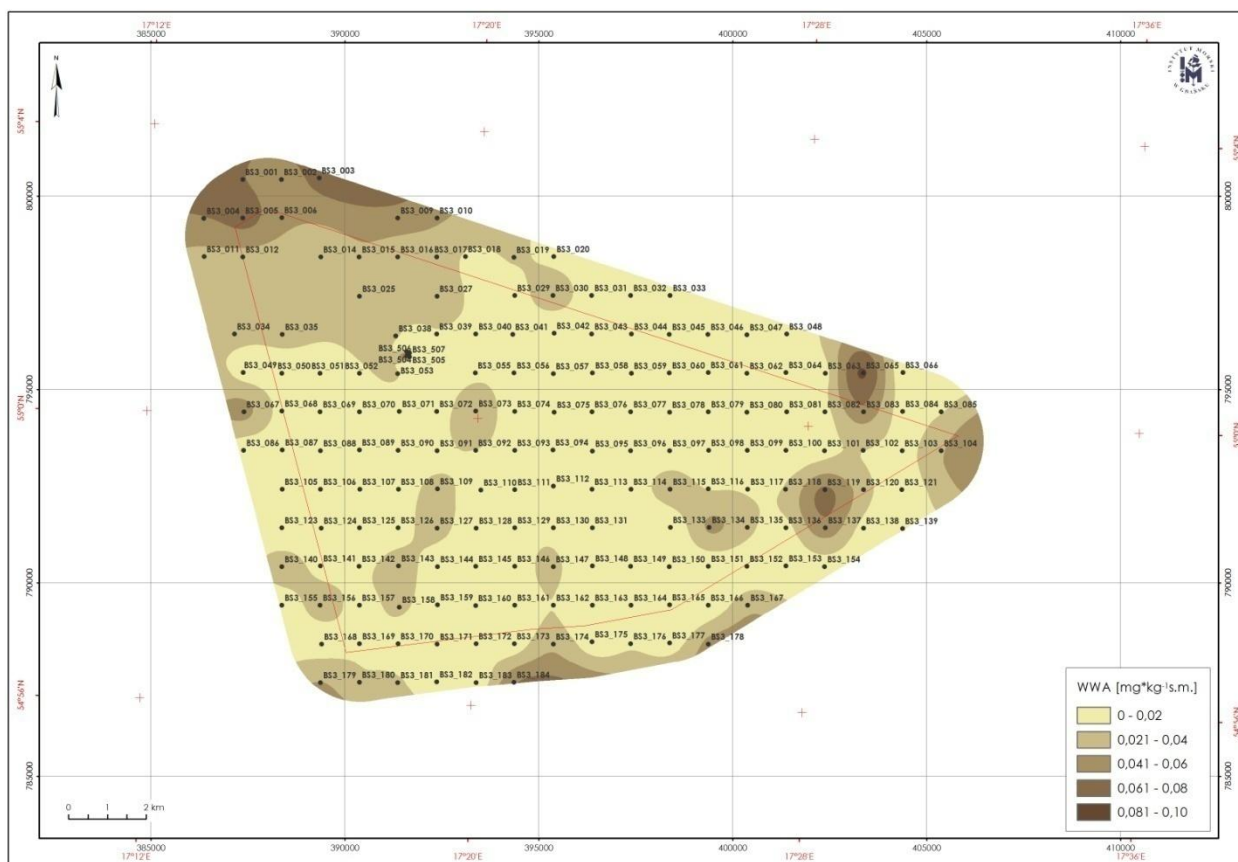
Rysunek 44. Stężenie sumy 16 WWA [mg·kg<sup>-1</sup>s.m.] w próbkach osadów z punktów pomiarowych BS3\_071 – BS3\_128 obszaru MFW BŚ III





Rysunek 45. Stężenie sumy 16 WWA [mg·kg<sup>-1</sup>·s.m.] w próbkach osadów z punktów pomiarowych BS3\_129 – BS3\_507 obszaru MFW BŚ III

Przestrzenny rozkład stężeń sumy WWA przedstawiony na Rysunek 46 dość wiernie odzwierciedla jakość osadów powierzchniowych badanego obszaru MFW BŚIII, zobrazowanych na Rysunek 20 w rozdziale 1.



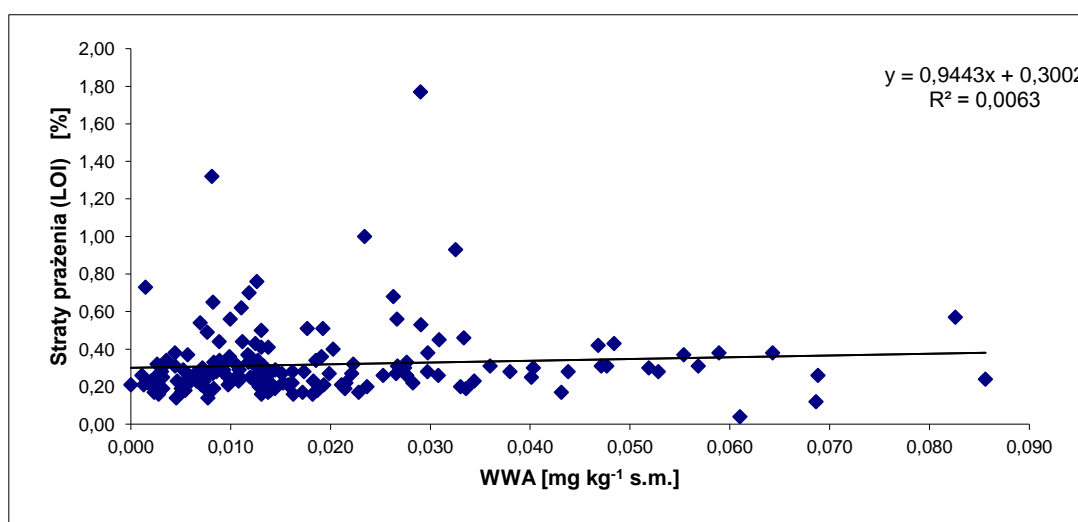
Rysunek 46. Rozkład stężenia sumy 16 WWA w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III

Podwyższone stężenia tej grupy związków (WWA) obserwowane są w rejonie występowania łąk i piasków na glinie. Odstępstwo stanowi kilka próbek piasków we wschodniej i południowo – wschodniej części obszaru, gdzie zaobserwowano również lekko podwyższone stężenia WWA. Niestety przy tak niskich wartościach stężeń nie można jednoznacznie określić powodu takiego stanu.

Niezależnie od przestrzennego zróżnicowania stężeń WWA, wszystkie próbki osadów pobrane w rejonie MFW BŚ III charakteryzują się niskimi stężeniami badanych analitów.

Zgodnie z danymi literaturowymi fenantren, fluorantenipirenu badanych próbkach powierzchniowych osadów dennych z obszaru MFW BŚ III, stanowią główne składniki procentowe badanej mieszaniny 16 WWA.

Podczas analizy otrzymanych wyników nie stwierdzono ścisłej zależności ( $R^2=0,006$ ) pomiędzy zawartością WWA a zawartością materii organicznej wyrażonej stratami przy prażeniu (LOI) (Rysunek 47). Wynikać to może z faktu niskiej jej zawartości w badanych osadach, w większości poniżej 1% s. m.



Rysunek 47. Zależność pomiędzy zawartością WWA i materią organiczną (LOI) w osadach z obszaru MFW BŚ III

Wyniki badań dotyczących analizy próbek powierzchniowego osadu dennego pobranych na obszarze MFW BŚIII nie odbiegają od danych literaturowych. Zachowany jest niski poziom stężeń sumy 16 WWA w piaszczystych osadach z małą zawartością materii organicznej. Zachowany jest także dysonans w poziomie stężeń 3-5 pierścieniowych WWA (acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen i benzo(a)fluoranten) oraz 2 i 6 pierścieniowych WWA (naftalen, acenaftylen, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene).

W celu identyfikacji źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w badanym obszarze, dokonano porównania ilorazu stężeń związków o małych (LMW) i dużych masach cząsteczkowych (HMW). Jego wynik dla większości prób jest mniejszy od 1. Dokonano także porównania ilorazu stężeń fluorantenu i pirenu, które mają taką samą masę cząsteczkową, ale różnią się stabilnością termodynamiczną. Wartości tego wskaźnika dla większości prób są większe od 1. Oba porównania wskazują na pirolityczne pochodzenie oznaczonych analitów z tej grupy związków. Uzyskane wyniki badań analizowanych stosunków WWA mogą wskazywać, iż źródłem zanieczyszczenia osadów powierzchniowych w badanym rejonie jest depozycja atmosferyczna zanieczyszczeń pochodzących

z procesów spalania. Wyjątek stanowią trzy próbki pobrane w punktach BS3\_119, BS3\_134 i BS3\_506, gdzie omawiane stosunki stężeń są odwrotne i wskazują na petrogeniczne pochodzenie analitów. Jedna z tych próbek (BS3\_506) została pobrana w miejscu wykrytego wraku, co można by tłumaczyć obecnością tam pozostałości produktów ropopochodnych.

W celach poglądowych porównano stężenia WWA z badanego obszaru z wartościami granicznymi określającymi stopień zanieczyszczenia urobku, które są przedstawione w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002 roku w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U Nr 55, poz. 498).

Z dokonanego porównania wynika, że stężenie żadnego z wymienionych w powyższym rozporządzeniu WWA (benzo(a)antracen ( $\geq 1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ ), benzo(b)fluoranten ( $\geq 1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ ), benzo(k)fluoranten ( $\geq 1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ ), benzo(ghi)perylene ( $\geq 1,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ ), benzo(a)piren ( $\geq 1,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ ), dibenzo(ah)antracen ( $\geq 1,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ ), indeno(123cd)piren ( $\geq 1,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ )) nie zostało przekroczone dla żadnej z pobranych próbek osadów.

### 5.2.6 Polichlorowane bifenyle (PCB)

Z punktu widzenia ochrony środowiska, ważną grupą substancji, występujących w próbkach wody są polichlorowane bifenyle (PCB). W latach sześćdziesiątych sformułowano przypuszczenie, że PCB nie są obojętne dla organizmów żywych, a w latach siedemdziesiątych wydano zakaz ich produkcji i stosowania. Od 1969 roku, to znaczy od daty pierwszego zbiorowego zatrucia w Japonii (choroba *Yusho*) olejem ryżowym, do którego w procesie produkcji przedostały się PCB, liczne badania wykazały obecność tych związków na wszystkich obszarach kuli ziemskiej. Ostatecznie zostały one sklasyfikowane przez Amerykańską Agencję do Spraw Ochrony Środowiska (Environmental Protection Agency - U.S. EPA), jak i Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer - IARC) jako substancje rakotwórcze i mutagenne (Lang, 1992).

PCB są to substancje syntetyczne, niewystępujące w środowisku w sposób naturalny, lecz są emitowane jedynie ze źródeł antropogennych i jak wskazują aktywnie prowadzone badania stanowią istotne zagrożenie dla środowiska. Występują zazwyczaj jako mieszanina 209 związków różniących się od siebie wyłącznie ilością i położeniem atomów chloru w cząsteczce. Stwierdzono istnienie pochodnych mono-, di-, tri-, aż do dekachlorobifenyli (Zakrzewski, 1995; Fuoco, 1995).

Polichlorowane bifenyle jako ciecz niepalne o bardzo dobrych, właściwościach dielektrycznych, odporne chemicznie były w znacznych ilościach produkowane w latach 1950 - 1970 i szeroko stosowane jako podstawowe komponenty cieczy izolacyjnych do napełniania transformatorów i kondensatorów oraz jako płyny hydrauliczne. Różne inne zastosowania PCB obejmowały płynowe wymienniki ciepła, płyny do pomp próżniowych, smary, ciecz chłodząco-smarującą przy obróbce skrawaniem, dodatki do farb i lakierów, farb drukarskich i graficznych, plastyfikatory do tworzyw sztucznych, a także jako środki konserwujące i impregnujące oraz jako składniki klejów i lepików (Jones, 1991). Ponadto mieszaniny polichlorowanych bifenyli były stosowane jako: rozpuszczalniki dla insektycydów i związków bakteriobójczych, inhibitory wzrostu drobnoustrojów w szklivach, plastykowe materiały dźwiękochłonne stosowane w kolejnictwie, plastykowe materiały dekoracyjne (PCV), i wiele innych (Jones, 1991).

Interdyscyplinarne badania nad toksycznością tych związków dowiodły, że związki te nie rozkładają się w organizmach żywych, a podlegają w nich procesowi kumulacji, blokują naturalną przemianę materii w organizmie i powodują trwałe uszkodzenia organów wewnętrznych, uszkadzają

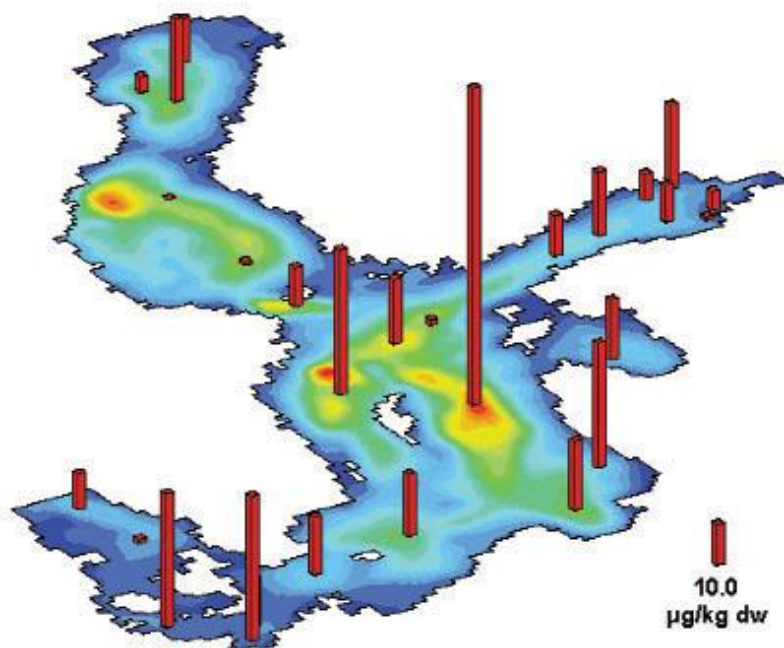
nieodwracalnie komórki systemu nerwowego, zaburzają proces przyswajania wapnia, powodują zakłócenia w funkcjonowaniu systemu odpornościowego organizmu, zmniejszając kod genetyczny, przy spalaniu w niskich temperaturach tworzą się z nich najbardziej toksyczne ze znanych trucizn - dioksyny i furany. (Lang, 1992)

Polichlorowane bifenyle charakteryzują się wysoką trwałością w środowisku, są trudno rozpuszczalne w wodzie (hydrofobowe), a dobrze rozpuszczalne w tłuszczach (lipofilne). Te cechy warunkują ich łatwe wchłanianie przez rośliny, spowalniając proces fotosyntezy, oraz przez skorupiaki i ryby, powstrzymując ich wzrost. Substancje te, współdziałając synergicznie z pestycydami i związkami arsenu, zmniejszają też rozrodczość organizmów wodnych, zwiększają śmiertelność larw, powodują zmniejszenie grubości skorupki jaj ptaków (Bołałek (red.), 2010).

Zdolność PCB do zalegania w środowisku jest zadziwiająca. Ślady ich odkryto właściwie wszędzie, nawet w próbkach pobranych w odległych regionach Arktyki i Antarktydy (Zakrzewski, 1995). Znaczne ilości tych związków transportowane są przez prądy powietrzne, są wymywane przez deszcze, transportowane przez wody powierzchniowe oraz wypłukiwane z gleby do wody. W wyniku transportu atmosferycznego i spływu rzeczno PCB weszły do obiegu w ekosystemach morskich i oceanicznych. Ulegają adsorpcji na powierzchni cząstek organicznych zawieszonych w wodzie i w procesie sedymentacji dostają się do osadów dennych. Ich kumulacji w osadach sprzyja wysoki udział frakcji mulistej i ilastej (< 0,063 mm) oraz duża zawartość materii organicznej (> 10%) (Bołałek (red.), 2010).

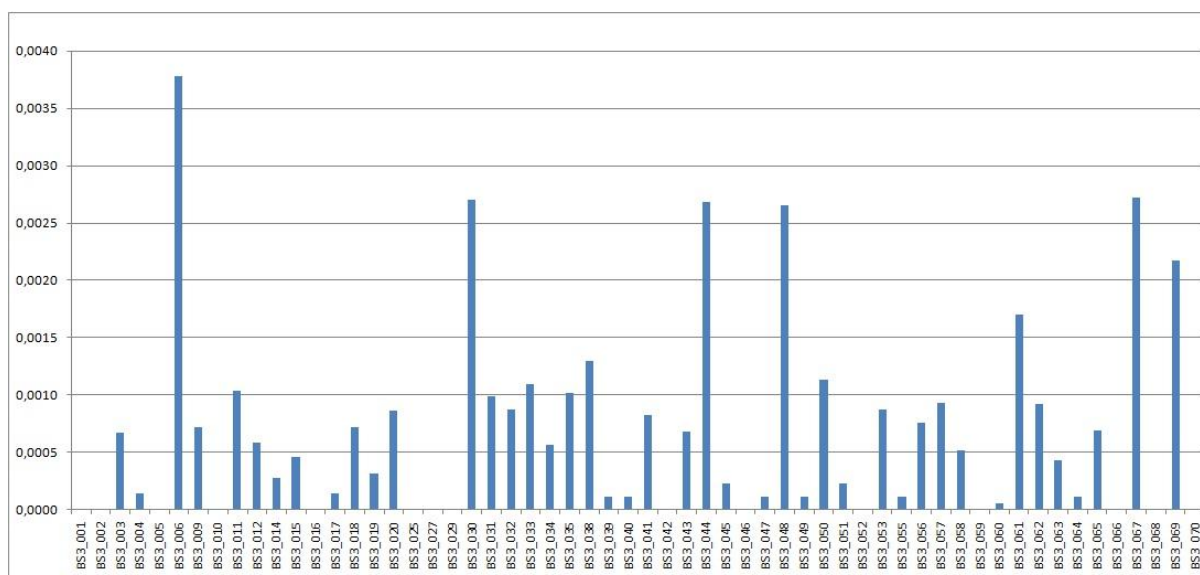
Wieloletnie badania monitoringowe stężenia PCB w wodach Morza Bałtyckiego wykazywały raczej niskie stężenia tych związków. Najwyższy poziom skażenia PCB zaobserwowano we wschodniej części Basenu Gotlandzkiego oraz Zatoce Lubeckiej i Kilońskiej. Badania PCB w osadach wzdłuż szwedzkiego wybrzeża Bałtyku ujawniło stężenia tych związków w zakresie od około 2 do 33 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. Podwyższone stężenie (do 100 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.) stwierdzono w pobliżu Sztokholmu. Stężenia PCB w osadach powierzchniowych Głębi Landsortskiej były niskie (3 -10 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.) - Rysunek 48.

Raczej niskie stężenia w zakresie od około 2 do 14 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. odnotowano również w Zatoce Botnickiej (HELCOM, BSEP, 82B, 2002). Także niskie stężenie 6 kongenerów PCB (z wyjątkiem 105) zostały oznaczone w osadach Zatoki Gdańskiej tj. 27 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. w Głębi Gdańskiej, 14 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. w pobliżu portu w Gdyni 7 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. w pobliżu ujścia Wisły. Pomimo, że zarówno port w Gdyni, jak i ujście Wisły są źródłami PCB w Zatoce Gdańskiej, to podwyższone ich koncentracje w osadach Basenu Gdańskiego potwierdzają dominującą rolę frakcji drobnodispersyjnych i materii organicznej w kumulowaniu zanieczyszczeń. Zarówno na przedpolu ujścia Wisły, jak i portu Gdynia występują osady piaszczyste (Uścińowicz, 2011). Badania osadów wykonane przez Pazdro (2004) w Zatoce Gdańskiej wykazały, że zawartość poszczególnych kongenerów PCB waha się od 0,0003 do 0,0122 mg·kg<sup>-1</sup>. Na ogół wyższe zawartości odnotowywano w pobliżu toru wodnego ze Świnoujścia do Szczecina w Zalewie Szczecińskim. Natomiast w osadach Głębi Gdańskiej stężenia PCB wynosiły 0,005 mg·kg<sup>-1</sup>, a w osadach Bałtyku zachodniego od 0,0019 do 0,0025 mg·kg<sup>-1</sup> (Sapota, 2006).

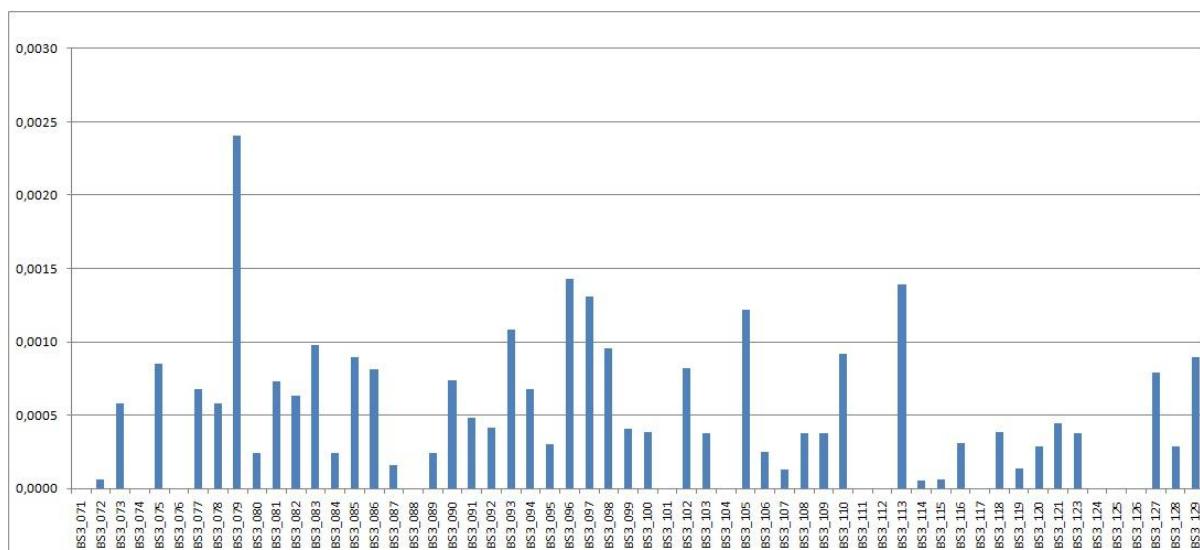


Rysunek 48. Poziom sumy 7 PCB w powierzchniowych osadach dennych Morza Bałtyckiego w latach 1994-1998. (Helcom, 2002; Andrulewicz i Poutanen, 2002)

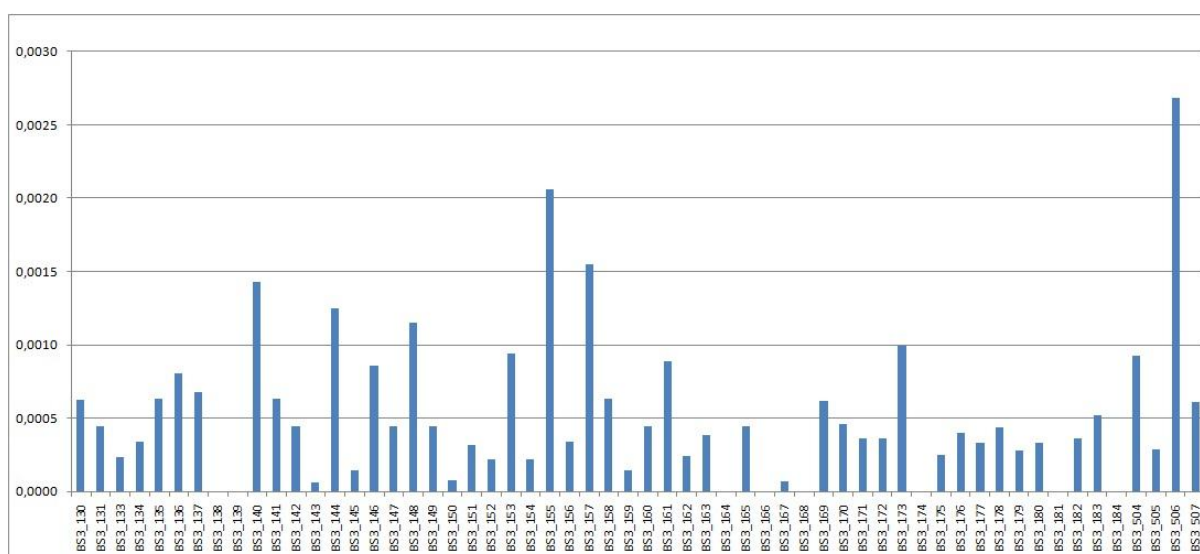
Wyniki badań zawartości związków z grupy PCB (suma 7 kongenerów) (IUPAC nr 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III, przedstawiono graficznie na rysunkach: Rysunek 49, Rysunek 50 oraz Rysunek 51. Wyniki stężeń sumy 7 PCB dla prób pobranych z badanego obszaru zawierają się w przedziale od p. 0,0001 do 0,0038 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.



Rysunek 49. Stężenie sumy 7 PCB [mg·kg<sup>-1</sup>s.m.] w próbkach osadów z punktów pomiarowych od BS3\_001 – BS3\_070 obszaru MFW BŚ III



Rysunek 50. Stężenie sumy 7 PCB [mg·kg<sup>-1</sup>s.m.] w próbkach osadów z punktów pomiarowych od BS3\_071 – BS3\_129 obszaru MFW BŚ III



Rysunek 51. Stężenie sumy 7 PCB [mg·kg<sup>-1</sup>s.m.] w próbkach osadów z punktów pomiarowych od BS3\_130 – BS3\_507 obszaru MFW BŚ III

Wyniki stężeń sumy siedmiu kongenerów PCB dla 35 prób pobranych z obszaru MFW BŚ III, znajdują się poniżej granicy oznaczalności metody tj. 0,0001 mg·kg<sup>-1</sup>. Wśród 174 próbek pobranych z omawianego obszaru, w 139 sumę siedmiu kongenerów oznaczono w granicach od 0,0001 do 0,0038 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.

Otrzymane wyniki nie odbiegają od danych literaturowych dotyczących powierzchniowych osadów dennych południowego Bałtyku, lecz znajdując się w ich dolnym zakresie, wskazują na spadek stężenia tych związków w czasie (Bogdaniuk i in., 2012; Konat, Kowalewska, 2001; Kowalewska, Konat, 1999; Sapota, 2006). Najczęściej pojawiającymi się kongenerami w analizowanych próbkach powierzchniowych osadów były PCB 138, 180 i PCB 153, co uzasadnione jest własnościami hydrofobowymi i tendencją do sorpcji tych związków na cząstkach stałych



W celach poglądowych porównano stężenia sumy PCB z poszczególnych obszarów z wartościami granicznymi określającymi stopień zanieczyszczenia urobku, które są przedstawione w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002 roku w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U Nr 55, poz. 498).

Z dokonanego porównania wynika, że stężenie sumy siedmiu kongenerów PCB (nr 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) ( $\geq 0,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.), nie zostało przekroczone dla żadnej z pobranych próbek z badanego obszaru MFW BŚ III.

### 5.2.7 Olej mineralny

Ropa naftowa rozlana na morzu podlega wielu procesom wywierającym istotny wpływ na rozmieszczenie jej pozostałości w środowisku morskim. Natychmiast po rozlaniu rozpoczyna się rozprzestrzenianie ropy na powierzchni morza. Szybkość i kierunek zależą głównie od temperatury wody, kierunku wiatru i prądów. Jednocześnie odbywa się odparowywanie lotnych składników ropy. Węglowodory zawierające do 12 atomów węgla w cząsteczce, wrzące poniżej 250-260°C, odparowują już w ciągu kilku godzin. Węglowodory wrzące w wyższych temperaturach pozostają na powierzchni morza dłużej i na skutek ruchu mas wodnych ulegają dalszej dyspersji i rozpuszczeniu. Powierzchnia morza należy do strefy kontaktowej, gdzie bezpośrednie skutki rozlewu utrzymują się najdłużej, albo w postaci filmu (cienka, monomolekularna warstwa) lub jako agregaty smolne, z których część wskutek zmiany ciężaru właściwego może opadać na dno. W późniejszym etapie następuje dalsze rozprzestrzenianie się ropy: część jest akumulowana w organizmach żywych, pozostała natomiast przedostaje się do osadów dennych, gdzie tempo degradacji jest małe ze względu na niską temperaturę oraz ograniczony dostęp światła i warunki tlenowe (Gutter-Grudziński, 2012; Fabisiak, 2008).

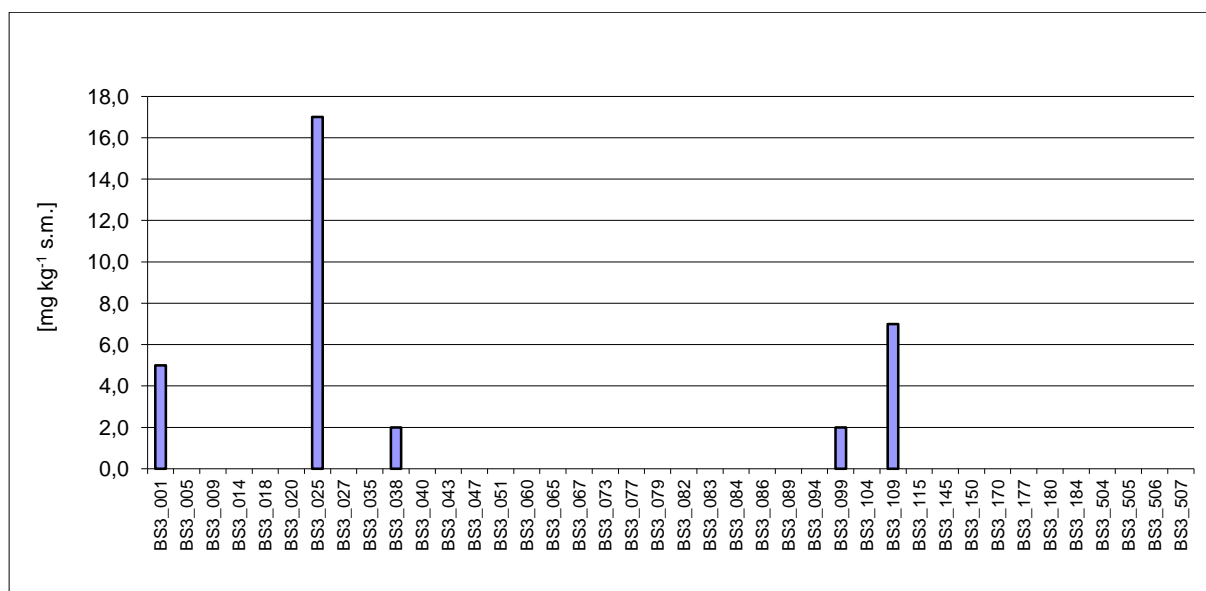
Największym źródłem zanieczyszczeń olejowych jest spływ rzekami z lądu. Jest to spowodowane zanieczyszczonymi wodami technologicznymi z zakładów przemysłowych, wodami po myciu pojazdów mechanicznych i splukiwaniem paliw i olejów gubionych przez samochody na utwardzonych parkingach i ulicach. Drugim poważnym źródłem oleju jest normalna (a więc bezawaryjna) eksploatacja statków, w tym również statków sportowych. Dopiero na trzecim miejscu (w skali światowej) są katastrofy zbiornikowców. Niewiele ustępują im zanieczyszczenia olejowe wprowadzane przez atmosferę. Są to głównie skutki niepełnego spalania paliw płynnych w silnikach i kotłowniach lub elektrociepłowniach. Na ostatnim miejscu znajduje się wydobywanie ropy spod dna morskiego, czyli działalność platform poszukiwawczych i produkcyjnych (Gierak, 1995; Fabisiak, 2008; Korzeniowski, 1998).

Oprócz wymienionych powyżej antropogenicznych źródeł tych związków istnieją także źródła naturalne. W przypadku osadów dennych i wód przydennych południowego Bałtyku, może to być migracja węglowodorów węglonnych wzdłuż stref dyslokacyjnych (uskoków) i przez strefy wyklinowań kompleksów osadowych. Zostały prowadzone badania, które dowiodły, że wzdłuż uskoków dochodzi do wstępującej migracji węglowodorów płynnych i gazowych. Dowiedziono także, że do migracji węglowodorów dochodzi również w niezwiązanych ze strefami dyslokacyjnymi usytuowanych równoległych do regionalnych wyklinowań osadów podłoża (Jaworowski i in., 2010).

Anomalna obecność tej grupy związków została oznaczona w osadach i wodach dennych w miejscach wykluczających związek obecności tych substancji z działalnością człowieka (Rozdz. 3).

Ropa naftowa i produkty ropopochodne należą do tych zanieczyszczeń, które mogą gromadzić się w osadach dennych. Proces akumulacji substancji ropopochodnych jest spowodowany dużą pojemnością sorpcyjną składników osadów dennych (Belkina, 2006). Czas, podczas którego składniki oleju i produkty ich degradacji pozostają w osadach dennych, zależy od wielu czynników, takich jak: rodzaj osadu, temperatura, rodzaj oleju, zawartość składników odżywczych, tempo rozkładu biologicznego itd. (Nikanorov i Stradomskaya; 2003). Siła sorpcji węglowodorów w osadach zmienia się w zależności od rodzaju węglowodoru oraz zawartości w osadzie materii organicznej.

W badanym obszarze MFW BŚ III stężenie oleju mineralnego było niskie. Poniżej przedstawiono graficznie (Rysunek 52) poziom zanieczyszczeń powierzchniowej warstwy osadów dennych z obszaru MFW BŚ III, związkami z grupy węglowodorów ropopochodnych w zakresie od C<sub>10</sub> do C<sub>40</sub> (oleje mineralne). Wyniki stężeń oleju dla większości próbek z obszaru MFW BŚ III, znajdują się poniżej dolnej granicy oznaczalności metody tj. 1 mg·kg<sup>-1</sup>. Jedynie w pięciu próbkach (BS3\_001, BS3\_025, BS3\_038, BS3\_099, BS3\_109) stężenie oleju wynosiło odpowiednio 5, 17, 2, 2 i 7 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. Jest to bardzo niski poziom stężeń tych zanieczyszczeń, co świadczy o czystości badanego rejonu pod względem omawianych zanieczyszczeń. W próbkach pobranych w rejonie wykrytego wraku nie stwierdzono obecności oleju powyżej granicy oznaczalności metody analitycznej.



**Rysunek 52. Stężenie oleju [mg·kg<sup>-1</sup>s.m.] w próbkach osadów z wytypowanych punktów pomiarowych obszaru MFW BŚ III**

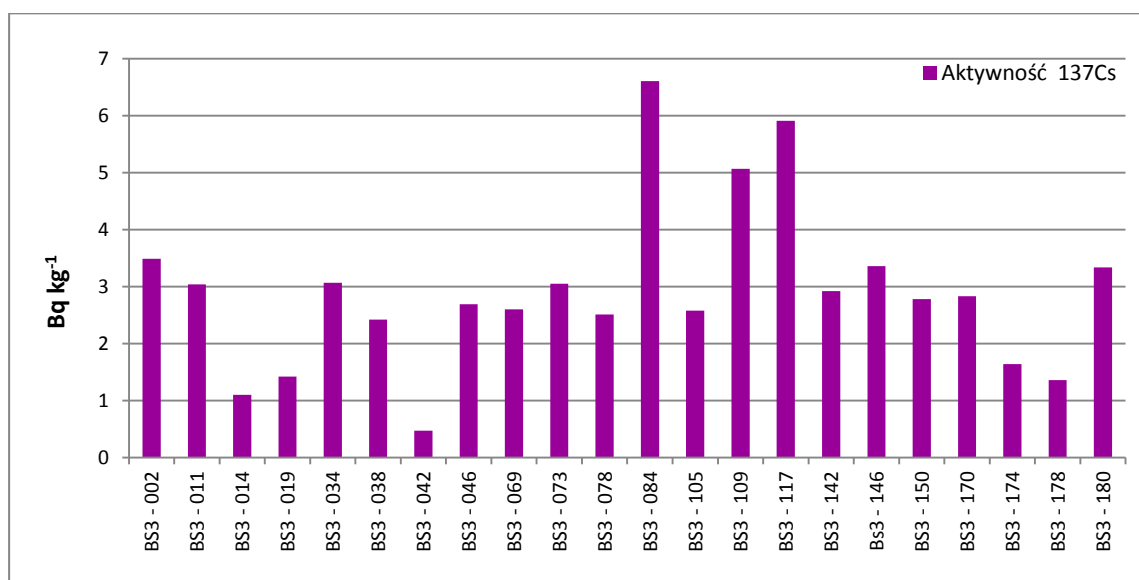
W literaturze jest mała dostępność danych dotyczących zawartości oleju w osadach dennych południowego Bałtyku. Wiadomo natomiast, że w pobliżu wraków posadowionych w dnie morskim, które często tonęły wraz z paliwem lub przewożonymi towarami (np. oleje mineralne) istnieje ryzyko wydostania się tych zanieczyszczeń do środowiska, np. w badaniach próbek osadów dennych pobranych w 2011 r. w pobliżu wraku „Burgmeister Petersen” leżącego w wodach Zatoki Gdańskiej oznaczono oleje w stężeniu od 3 -82 mg·kg<sup>-1</sup>s.m. (Dembska i in., 2011). Oznaczone stężenia oleju mineralnego w obszarze MFW BŚ III są znikomo małe, dla porównania w osadach Zatoki Arabskiej (Kuwejt) węglowodory ropopochodne oznaczono w osadach umiarkowanie zanieczyszczonych na poziomie 50-89 mg·kg<sup>-1</sup> i bardzo zanieczyszczonych na poziomie 266-1448 mg·kg<sup>-1</sup> (Massoud, 1996).

Niskie wyniki stężeń są adekwatne do jakości badanych osadów (piaszczyste i żwirowe), które mają niską podatność sorpcyjną oraz korelują z niską zawartością w nich materii organicznej.

Należy zwrócić uwagę na możliwość występowania w osadach i wodach przydennych badanych rejonów węglowodorów płynnych pochodzących z węglownych struktur geologicznych.

## 5.2.8 Radionuklidy

Analizy stężeń promieniotwórczych  $^{137}\text{Cs}$  przeprowadzono w 22 próbkach osadów dennych zaliczanych do osadów gruboziarnistych z dominującą frakcją piasków. Potwierdzają to gęstości próbek, które pozostawały w granicach od 1,45 do 1,62 g cm<sup>-3</sup> dając wartość średnią 1,52 g cm<sup>-3</sup>, która jest około dwukrotnie większa od gęstości osadów o charakterze mulistym i ilastym. Średnia gęstość osadów w Głębi Gdańskiej wynosi 0,77 g cm<sup>-3</sup> a w Głębi Bornholmskiej 0,79 g cm<sup>-3</sup>. Taka struktura badanych osadów MFW BŚ III, znalazła swoje odzwierciedlenie w niskich stężeniach promieniotwórczych  $^{137}\text{Cs}$  zmieniających się w granicach od 1,10 do 6,61 Bq kg<sup>-1</sup> (Rysunek 53). Dla porównania, w 2010 roku, stężenie promieniotwórcze  $^{137}\text{Cs}$  w warstwie powierzchniowej osadów dennych w obszarze Głębi Gdańskiej przekraczało 200 Bq kg<sup>-1</sup>, natomiast w Głębi Bornholmskiej wynosiło ok. 50 Bq kg<sup>-1</sup> (Zalewska i Suplińska, 2013).



**Rysunek 53. Stężenie promieniotwórcze  $^{137}\text{Cs}$  w powierzchniowych osadach dennych z obszaru MFW BŚ III**

Różnice w wartościach obserwowanych aktywności  $^{137}\text{Cs}$  wynikają bezpośrednio z tego, że  $^{137}\text{Cs}$  akumulowany jest głównie przez zawieszoną w kolumnie wody materię organiczną (organizmy fauny i flory), która transportowana jest następnie do dna tworząc wraz z materią nieorganiczną kolejne warstwy osadów dennych. W przypadku badanych próbek osadów dennych  $^{137}\text{Cs}$  sorbowany jest tylko powierzchniowo na cząstkach mineralnych, co jest przyczyną niskich aktywności.

Stężenia promieniotwórcze  $^{90}\text{Sr}$  w osadach mulistych pozostają na zdecydowanie niższym poziomie niż stężenia  $^{137}\text{Cs}$ . Maksymalne stężenia  $^{90}\text{Sr}$  w 2008 roku odnotowane w Głębi Bornholmskiej i Gdańskiej wyniosły odpowiednio 4,6 Bq kg<sup>-1</sup> i 2,1 Bq kg<sup>-1</sup> (Zalewska i Suplińska, 2013). W związku z powyższym należy się spodziewać, że w przypadku osadów z dominującą frakcją piasków stężenia  $^{90}\text{Sr}$  pozostaną poniżej progu oznaczalności. To było podstawą do odstąpienia od analizy  $^{90}\text{Sr}$  w osadach z rejonu MFW BŚ III, uznając je za bezzasadne.

### 5.2.9 Tributyllocyna (TBT)

Związki cynoorganiczne należą do grupy związków metaloorganicznych. Są to szczególnie niebezpieczne, dla całej biosfery związki, które w dużej części posiadają właściwości rakotwórcze i mutagenne. Związkiem o najwyższej toksyczności jest tributyllocyna (TBT), która w środowisku ulega rozkładowi na dibutyllocynę (DBT) i monobutyllocynę (MBT)

Główne skażenie środowiska związkami cynoorganicznymi pochodzi ze źródeł antropogenicznych. Początkowo mono- i dialkilo- pochodne związki cynoorganiczne znalazły zastosowanie przy produkcji wyrobów z polichlorku winylu, jako stabilizatory chroniące ten polimer przed degradacją pod wpływem światła i ogrzewania. Obecnie jest znanych powyżej 800 związków należących do tej grupy i są one stosowane głównie (Albalat i in., 2002; Gosz i in., 2011; Hoch, 2001; Horiguchi i in., 2006):

- przy produkcji polimerów (70%), głównie jako stabilizatory przy produkcji PCV;
- jako biocydy (20%)m. in.: do produkcji preparatów grzybobójczych, roztoczobójczych, jajobójczych, środków odstraszających gryzonie, środków do impregnacji drewna, papieru, skór, farb przeciwporostowych używanych do malowania statków;
- do produkcji pochodnych metaloorganicznych (7%).

W środowisku naturalnym związki cynoorganiczne powstają w znikomej ilości w procesie biometylacji.

Już w latach siedemdziesiątych zauważono zależność pomiędzy obecnością związków trójbutyllocyny (TBT), a częstotliwością anomalii u morskich mięczaków (Wang i in., 2010; Yamamoto i in., 2009). W 1991 państwa europejskie wprowadziły zakaz stosowania farb przeciwporostowych zawierających związki cynoorganiczne (Hoch, 2001; Revathi i Munuswamy, 2010; Strand i in., 2003; Sook i in., 2008).

Jednak pomimo licznych restrykcji stosowanych w wielu krajach, związki te były nadal używane do pokrywania statków oceanicznych i głębinowych, a także do statków o długości większej niż 25 m. Spowodowane to było głównie czynnikami ekonomicznymi, którymi kierowali się armatorzy. Część podwodna statku, nie chroniona systemem farb przeciwporostowych, może zgromadzić na metrze kwadratowym powierzchni około 150 kg organizmów w ciągu sześciu miesięcy przebywania w morzu. Natomiast proponowane na rynku farby oparte na polimerach o kontrolowanej prędkości degradacji, farby bezcynowe samopolerujące się, dające zabezpieczenie na 5 lat oraz farby na elastomerach silikonowych są około trzech razy droższe od farb zawierających TBT [Bogdaniuk, 2012].

W 2001 roku została podpisana przez 69 sygnatariuszy Kowencja dotycząca Kontroli Szkodliwych Systemów Przeciwporostowych na statkach. Konwencja ta w sposób restrykcyjny zakazała stosowania farb opartych na związkach cyny na statkach nowych i rybackich do 1.01.2003r oraz usunięcie z obiegu statków starszych z tego typu pokrywami i całkowity zakaz stosowania farb opartych na związkach cyny do 1.02.2008r.

Pomimo wprowadzonych ograniczeń związki cyny jeszcze przez długi czas będą stanowić zagrożenie dla środowiska i biocenoz morskich, ponieważ wykazują tendencję do sorpcji na cząstkach stałych. Zastosowanie powyższych zakazów w wielu krajach spowodowało zmniejszenie stężenia związków cynoorganicznych w wodach, ale ich zawartość w osadach utrzymuje się na podobnym poziomie (Bogdaniuk, 2012). Od 10 do 70% tych związków w wodzie jest zaadsorbowana na materii zawieszanej. Wraz z cząstkami stałymi związki cynoorganiczne przechodzą do osadów dennych.

Szczególnie łatwo adsorpcja zachodzi na minerałach gliniastych i tlenkach metali (o ujemnym ładunku powierzchni) (Hoch, 2001; Hamer i Karius, 2005; Santos i in., 2006).

Zawartość tributyllocyny (TBT) w badanym osadzie z rejonu MFW BŚ III występowała na poziomie poniżej  $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ . Stężenia te były typowe dla osadów piaszczystych południowego Bałtyku (Helcom, 2002). Generalnie podwyższone stężenia TBT spotyka się w osadach zlokalizowanych w portach, kanałach portowych, stoczniach oraz w pobliżu torów wodnych. Dla przykładu stężenie TBT w osadach portowych Finlandii wynosi od  $0,003\text{-}0,200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ , w Szwecji od  $0,002$  do  $7,217 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ , w Gdyni około  $2,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$  natomiast w osadach portu Gdańskiego, który sąsiaduje ze stocznia remontową, stężenie to wynosi około  $8,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$  (Bogdaniuk i in., 2012; Sapota i in., 2012).

### **Ocena osadu z rejonu MFW BŚ III w oparciu o obowiązujące przepisy prawne**

Zgodnie z ustawą o odpadach z 14 grudnia 2012r. (Dz. U. 2013 r., poz. 21 - art. 2 pkt 7), aby stwierdzić, czy osady z badanego rejonu MFW BŚ III można przemieszczać w obrębie wód, tzn. stwierdzić, czy nie są niebezpieczne, odniesiono przeprowadzone wyniki badań do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 13.05.2004, w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne (Dz.U. 2004r, Nr 128 poz. 1347 - §7).

Zgodnie z § 4 pkt. 1 Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 13.05.2004, w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne (Dz.U. 2004r, Nr 128 poz. 1347) porównano stężenia badanych składników z wartościami dopuszczalnymi stężeń, określonych w Załączniku nr 3 do w/w rozporządzenia.

Ze względu na uchylene Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003r w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z klasyfikacją i oznakowaniem (Dz. U. Nr 199, poz. 1948) oraz uchylene Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji i preparatów chemicznych (Dz. U. Nr 171, poz. 1666) przywołanych w Załączniku nr 3, zestawienie własności składników wykonano korzystając z Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008r w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 oraz Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 10 sierpnia 2012r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin (Dz. U. 2012 nr 0 poz. 1018). Zestawienie własności badanych substancji przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 9. Klasyfikacja substancji chemicznych w świetle Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 oraz Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 10 sierpnia 2012 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin (Dz. U. 2012, Nr 0 poz. 1018)

Nazwa substancji	Wysoce toksyczne T+ R28, R27, R26, R39	Toksyczne T R24, R23,R25, R67,	Szkodliwe Xn R20, R22,R33, R21,R48/20, Xn;R48/20, T;R48/23-25	Żrące C R35	Żrące C R34	Drażniące Xi R41	Drażniące Xi R36, R37, R38	Rakotwórcze kategoria 1 lub 2	Rakotwórcze kategoria 3	Szkodliwe na rozrodczość R60 i R61	Szkodliwe na rozrodczość R62 i R63	Mutagenne R46	Mutagenne R40
<b>Benzo(a)antracen</b>	-	-	-	-	-	-	-	H350	-	-	-	-	-
<b>Chryzen</b>	-	-	-	-	-	-	-	H350	-	-	-	-	-
<b>Benzo(b)fluoranten</b>	-	-	-	-	-	-	-	H350	-	-	-	-	-
<b>Benzo(k)fluoranten</b>	-	-	-	-	-	-	-	H350	-	-	-	-	-
<b>Benzo(a)piren</b>	-	-	-	-	-	-	-	H350	-	H360FD	-	H340	-
<b>Indeno(1,2,3-cd)piren</b>	-	-	-	-	-	-	-	H350	-	-	-	-	-
<b>Dibenzo(a,h)antrac-en</b>	-	-	-	-	-	-	-	H350	-	-	-	-	-
<b>Benzo(ghi)perylene</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>PCB jako grupa związków</b>	-	-	H373	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Arsen - związki</b>	H300	H301, H331-	-	-	H314	-	-	H350	-	-	-	-	-



Nazwa substancji	Wysoce toksyczne T+ R28, R27, R26, R39	Toksyczne T R24, R23,R25, R67,	Szkodliwe Xn R20, R22,R33, R21,R48/20, Xn;R48/20, T;R48/23-25	Żrące C R35	Żrące C R34	Drażniące Xi R41	Drażniące Xi R36, R37, R38	Rakotwórcze kategoria 1 lub 2	Rakotwórcze kategoria 3	Szkodliwe na rozrodczość R60 i R61	Szkodliwe na rozrodczość R62 i R63	Mutagenne R46	Mutagenne R40
<b>Chrom - związki</b>	-	H311	H312	H314	H314	-	-	H350	-	-	H361f	H340	-
<b>Cynk - związki</b>	-	-	H302	-	H314	H318	-	-	-	-	-	-	-
<b>Kadm - związki</b>	-	H301	H312, H372, H373	-	-	-	-	H350	-	-	H361f	H340	-
<b>Miedź - związki</b>	-	-	H302	-	H314	H318	H315, H319	-	-	-	-	-	-
<b>Nikiel - związki</b>	-	-	H302	-	-	-	-	H350i	-	-	-	-	H351
<b>Ołów - związki</b>	H300, H310	-	H302, H372, H373	-	-	-	-	-	H351	H360D	H361f	-	-
<b>Rtęć - związki</b>	H300, H310, H300	H301, H311	H302, H372,		H314		H319, H335, H315						
<b>TBT</b>		H301	H372, H312			H315	H319						
<b>Oleje mineralne</b>								H350					

Na podstawie zestawienia własności analizowanych substancji oraz wyników badań stężeń poszczególnych składników dla każdej analizowanej próbki osadu dennego wyliczono % masowy dla poszczególnych substancji określonych w załączniku nr 3 do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 13.05.2004 r. w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne (Dz. U. 2004 r., Nr 128 poz. 1347). Wartości graniczne, do których odniesiono otrzymane wyniki przedstawiono w Tabela 10.

**Tabela 10. Zestawienie stężeń granicznych określonych w załączniku nr 3 Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 15 maja 2004 r w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne**

Lp.	Substancje	Stężenie, dla którego uznaje się, że odpad nie posiada składników
1.	Jedna lub więcej substancji wysoce toksycznych	łącznie stężenia – poniżej <b>0,1%</b>
2.	Jedna lub więcej substancji toksycznych	łącznie stężenia – poniżej <b>3%</b>
3.	Jedna lub więcej substancji szkodliwych	łącznie stężenia – poniżej <b>25%</b>
4.	Jedna lub więcej substancji żrących określonych jako R35	łącznie stężenia – poniżej <b>1%</b>
5.	Jedna lub więcej substancji żrących określonych jako R34	łącznie stężenia – poniżej <b>5%</b>
6.	Jedna lub więcej substancji drażniących określonych jako R41	łącznie stężenia – poniżej <b>10%</b>
7.	Jedna lub więcej substancji drażniących określonych jako R36, R37, R38	łącznie stężenia – poniżej <b>20%</b>
8.	Jedna substancja rakotwórcza kategorii 1 lub 2	Stężenie – poniżej <b>0,1%</b>
9.	Jedna substancja rakotwórcza kategorii 3	Stężenie – poniżej <b>1%</b>
10.	Jedna substancja szkodliwa na rozrodczość kategorii 1 lub 2 określana jako R60, R61	Stężenie – poniżej <b>0,5%</b>
11.	Jedna substancja szkodliwa na rozrodczość kategorii 3 określana jako R62, R63	Stężenie – poniżej <b>5%</b>
12.	Jedna substancja mutagenna kategorii 1 lub 2 określana jako R46	Stężenie – poniżej <b>0,1%</b>
13.	Jedna substancja mutagenna kategorii 3 określana jako R40	Stężenie – poniżej <b>1%</b>

Przeprowadzona analiza wielkości stężeń składników, które mogą powodować, że osad denny jest odpadem niebezpiecznym wykazała, że stężenia badanych składników **we wszystkich badanych próbkach osadów dennych nie przekroczyły dopuszczalnych stężeń** określonych w Załączniku nr 3 do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2004 r. w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne (Dz. U. 2004 nr 128 poz. 1347). Tym samym można stwierdzić, że badane osady nie są niebezpieczne i mogą być przemieszczane w obrębie wód.

## 6. Podsumowanie wyników i wnioski

Analizowane powierzchniowe osady dennego z obszaru MFW BŚ III należą do osadów nieorganicznych o zawartości materii organicznej (wyrażonej stratami przy prażeniu (LOI)) poniżej 10%.

Zawartość fosforu ogólnego) w badanym rejonie występowała na poziomie od 145 do 785 mg·kg<sup>-1</sup> s.m., natomiast azotu ogólnego od 84 do 2930 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. Stężenia te nie przekroczyły wartości typowych dla substancji biogenicznych w osadach południowego Bałtyku. Wyższe stężenia fosforu oraz azotu ogólnego zaobserwowano w północno-zachodniej oraz południowo-zachodniej części obszaru MFW BŚ III, gdzie stwierdzono obecność osadów gliniastych i piasków na glinach.

Badane osady charakteryzowały się niskimi zawartościami metali ciężkich. Stężenie rtęci i kadmu występowało w większości pobranych próbek osadu, poniżej dolnej granicy oznaczalności, która dla rtęci wynosiła 0,01 mg·kg<sup>-1</sup> s.m., natomiast dla kadmu 0,05 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. Stężenie ołowiu wahało się w granicach od 0,96 do 7,40 mg·kg<sup>-1</sup> s.m., miedzi od 0,25 do 45,0 mg·kg<sup>-1</sup> s.m., niklu od 0,38 do 11,82 mg·kg<sup>-1</sup> s.m., arsenu od poniżej 1,25 do 5,05 mg·kg<sup>-1</sup> s.m., zaś stężenie cynku w badanym osadzie nie przekroczyło wartości 60 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.

Analiza labilnej formy metali wykazała, że w omawianym obszarze MFW BŚ III ponad 70% ołowiu i 54% miedzi obecnych w badanym osadzie może w sprzyjających warunkach przejść z osadu do toni wodnej. Cynk, nikiel i chrom obecne w badanym osadzie są związane z nim w większości w sposób trwały. Tylko 31% Zn, 36% Ni oraz 29% Cr może w sprzyjających warunkach przejść z osadu do toni wodnej.

Wszystkie próbki pobrane w rejonie MFW BŚ III z powierzchniowej warstwy osadów dennych charakteryzowały się niskimi stężeniami badanych analitów WWA i zawierały się w przedziale od p. 0,001 do 0,086 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. Uzyskane wyniki badań analizowanych stosunków WWA mogą wskazywać, iż źródłem zanieczyszczenia osadów powierzchniowych w badanym rejonie jest depozycja atmosferyczna zanieczyszczeń pochodzących z procesów spalania (pyły). Wyjątek stanowią trzy próbki pobrane w punktach BS3\_119, BS3\_134 (we wschodniej części badanego obszaru) i BS3\_506, gdzie stosunki stężeń wskazują na petrogeniczne (ropopochodne) pochodzenie analitów. Jedną z tych próbek (BS3\_506) została pobrana w miejscu wykrytego wraku, gdzie mogły wystąpić pozostałości produktów ropopochodnych. Obserwowane stężenia WWA w osadach dennych badanego rejonu nie przekroczyły wartości typowych dla osadów południowego Bałtyku.

Wyniki stężeń sumy siedmiu związków z grupy PCB w osadach pobranych z obszaru MFW BŚ III, układały się w zakresie od poniżej granicy oznaczalności metody tj. 0,0001 mg·kg<sup>-1</sup> do 0,0038 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. Otrzymane wyniki nie odbiegają od danych literaturowych dotyczących zawartości PCB w powierzchniowych osadach dennych południowego Bałtyku, a znajdując się w ich dolnym zakresie, wskazują na spadek stężenia tych związków w czasie.

W badanym obszarze MFW BŚ III stężenie oleju mineralnego było niskie. Wyniki stężeń oleju dla większości próbek z obszaru MFW BŚ III, znajdują się poniżej dolnej granicy oznaczalności metody tj. 1 mg·kg<sup>-1</sup>. Jedynie w pięciu próbkach zlokalizowanych w północno zachodniej części badanego rejonu zaobserwowano stężenie oleju na poziomie od 5 do 17 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. Jest to bardzo niski poziom stężeń tych zanieczyszczeń. W próbkach pobranych w rejonie wykrytego wraku nie stwierdzono obecności oleju powyżej granicy oznaczalności metody analitycznej.

Badane osady charakteryzowały się również niskimi stężeniami promieniotwórczymi  $^{137}\text{Cs}$  typowymi dla osadów piaszczystych. Stężenia te zmieniały się w granicach od 1,10 do 6,61 Bq kg<sup>-1</sup> i były typowe dla osadów piaszczystych południowego Bałtyku.

Również stężenia TBT w badanym rejonie występowały na niskim poziomie (generalnie poniżej 0,01 mg·kg<sup>-1</sup>s.m.), charakterystycznym dla osadów piaszczystych w rejonie południowego Bałtyku.

W rejonie posadowienia wraku w badanym obszarze MFW BŚ III, stwierdzono nieznaczny wzrost stężenia sumy 16 WWA oraz sumy 7 PCB (szczególnie w punkcie BS3\_506), jak również nieco wyższe stężenia fosforu ogólnego (stacje pomiarowe BS3\_504 - BS3\_507).

W żadnej z badanych próbek osadów z obszaru MFW BŚ III nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych wartości stężeń metali, WWA i PCB, określonych w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16.04.2002 roku *w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U Nr 55, poz. 498)*.

Badania wykazały, że osady denne pobrane z obszaru MFW BŚ III w odniesieniu do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 12 maja 2004 r. w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne.(Dz.U. 2004r, Nr 128 poz. 1347) nie są niebezpieczne pod względem badanych substancji i zgodnie z Ustawą o odpadach z 14 grudnia 2012r. art. 2, pkt 7 (Dz. U. 2013 r., poz. 21) mogą być przemieszczane w obrębie wód.

## **7. Niedostatki techniki i luki we współczesnej wiedzy**

Przeprowadzone badania osadów dennych w rejonie MFW BŚ III umożliwiły dokonanie ich oceny pod kątem stanu fizykochemicznego.

## 8. Bibliografia

1. Andrulowicz E., Poutanen E.L., Organic contaminants [in:] Environment of the Baltic Sea area 1994-1998, Baltic Sea Environ. Proceed., 82B: 126-128, 2002
2. Ahlgren J., Reitzel K., Tranvik L., Gogoll A., Rydin E., Degradation of organic phosphorus compounds in anoxic Baltic Sea sediments: a  $^{31}\text{P}$ -NMR study. *Limnol. Oceanogr.* 51: 2341-2348, 2006
3. Belkina, N.A., Pollution of bottom sediments in Petrozavodsk Bay of Lake Onega with oil products. *Water Resour.* 2, 163, 2006.
4. Bogdaniuk M., Sapota G., Dembska G., Aftanas B., Determination of PAHs and PCBs in the Polish area of shipwreck exploration, *Pol. J Environ.Stud.* 21(2), 295-304, 2012.
5. Bojakowska I., Kryteria zanieczyszczenia osadów wodnych, *Przegląd Geologiczny*, vol. 49, nr 3, 2001
6. Bolałek J. (red.), Fizyczne, biologiczne i chemiczne badania morskich osadów dennych, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2010
7. Bourg A, Loch J., Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. [in:] Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments. Springer: 87-102, 1995
8. Calmano W., Forstner U., Sediments and toxic substances. Springer – Verlag, Berlin 1995
9. Carlucci F., McNally P.M., Nitrification by marine bacteria in low concentration of substrate and oxygen. *Limnol. Oceanogr.* 14: 736–739, 1969
10. Carman R., Carbon and nutrients. W: Contaminants in the Baltic Sea sediments. Results of the ICES/HELCOM sediment baseline study (red. M. Perttilä). MERI- Report Series of Finish Institute of Marine Research No. 50, 2003
11. Carman R., Cederwall H., Sediments and macrofauna in the Baltic Sea – characteristics, nutrient contents and distribution. W: A system analysis of the Baltic Sea (red. F. Wulff, L. Rahm, P. Larsson). *Ecol. Stud.* 148: 289–327, 2001
12. Carman R., Jonsson P., Distribution patterns of different forms of phosphorus in some surficial sediments of the Baltic Sea. *Chem. Geol.* 90: 91–106, 1991
13. Carman R., Rahm L., Early diagenesis and chemical characteristics of interstitial water and sediments in the deep deposition bottoms of the Baltic. *Proper. Journal of Sea Research* 37(1-2): 25-47, 1997
14. Dembska G., *Metale śladowe w osadach Portu Gdańskiego*, Praca doktorska, Wydział Biologii, Geografii i Oceanologii UG, Gdańsk, 2003
15. Dembska G., Bogdaniuk M., Zegarowski Ł., Flasińska A., Podwojewska E., Perszewski J., Walicka M., Ocena parametrów fizykochemicznych wody i osadów pobranych z okolicy wraku „Burgmeister Petersen”, WWIM w Gdańsku, nr 6626, 2011.
16. Fabisiak J., Zagrożenia ekologiczne Bałtyku związane z zanieczyszczeniami chemicznymi węglowodory., *Zeszyty Naukowe Akademii Marynarki Wojennej*, Rok XLIX nr 3 (174), 2008

17. Edlund G., Carman R., Distribution and diagenesis of organic and inorganic phosphorus in sediments of Balic Proper. *Chemosphere* 45, 6/7: 1053–1061, 2001
18. Frink C.R., Nutrient budget: rational analysis of eutrophication in a Connecticut Lake. *Environ. Sci. Tech.* 5: 425–428, 1967
19. Folk R.L., Ward W., Brazos River bar: A study in the significance of grain size parameters. *J. Sed. Petrol.* 27, 1957
20. Fornster U., Ahlf W., Calamno W., Kersten H., Sediment criteria development. Sediment and environmental geochemistry. Springer- Verlag. Berlin, 1990
21. Fuoco R., Colombini M.P., Abete C., Carignan S., Polychlorobiphenyls in sediment, soil, and sea water samples from Antarctica, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 61, 309, 1995
22. Galer K., Makuch B., Wolska L., Namieśnik J., Toksyczne związki organiczne w osadach dennych: problemy związane z przygotowaniem próbek i analizą, *Chem. I Inż. Ekol.*, 4(3), 285, 1997.
23. Gierak A., Zagrożenie środowiska produktami ropopochodnymi, *Ochrona Środowiska*, 2 (57), 31-34, 1995
24. Głód D., N-alkany (n-C16-33), fenantren, fluoranten i piren w stratyfikowanych osadach Zatoki Gdańskiej, praca dokt., UG, Gdańsk, 1995.
25. Gutter-Grudziński J. M., Studium efektywności odolejania okrętowych wód zęzowych z wykorzystaniem sekcji hydrocyklonów i koalescencyjnych przegród porowatych., Wydawnictwo Naukowe Akademii Morskiej w Szczecinie. Szczecin, 2013
26. Guz W., Bolalek J., Aftanas B., Dembska G., Wiśniewski S., Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach dennych kanałów portu Gdańskiego, *Konf. Nauk. Tech. z okazji 50-lecia InstytutuMorskiego*, 19 - 20.10.2000, Gdańsk, 2000
27. Graca B., Burska D., Matuszewska K., The impact of dredging deep pits on organic matter decomposition in sediments. *Water, Air, and Soil Pollution* 158: 237-259, 2004
28. Hansen P., Bioassays on sediment toxicity [in:] *Sediments and toxic substances*. Springer 179 – 196, 1996
29. HELCOM, Environment of The Baltic Sea area 1994-1998, *Baltic Sea Environ. Proceed.* No. 82B, Helsinki Commission, 2002
30. Hille S., Nauch G., Leipe T., Sedimentary deposition and reflux of phosphorus (P) in eastern Gotland Basin and their coupling with P concentrations in the water column. *Oceanologia* 47 (4): 663-679, 2005
31. IARC (International Agency for Research on Cancer), Poly-nuclear Aromatic Compounds. Part 1. Chemicals. In: *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans*, vol. 32., 1983
32. Jaworowski K., Wagner R., Modliński Z., Pokorski J., Sokołowski A., Sokołowska J., — Marine ecogeology in semi-closed basin: case study on a threat of geogenic pollution of the Southern Baltic Sea (Polish Exclusive Economic Zone). *Geol. Quart.*, 54, 2: 267–288, 2010
33. Jones K.C., Burnett V., Duarte-Davidson R., Waterhouse K.S., 1991. *PCBs in the environment*, *Chem.*



- in Brit.* 435, 1991
34. Jönsson A., Danielsson Å., Rahm L., Bottom type distribution based on wave friction velocity in the Baltic Sea. *Cont. Shelf Res.*25: 419–435, 2005
  35. Konat J., Kowalewska G., Polychlorinated biphenyls (PCB's) in sediments of the southern Baltic Sea – trends and fate. *The Science of the Total Environment*, 280, 1-15, .2001
  36. Kowalewska G., Konat J., Determination of polychlorinated biphenyls in the marine sediments using gas chromatography. *Chem. Anal.* 44: 223, 1999
  37. Korzeniowski K., *Ochrona Środowiska Morskiego*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 1998
  38. Kudo A., Turner R., Mercury contamination of Minamata Bay: Historical overview and progress towards recovery [in:] *Mercury contaminated sites*. Springer: 143 – 158, 1999
  39. Lang V., Polychlorinated biphenyls in the environment, *J. Chromatogr.*, 595, 1, 1992
  40. Laflamme R. E., Hites R. A., The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 289-303, 1978
  41. Luoma S.N., Bryan G.W., *A statistical assessment of the forms of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants*. *Sci. Total. Environ.*, 17: 165-196, 1981
  42. Łukawska-Matuszewska K., Bolałek J., Spatial distribution of phosphorus forms in sediments in the Gulf of Gdansk (southern Baltic Sea). *Cont. Shelf Res.*28: 977–990, 2008
  43. Manoli E., Samara C., Konstantinoul., Albanis T., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece, *Chemosphere* 41, 1845, 2000
  44. Massoud M.S., Al-Abdali F., Al-Ghadban A.N., Al-Sarawi M., Bottom sediments of the Arabian Gulf – II. TPH and TOC contents as indicators of oil pollution and implications for the effect and fate of the Kuwait oil slick, *Environ. Pollut.* 93(3), 271-84, 1996
  45. Morse J.W., Morin J., Ammonium interaction with coastal marine sediments: influence of redox conditions on K\*. *Mar. Chem.*95: 107–112, 2005
  46. Namieśnik J. (red.); *Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 1992
  47. Nikanorov A.M., Stradomskaya A.G., Oil products in bottom sediments of freshwater bodies. *WaterResour.* 1, 98, 2003
  48. Pazdro K., Trwałe zanieczyszczenia organiczne w osadach Zatoki Gdańskiej. Środkowopomorskie Tow. Nauk. Ochrony Środowiska. *Roczn. Ochr. Środ.*, 6: 75–76, 2004
  49. Pęcherzewski K., Zawartość i rozmieszczenie substancji organicznych azotu i fosforu w osadach dennych Południowego Bałtyku. *Zesz. Nauk. BiNoZ UG., Oceanografia*1: 29, 1972
  50. Reichardt W., Ecotoxicity of certain heavy metals affecting bacteria – mediated biogeochemical pathways in sediments. [in] *Sediments and toxic substances*. Springer 159 – 178, 1996
  51. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U. z 2002 r., Nr 55, poz. 498)

52. Sapota G., Persistent organic pollutants (POPs) in bottom sediments from the Baltic Sea. *Oceanol. Hydrobiol. Stud.* 35, 4: 295–306, 2006
53. Savvides C., Papadopoulos A., Haralambos K.J., Loizidou M., *Sea sediments contaminated with heavy metals: Metal speciation and removal*, Water Sci. Technol. 32. (9 - 10): 65-73, 1995
54. Siepak J., *Analiza specyjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*, Wyd. UAM, Poznań, 1998
55. Smal H., Salomons W., Acidification and its long-term impact of metal mobility [in:] *Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments*. Springer: 193 - 212, 1995
56. Sobczyński T., Siepak J., *Specjacja metali ciężkich w osadach dennych jezior* [w:] *Analiza specyjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*, J. Siepak (red), Wyd. UAM, Poznań, 1998
57. Sommers L.H., Harris R.F., Williams J.D.H., Determination of total organic phosphorus in lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* 15: 301–304, 1970
58. Szczepańska T., Uścińowicz Sz., *Atlas geochemiczny południowego Bałtyku*, 1:500 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa, 1994
59. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, vol.51, no. 7, June 1979
60. Uścińowicz Sz., (red.), *Geochemia osadów powierzchniowych Morza Bałtyckiego*, Ministerstwo Środowiska, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 2011
61. Witt G., Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea., *Marine Pollution Bulletin* 31(4–12): 237–248, 1995
62. Woodhead R.J., Law R.J., Matthiessen P., Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. *Marine Pollution Bulletin* 38: 773–790, 1999
63. Wolska L., Mechelińska A., Rogowska J., Namieśnik J., Source and fate of PAHs and PCBs In the Marine Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 1172-1189, 2012
64. Zalewska T., Suplińska M, Anthropogenic radionuclides <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr in the southern Baltic Sea ecosystem, *Oceanologia* 55 (3) 485-517, 2013
65. Zakrzewski S.F., *Podstawy toksykologii środowiska*, PWN, Warszawa, 1995

## 9. Spis tabel

<b>Tabela 1.</b> Współrzędne geograficzne proponowanej lokalizacji obszaru przeznaczonego na przygotowanie, realizację i eksploatację MFW BŚ III.....	18
<b>Tabela 2.</b> Parametry układu współrzędnych użytego w projekcie.....	18
<b>Tabela 3.</b> Zestawienie działań pomiarowych poboru prób osadów powierzchniowych .....	26
<b>Tabela 4.</b> Klasy wapnistości osadu wg normy PN-88/B-04481 (Grunty budowlane. Badania próbek gruntu) .....	32
<b>Tabela 5.</b> Podział wysortowania.....	34
<b>Tabela 6.</b> Podział skośności .....	34
<b>Tabela 7.</b> Podział rozkładu kurtozy .....	34
<b>Tabela 8.</b> Skala wielkości ziaren .....	35
<b>Tabela 9.</b> Klasyfikacja substancji chemicznych w świetle Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 oraz Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 10 sierpnia 2012 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin (Dz. U. 2012, Nr 0 poz. 1018).....	81
<b>Tabela 10.</b> Zestawienie stężeń granicznych określonych w załączniku nr 3 Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 15 maja 2004 r w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne .....	83

## 10. Spis rysunków

<b>Rysunek 1.</b> Mapa lokalizacyjna MFW BŚ III .....	17
<b>Rysunek 2.</b> Osady powierzchniowe polskiej części Morza Bałtyckiego (na podstawie Mojski, 1989–1995, uproszczone) .....	19
<b>Rysunek 4.</b> Statek naukowo-badawczy „Doktor Lubecki” .....	21
<b>Rysunek 5.</b> Statek badawczy „Safira” .....	22
<b>Rysunek 6.</b> Antena systemu satelitarnego Trimble SPS 851 .....	23
<b>Rysunek 7.</b> Odbiornik systemu satelitarnego Trimble SPS 851 .....	23
<b>Rysunek 8.</b> Czerpak Van Veen'a podczas pracy .....	24
<b>Rysunek 9.</b> Mapa lokalizacji punktów poboru osadów powierzchniowych do analiz właściwości fizycznych .....	27
<b>Rysunek 10.</b> Punkty poboru prób osadów powierzchniowych do analiz chemicznych – pierwszy pobór ..	30
<b>Rysunek 11.</b> Punkty poboru prób osadów powierzchniowych do analiz chemicznych – drugi pobór ....	31
<b>Rysunek 12.</b> Zestaw sit firmy Fritsch.....	33
<b>Rysunek 13.</b> Analizator laserowy <i>Analysette 22</i> firmy <i>Fritsch</i> .....	36
<b>Rysunek 16.</b> Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas (GC-MS - pułapka jonowa) 7890A/220Ion Trap/HSP 7697A firmy Agilent Technologies - do oznaczeń substancji organicznych .....	38
<b>Rysunek 17.</b> Mineralizator mikrofalowy Multiwave 3000 firmy Anton Paar – do mineralizacji mikrofalowej osadów w stężonych kwasach .....	38
<b>Rysunek 18.</b> Spektrometr emisyjny z plazmą wzbudzoną indukcyjnie OPTIMA 2000DV firmy PRERKIN-ELMER (oznaczanie metali) .....	39
<b>Rysunek 19.</b> Analizator rtęci MA-2 firmy Nippon Instruments Corporation .....	39
<b>Rysunek 20.</b> Mapa osadów powierzchniowych obszaru MFW BŚ III.....	43
<b>Rysunek 21.</b> Rozkład strat przy prażeniu w powierzchniowej warstwie osadu z obszaru MFW BŚ III (czerwiec/lipiec 2013) .....	45
<b>Rysunek 22.</b> Rozkład stężenia fosforu ogólnego w powierzchniowej warstwie osadu z obszaru MFW BŚ III (czerwiec/lipiec 2013). .....	47
<b>Rysunek 23.</b> Rozkład stężenia fosforu ogólnego w powierzchniowej warstwie osadu z obszaru MFW BŚ III (listopad 2013).....	47
<b>Rysunek 24.</b> Stężenie fosforu ogólnego z obszaru MFW BŚ III w czerwcu/lipcu 2013.....	48
<b>Rysunek 25.</b> Porównanie rozkładu stężeń fosforu ogólnego w osadach dennych z obszaru MFW BŚ III pobranych w czerwcu/lipcu oraz listopadzie 2013. ....	49
<b>Rysunek 26.</b> Rozkład stężenia azotu ogólnego w powierzchniowej warstwie osadu z obszaru MFW BŚ III (czerwiec/lipiec 2013). .....	50
<b>Rysunek 27.</b> Rozkład stężenia azotu ogólnego w powierzchniowej warstwie osadu z obszaru MFW BŚ III (listopad 2013).....	51
<b>Rysunek 28.</b> Rozkład stężeń azotu ogólnego w osadach dennych z obszaru MFW BŚ III w czerwcu/lipcu 2013.....	52
<b>Rysunek 29.</b> Porównanie rozkładu stężeń azotu ogólnego w osadach dennych z obszaru MFW BŚ III pobranych w czerwcu/lipcu oraz listopadzie 2013. ....	53
<b>Rysunek 30.</b> Zależność pomiędzy zawartością azotu ogólnego i fosforu ogólnego (LOI) w osadach z obszaru MFW BŚ III w czerwcu/lipcu.....	54

<b>Rysunek 31.</b> Zależność pomiędzy zawartością azotu ogólnego i fosforu ogólnego (LOI) w osadach z obszaru MFW BŚ III w listopadzie. ....	54
<b>Rysunek 33.</b> Rozkład stężenia ołowiu w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III. ....	59
<b>Rysunek 34.</b> Rozkład stężenia niklu w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III. ....	60
<b>Rysunek 35.</b> Rozkład stężenia cynku w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III. ....	60
<b>Rysunek 36.</b> Rozkład stężenia rtęci w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III. ....	61
<b>Rysunek 37.</b> Stężenie labilnej formy metali (As, Cr, Zn, Cu, Ni, Pb) w osadach dennych z obszaru MFW BŚ III na poszczególnych stacjach pomiarowych. ....	63
<b>Rysunek 38.</b> Rozkład stężenia labilnej formy ołowiu w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III. ....	64
<b>Rysunek 39.</b> Rozkład stężenia labilnej formy niklu w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III. ....	65
<b>Rysunek 40.</b> Rozkład stężenia labilnej formy cynku w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III. ....	65
<b>Rysunek 41.</b> Procentowy udział labilnej formy metali (lab.) oraz formy związanej w sposób trwały (poz.) z osadem. ....	66
<b>Rysunek 42.</b> Poziom WWA w powierzchniowych osadach dennych Morza Bałtyckiego w latach 1994-1998 (Helcom, 2002; Andrulowicz i Poutanen, 2002). ....	68
<b>Rysunek 43.</b> Stężenie sumy 16 WWA [mg·kg <sup>-1</sup> s.m.] w próbkach osadów z punktów pomiarowych BS3_001 – BS3_070 obszaru MFW BŚ III. ....	69
<b>Rysunek 44.</b> Stężenie sumy 16 WWA [mg·kg <sup>-1</sup> s.m.] w próbkach osadów z punktów pomiarowych BS3_071 – BS3_128 obszaru MFW BŚ III. ....	69
<b>Rysunek 45.</b> Stężenie sumy 16 WWA [mg·kg <sup>-1</sup> s.m.] w próbkach osadów z punktów pomiarowych BS3_129 – BS3_507 obszaru MFW BŚ III. ....	70
<b>Rysunek 46.</b> Rozkład stężenia sumy 16 WWA w powierzchniowej warstwie osadów dennych z obszaru MFW BŚ III. ....	70
<b>Rysunek 47.</b> Zależność pomiędzy zawartością WWA i materią organiczną (LOI) w osadach z obszaru MFW BŚ III. ....	71
<b>Rysunek 48.</b> Poziom sumy 7 PCB w powierzchniowych osadach dennych Morza Bałtyckiego w latach 1994-1998. (Helcom, 2002; Andrulowicz i Poutanen, 2002). ....	74
<b>Rysunek 49.</b> Stężenie sumy 7 PCB [mg·kg <sup>-1</sup> s.m.] w próbkach osadów z punktów pomiarowych od BS3_001 – BS3_070 obszaru MFW BŚ III. ....	74
<b>Rysunek 50.</b> Stężenie sumy 7 PCB [mg·kg <sup>-1</sup> s.m.] w próbkach osadów z punktów pomiarowych od BS3_071 – BS3_129 obszaru MFW BŚ III. ....	75
<b>Rysunek 51.</b> Stężenie sumy 7 PCB [mg·kg <sup>-1</sup> s.m.] w próbkach osadów z punktów pomiarowych od BS3_130 – BS3_507 obszaru MFW BŚ III. ....	75
<b>Rysunek 52.</b> Stężenie oleju [mg·kg <sup>-1</sup> s.m.] w próbkach osadów z wytypowanych punktów pomiarowych obszaru MFW BŚ III. ....	77

## **11. Spis załączników**

- Załącznik 1.** Zestawienie współrzędnych lokalizacyjnych pobranych prób osadów do badań fizycznych
- Załącznik 2.** Zestawienie współrzędnych lokalizacyjnych pobranych prób osadów do badań chemicznych – pierwszy pobór
- Załącznik 3.** Zestawienie współrzędnych lokalizacyjnych pobranych prób osadów do badań chemicznych – drugi pobór
- Załącznik 4.** Karty dokumentacyjne prób osadów powierzchniowych
- Załącznik 5.** Wykaz przeprowadzonych badań w poszczególnych próbkach osadów z obszaru MFW BŚ III
- Załącznik 6.** Wyniki analiz fizyczno-chemicznych osadów dennych z obszaru MFW BŚ III
- Załącznik 7.** Zestawienie wyników statystycznych pobranych prób osadów do badań fizycznych