

Aleksandra SAŁATA¹ i Łukasz BAŃK¹

OCENA EKOTOKSYKOLOGICZNA OSADÓW Z KANALIZACJI DESZCZOWEJ

ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT OF CHEMICAL CONTAMINANTS IN STORMWATER SEDIMENTS

Abstrakt: Zanieczyszczenia ściśle związane z cząstkami zawieszin transportowanych poprzez wody opadowe mogą generować zarówno problemy jakościowe, jak i ilościowe w ekosystemie wodnym. Dlatego też istnieje potrzeba wykonywania oceny ekologicznej osadów pochodzących z kanalizacji deszczowej. Jest to tym bardziej ważne, iż obecnie nie ma żadnych regulacji i wymogów prawnych dotyczących konieczności analizy osadów, przede wszystkim pod kątem zawartości niebezpiecznych substancji, przed ich okresowym usuwaniem z elementów systemu kanalizacji. W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki oceny ekologicznej dla związków z grupy wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych (WWA) oraz wybranych metali ciężkich zawartych w osadach pochodzących z trzech zbiorników miejskiej kanalizacji deszczowej miasta Kielce. Celem badań, oprócz wykonania analiz chemicznych, było również określenie zależności pomiędzy poziomem wybranych zanieczyszczeń a charakterem i usytuowaniem zlewni. Wyniki analiz odniesiono do dopuszczalnych zakresów stężeń wybranych substancji niebezpiecznych zamieszczonych w rozporządzeniach krajowych, a także do wskaźników ekologicznych zgodnych z praktyką międzynarodową dotyczącą osadów. Według regulacji krajowych, wyniki wskazały na umiarkowane zanieczyszczenie. Natomiast w przypadku progowych wskaźników ekologicznych dla związków z grupy WWA zanieczyszczenie osadów nawet kilkunastokrotnie przekracza wartości dopuszczalne.

Słowa kluczowe: osady deszczowe, WWA, metale ciężkie, zanieczyszczenia

Migracja zanieczyszczeń z wodami opadowymi występuje w fazie opadu atmosferycznego, spływu po powierzchni zlewni i podczas przepływu przez sieć kanalizacji deszczowej. Ścieki deszczowe pochodzące z terenów zurbanizowanych mają więc zróżnicowany skład i mogą stanowić źródło wielu niebezpiecznych związków chemicznych [1-3]. Zanieczyszczenia najczęściej akumulowane są na cząstkach stałych o różnorodnych wymiarach. Osady powstają w wyniku sedymentacji zawieszin mineralnych i organicznych pochodzących z erozji, a także składników wytrącających się z wody. W osadach wodnych zatrzymywana jest większość potencjalnie szkodliwych metali i związków organicznych trafiających do wód powierzchniowych wraz ze ściekami przemysłowymi, komunalnymi czy też deszczowymi. Do metali najczęściej przyczyniających się do zanieczyszczenia osadów należą: cynk, chrom, miedź, nikiel, ołów i kadm. W osadach zatrzymywane są również trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO), takie jak: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), pestycydy chloroorganiczne i polichlorowane bifenyle (PCB). Zanieczyszczone osady mogą szkodliwie oddziaływać na organizmy żywe oraz negatywnie wpływać na jakość środowiska wód powierzchniowych. Część szkodliwych składników zawartych w osadach może ulegać ponownej translokacji do wody w następstwie procesów chemicznych i biochemicznych przebiegających w osadach, jak również mechanicznego poruszenia na skutek naturalnych procesów [4].

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 34 24 374, email: l.bak@tu.kielce.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

Określenia jakości osadów pochodzących z kanalizacji deszczowej oraz ich wpływu na środowisko naturalne dokonuje się, najczęściej przyjmując kryteria umożliwiające ocenę stopnia zanieczyszczenia osadów według Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [5]. Dodatkowo można wykorzystywać kryteria geochemiczne dla osadów powstających w ekosystemie wodnym. Badania geochemiczne osadów dennych jezior i rzek, wykonywane w ramach programu Państwowego Monitoringu Środowiska, obecnie są powszechnie wykorzystywane do oceny zanieczyszczenia środowiska wód powierzchniowych [6, 7]. Mając na uwadze ogromny wpływ zakumulowanych w osadach substancji niebezpiecznych na środowisko naturalne, coraz częściej odnosi się wyniki analiz do parametrów ekotoksykologicznych, które określają zakres oddziaływania zanieczyszczeń na organizmy żywe rezydujące w środowisku wodnym. Parametr TEL (*threshold effects level*) określa górną granicę zakresu stężeń zanieczyszczeń, poniżej której negatywny wpływ na organizmy wodne występuje dość rzadko. Parametr PEL (*probable effects level*) definiowany jest jako dolna granica stężeń zanieczyszczeń, których negatywny wpływ na organizmy żywe może być znaczny [8].

W artykule przedstawiono wyniki analiz osadów z kanalizacji deszczowej ze zlewni zlokalizowanych na terenie miasta Kielce. Do oceny ich oddziaływania na środowisko naturalne wykorzystano krajowe standardy geochemiczne, a także wskaźniki ekotoksykologiczne PEL i TEL.

Materiał i metody badań

Miejsce poboru próbek

Analizie fizykochemicznej poddano osady pobrane ze zbiorników oczyszczalni wód deszczowych zlokalizowanych w obrębie miasta Kielce. Do badań wytypowano trzy obiekty różniące się budową, czasem eksploatacji, a także sposobem użytkowania i zagospodarowania zlewni, co przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Charakterystyka obiektów wytypowanych do badań

Table 1
Catchments selected for research

| Dane wyjściowe | Zbiorniki wytypowane do analiz | | |
|------------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| | P _{IE} | W _{IT} | J _{ES} |
| Rok oddania do użytku | 1992 | 2003 | 2001 |
| Typ zbiornika | otwarty | otwarty | zamknięty |
| Powierzchnia całkowita zlewni [ha] | 804,6 | 132,0 | 383,9 |
| Zabudowa mieszkaniowa [%] | 63 | 89 | 33 |
| Tereny przemysłowe [%] | 9 | 0 | 65 |
| Łąki, pola orne [%] | 27 | 0 | 0 |
| Lasy [%] | 1 | 0 | 1 |
| Tereny zielone [%] | 0 | 11 | 1 |

P_{IE} - zbiornik otwarty przy ulicy Piekoszowskiej, W_{IT} - zbiornik otwarty przy ulicy Witosa, J_{ES} - zbiornik podziemny przy ulicy Jesionowej

Pobór próbek osadów z obiektów kanalizacji deszczowej

Próbki osadów pobrano w okresie zimowym, zgodnie z obowiązującą metodyką [9], z komór osadników oczyszczalni wód deszczowych przy użyciu specjalistycznego próbnika firmy Eijkelkamp. Ilość próbek pobranych do analizy w każdym przypadku określono indywidualnie w zależności od wielkości obiektu, jego charakteru oraz zastosowanych rozwiązań konstrukcyjnych. Bezpośrednio po pobraniu próbki podzielono na dwie partie. W pierwszej określono skład granulometryczny materiału, a drugą część homogenizowano i poddawano analizom fizykochemicznym.

Przebieg analiz fizykochemicznych osadów z kanalizacji deszczowej

Badania fizykochemiczne osadów obejmowały analizy odczynu, suchej pozostałości i zawartości wody, udziału materii organicznej i mineralnej. Powyższe parametry określano według obowiązujących standardów [10, 11]. Ponadto dla każdej próbki osadów wykonano analizę składu uziarnienia. Dla osadów z kanalizacji deszczowej zbadano również poziom zanieczyszczeń chemicznych, w tym wybranych metali ciężkich oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Analiza granulometryczna

Badanie składu granulometrycznego wykonano, stosując metodę dyfrakcji laserowej (DL) na mokro z użyciem aparatu Mastersizer 3000 firmy Malvern.

Analiza metali ciężkich

Próbki osadów z kanalizacji deszczowej wysuszono do stałej masy w suszarce elektrycznej w temperaturze 105°C i przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm. W ten sposób usunięto z próbek duże elementy, takie jak liści, kamienie. Uzyskany w ten sposób materiał wykazywał dużą jednorodność. Następnie próbki ponownie suszono w suszarce do uzyskania stałej masy i ostrożnie roztarto w moździerzu klasycznym. Przygotowane próbki o masie 0,5 g poddano mineralizacji w kwasie azotowym(V) z zastosowaniem mineralizatora mikrofalowego z niepulsacyjnym sposobem dostarczania energii (Multiwave 3000, Anton Paar). Zawartość wybranych metali ciężkich: kadmu, miedzi, chromu, niklu, ołowiu i cynku oznaczono metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym przy użyciu aparatu ICP Optima 8000 Perkin Elmer, korzystając z certyfikowanych wzorców wielopierwiastkowych firmy Perkin Elmer.

Analiza wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

Próbki osadów o masie 1 g zostały wyekstrahowane w dichlorometanie przy równoczesnym użyciu deuterowanych wzorców wewnętrznych (naftalen d-8, benzo(a)antracen d-12). Ekstrakty oczyszczano na kolumnkach krzemionkowych do fazy stałej (SPE) w aparacie J. Baker i odparowano do finalnej objętości 1 cm³. Analizy prowadzono z użyciem chromatografu gazowego z detekcją mas (GC-MS, Focus DSQ Single Quadrupole). Sumaryczna zawartość szesnastu związków z grupy WWA (Σ WWA₁₆): naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren,

dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen i indeno(1,2,3-c,d)piren była określona ilościowo w osadach pochodzących z kanalizacji deszczowej według wskazanej metodyki [12].

Wszystkie wyniki zostały wyrażone w przeliczeniu na kilogram suchej masy osadu.

Wyniki i dyskusja

Analiza parametrów fizykochemicznych osadów wykazała, że osady pobrane ze wszystkich zbiorników wytypowanych do badań miały lekko alkaliczny odczyn, oscylujący w granicach wartości pH równej 7,5. W przypadku osadnika oznaczonego jako P_{IE} osady miały luźną konsystencję z widocznymi elementami pozostałości roślinnych i zwierzęcych. Charakteryzowały się one dużym uwodnieniem rzędu 65%, natomiast osady ze zbiornika W_{IT} i J_{ES} stanowiły zwartą formę, a ich uwodnienie wynosiło od 40 do 68%. Z analizy krzywych uziarnienia wynika, że osady różniły się pod kątem składu granulometrycznego. Różnice te najprawdopodobniej wynikają z położenia i zagospodarowania zlewni. W przypadku dużej powierzchni zlewni obiektu P_{IE} (804,6 ha), gdzie jedną trzecią stanowią użytki rolne, łąki i nieużytki, udział frakcji pyłowo-iłowej o średnicach cząstek poniżej 0,063 mm kształtował się na poziomie 68%. W skład pozostałych frakcji wchodziły piaski drobne oraz szczątki roślinne. Zlewnia W_{IT} to typowo zurbanizowany obszar. W osadach z tego obiektu frakcja pyłowo-iłowa stanowiła już tylko 7%, natomiast pozostały materiał to piaski. Osady pobrane ze zbiornika J_{ES}, czyli ze zlewni o charakterze przemysłowym, posiadały najbardziej zróżnicowany skład. Udział frakcji pyłowej został określony na poziomie 16%, udział frakcji piaskowej na poziomie 79% oraz frakcji żwirowej na poziomie 5%. Przy czym należy zauważyć, że cząstki o charakterze piasków i żwirów najczęściej występują u wlotu do zbiornika, a osady pobrane u wylotu składają się przeważnie z frakcji najdrobniejszych [13, 14].

W celu określenia poziomu zanieczyszczeń osadów wykonano oznaczenia zawartości wybranych metali ciężkich (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb i Zn) oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Wyniki badań odniesiono do kryteriów geochemicznych określających klasy czystości osadów wodnych, a także do wartości progowych przedstawionych w rozporządzeniu ministra środowiska oraz do wskaźników ekotoksykologicznych. W przypadku parametrów geochemicznych rezultaty odnosi się do wartości charakteryzujących tak zwane tło geochemiczne, a więc do warunków naturalnych, które nie uwzględniają działalności antropogenicznej. Wartości przekraczające ten poziom oceniane są w trzystopniowej skali (klasa I - osady słabo zanieczyszczone, klasa II - osady miernie zanieczyszczone, klasa III - osady zanieczyszczone). Osad został oceniony jako zanieczyszczony nawet w przypadku, gdy przekroczenie zawartości dopuszczalnej stwierdzono tylko dla jednego. Ta sama reguła dotyczy też pozostałych kryteriów.

Klasyfikację geochemiczną dla wybranych metali ciężkich przedstawiono w tabeli 2. Z danych tych wynika, że najniższe stężenia zanotowano w przypadku kadmu. Dla zbiorników P_{IE} oraz J_{ES} znajdowały się one na granicy wykrywalności bądź tła geochemicznego, jedynie w przypadku zbiornika W_{IT} wartości stężeń tego pierwiastka wahały się w granicach 1,024-4,021 mg·kg⁻¹, co świadczy o słabym zanieczyszczeniu badanych osadów tym pierwiastkiem. Natomiast najwyższe stężenia zaobserwowano dla cynku w osadach pochodzących ze zbiornika W_{IT}, gdzie wartości mieściły się w zakresie

267,120-369,360 mg·kg⁻¹, co stanowi o przypisaniu osadów do klasy drugiej. Pozostałe wartości stężeń badanych pierwiastków wskazały na zaklasyfikowanie materiału badawczego jako słabo zanieczyszczonego. Przekroczenie tła geochemicznego zanotowano więc dla wszystkich metali z wyjątkiem kadmu.

Wyniki geochemicznej oceny osadów z kanalizacji deszczowej

Tabela 2

Table 2

Geochemical assessment of stormwater sediments

| Pierwiastek | Zbiornik P _{IE} | Zbiornik W _{IT} | Zbiornik J _{ES} |
|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Cd | tło geochemiczne | klasa I | tło geochemiczne |
| Cu | klasa I | klasa I | klasa I |
| Cr | klasa I | klasa I | klasa I |
| Ni | klasa I | klasa I | klasa I |
| Pb | klasa I | klasa I | klasa I |
| Zn | klasa I | klasa II | klasa I |

Według krajowych regulacji, czyli RMS w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, pobrane osady nie były zanieczyszczone pod kątem metali ciężkich ani związków z grupy WWA. Wartości stężeń poszczególnych zanieczyszczeń mieściły się w dopuszczalnych zakresach, nie powodując tym samym zagrożenia względem środowiska naturalnego ze strony osadów deszczowych.

Według oceny jakości wykonanej zgodnie z kryterium ekotoksykologicznym (głównie wskaźnika PEL), osady pobrane z trzech różnych zbiorników są szkodliwe dla środowiska naturalnego, a przede wszystkim mają negatywny wpływ na organizmy żywe. Najbardziej zanieczyszczonym zbiornikiem okazał się obiekt J_{ES}. We wszystkich zbiornikach przekroczone po kilkanaście wskaźników na dwadzieścia wziętych pod uwagę. Przy czym tylko dwa wskaźniki dotyczą metali ciężkich, gdzie przekroczone zostało dopuszczalne stężenie dla ołowiu we wszystkich badanych próbkach o wartość od 5 do 50% oraz przekroczona została wartość stężenia cynku o 18% w osadniku W_{IT}. Pozostałe przekroczenia stężeń dotyczyły natomiast związków z grupy WWA. Sumaryczne stężenie $\sum WWA_{16}$ zostało przewyższone trzykrotnie w osadach ze zbiorników P_{IE} i J_{ES}, a w zbiorniku W_{IT} prawie dwukrotnie, co świadczy o znacznej ekspozycji środowiska na działanie tych związków. Rozpatrując przypadki pojedynczych węglowodorów, można zauważyć nawet dziesięciokrotne przekroczenia standardów PEL. Przy czym należy podkreślić, że związki aromatyczne najczęściej akumulowane są przez frakcję organiczną osadów. W każdym opisanym powyżej przypadku poziom materii organicznej, odpowiadający za sorpcję zanieczyszczeń organicznych, wynosił około 10%, stąd również podobne wartości stężenia sumarycznego związków z grupy WWA.

Podsumowanie i wnioski

Wyniki powyższych badań osadów pochodzących z oczyszczalni wód deszczowych wskazują na istotne różnice w określaniu stopnia zagrożenia dla środowiska naturalnego wynikającego z dużej tendencji do akumulacji zanieczyszczeń chemicznych w osadach. Różnice przede wszystkim wynikają z trudności w interpretacji współczesnych regulacji prawnych oraz standardów dotyczących osadów. Osady wybrane do badań laboratoryjnych

cechowały się lekko alkalicznym odczynem, dużym uwodnieniem oraz różnorodnym składem granulometrycznym, co ściśle koresponduje z położeniem i zagospodarowaniem zlewni.

Analizy chemiczne osadów potwierdziły obecność metali ciężkich, takich jak miedź, chrom, nikiel, ołów i cynk, a także wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w każdym z rozpatrywanych obiektów. Wyniki badań odniesiono do wartości dopuszczalnych stężeń zawartych w rozporządzeniu ministra środowiska i stwierdzono, że wartości te mieszczą się w zakresie wytyczonych standardów. Z punktu widzenia norm krajowych osady deszczowe nie stanowią istotnego zagrożenia dla środowiska naturalnego. Poddając wyniki badań kryteriom geochemicznym oraz kryteriom ekotoksykologicznym, stwierdzono, że osady wykazują nadmierną zawartość metali ciężkich oraz mogą negatywnie wpływać na organizmy wodne poprzez kilkukrotne przekroczenia ich stężeń, a także stężeń trwałych zanieczyszczeń organicznych.

Podziękowania

Praca została wykonana jako część projektu badawczego nr N N305 299040 finansowanego poprzez Narodowe Centrum Nauki - umowa nr 2990/B/P01/2011/40.

Literatura

- [1] Królikowska J, Królikowski A. Wody opadowe. Odprowadzanie, zagospodarowanie, podczyszczanie i wykorzystanie. Warszawa: Wydawnictwo Seidel-Przywecki; 2012.
- [2] Hvitved-Jacobsen T, Yousef YA. *Studies Environ Sci.* 1991;44:165-208. DOI: 10.1016/S0166-116(08)70083-9.
- [3] Operat wodnoprawny na odprowadzanie wód opadowych i roztopowych oczyszczonych na oczyszczalni „Jarząbek”. Kielce: 2007.
- [4] Stan środowiska w województwie świętokrzyskim w latach 2009-2010. Raport opracowany w Wojewódzkim Inspektoracie Ochrony Środowiska w Kielcach pod kierunkiem Małgorzaty Janiszewskiej. Kielce: Biblioteka Monitoringu Środowiska; 2011.
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. DzU 2002, Nr 165, poz. 1359.
- [6] Bojakowska I, Gliwicz T, Małecka K. Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2003-2005. Warszawa: Inspekcja Ochrony Środowiska; 2006.
- [7] Bojakowska I, Sokołowska G. Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przeł Geolog.* 1998;46(1):49-54.
- [8] MacDonald DD. Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. Volume 1 - Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines. Florida: Florida Department of Environmental Protection Office of Water Policy; 1994.
- [9] PN-EN ISO 5667-15:2009. Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 15: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami osadów ściekowych i osadów dennych.
- [10] PN-EN 12176:2004. Oznaczanie wartości pH. Charakterystyka osadów ściekowych.
- [11] PN-78/C-04541. Woda i ścieki. Oznaczanie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych.
- [12] PN-EN 15527:2008. Charakteryzowanie odpadów - Oznaczanie policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH) w odpadach z użyciem chromatografii gazowej z detektorem masowym (GC/MS).
- [13] Marsalek J, Marsalek PM. *Water Sci Technol.* 1997;36(8):117-122. DOI: 10.1016/S0273-1223(97)00610-0.
- [14] Królikowski A, Garbarczyk K, Gwoździej-Mazur J, Butarewicz A. Osady powstające w obiektach kanalizacji deszczowej. Monografia 35. Lublin: PAN; 2005.

ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT OF CHEMICAL CONTAMINANTS IN STORMWATER SEDIMENTS

Faculty of Environmental Engineering, Geomatics and Power Engineering, Kielce University of Technology

Abstract: Contaminants bounded to suspended solids transported by stormwater poses quantity and quality problems to water ecosystem. Therefore, an ecological risk assessment is necessary. Currently, there are no recommendations in polish law that stormwater sediments should be tested for hazardous substances prior to its removal. Ecological evaluation was performed for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals in the sediments of 3 stormwater sedimentation tanks located in urban catchment areas of Kielce city. The purpose this study were to analyze sediment for chemical contaminants and demonstrate the relationship between contaminants levels and physical attributes of the catchment, including land use, drainage area, age of catchment and impervious surface in watershed. Levels of PAHs and heavy metals in stormwater sediments were then compared to Polish regulations and established ecological screening values to determine their potential risk to environment. The results of the current study suggest that stormwater sediments are moderately contaminated with PAHs and heavy metals according to domestic regulations and highly contaminated according to ecological benchmarks exceeded several times.

Keywords: stormwater sediments, PAHs, heavy metals, contamination

