

Elżbieta Krajewska^{1*} i Krystyna Niesiołowska¹

¹Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska
ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa
tel. 22 234 59 53

*email: elzbieta.krajewska@is.pw.edu.pl

WYMYWANIE METALI CIĘŻKICH Z PYŁÓW ULICZNYCH DO FAZY WODNEJ W SYMULOWANYCH WARUNKACH SPŁYWÓW POWIERZCHNIOWYCH

ELUTION OF HEAVY METALS FROM STREET DUST TO AQUEOUS PHASE IN SIMULATED ROAD RUNOFF

Abstrakt: Badania dotyczyły możliwości uruchamiania mobilnych form metali ciężkich z pyłu ulicznego do fazy wodnej spływów powierzchniowych. Przeprowadzone zostały testy wymywalności metali (Zn, Pb i Cu) w symulowanych warunkach spływów powierzchniowych. Ekstrakcję przeprowadzono za pomocą roztworów NaCl o stężeniach 0,01, 0,1 i 1,0 mol/dm³, ustalając czas kontaktu pyłu z roztworem na 1 h oraz 12 dni. Wyniki badań wskazują na ważny wpływ zasolenia roztworu na wymywanie metali z pyłu do fazy wodnej. Dla wszystkich badanych metali największe wartości stopnia wymycia odnotowano dla roztworu charakteryzującego się największą wartością przewodności właściwej. Zaobserwowano także znaczący wpływ czasu kontaktu pyłu z ekstrahentem na wyniki eksperymentu. Stężenia metali odnotowane po 12 dniach były od 2 do 10 razy większe niż te po upływie jednej godziny, przy czym największy przyrost zaobserwowano dla roztworów o mniejszym zasoleniu. Ze wszystkich badanych metali najwyższy stopień wymycia metalu z pyłu do fazy wodnej uzyskano w przypadku ołowiu, dla którego w najbardziej ekstremalnych warunkach eksperymentu uzyskano wynik 6,8%.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, pył uliczny

Abstract: In this study mobile fractions of heavy metals (Zn, Pb and Cu) in street dust was determined. The bath test of street dust was conducted by adding three solutions: 0.01, 0.1 and 1.0 M NaCl. These are simulated road runoff. Influence of time on exposure to solutions was also examined. Street dust was extracted in 2 time periods: one hour and twelve days. Mobile fractions of heavy metals associated with exchangeable and carbonate fractions were easy activated to water. The results showed that the increase in conductivity led to the increase in heavy metals concentrations in dissolved phase. The highest concentrations were found in 1 M NaCl. Time of exposure had also influence on the extraction of heavy metals. Their concentrations were higher from 2 to 10 times after 12 days, especially for lead. In extreme conditions dust leachate contained 6.8% of total lead. In effect urban road runoff can deliver mobile fractions of heavy metals to soil and surface water near the roads, especially in winter time when the roads are deiced and the dust settled for a long time.

Keywords: heavy metals, street dust

Wprowadzenie

Pyły uliczne, w znacznym stopniu obciążone metalami ciężkimi, stanowią zagrożenie dla środowiska glebowego i wodnego w pobliżu tras komunikacyjnych. Mobilne formy metali ciężkich w dość łatwy sposób przedostają się do roztworu glebowego lub też do fazy wodnej przydrożnych cieków miejskich. W zależności od warunków panujących w glebie (pH, pojemność sorpcyjna) lub w środowisku wodnym (pH, zasolenie) uwalnianiu ulegają dwie najłatwiej dostępne formy, w których związane są metale, czyli jonowymienna i węglanowa [1-3].

Bardzo ważnym sposobem transportu pyłu ulicznego do środowiska wodnego i glebowego są spływy

powierzchniowe. Duża część wód opadowych i roztopowych spływa bezpośrednio do odbiorników bez ich uprzedniego oczyszczenia, unosząc ze sobą znaczne ilości zanieczyszczeń [4-6]. W dużych aglomeracjach miejskich wody opadowe i spływy powierzchniowe dość często charakteryzują się podwyższoną ilością chlorków oraz obniżonym pH. Dotyczy to szczególnie sezonu zimowego z powodu stosowania soli do odładzania ulic. Stwarza to warunki sprzyjające dalszemu wymywaniu metali do fazy wodnej. W okresie zimowym zasolone spływy powierzchniowe mogą zatem stanowić ważne źródło zwiększonych ilości mobilnych form metali

ciężkich, wprowadzanych do przydrożnych gleb i cieków wodnych.

Przeprowadzone dotychczas badania odcieków mokrych pyłów ulicznych wykazały ważne zależności pomiędzy stężeniem metali ciężkich w warstwie wodnej spływów powierzchniowych, a pH oraz przewodnością właściwą. Zarejestrowano zwiększenie wymywania metali do fazy wodnej w przypadku użycia jako ekstrahenta roztworu 1M NaCl w porównaniu do wymywania metali wodą [7].

W pracy podjęto próbę ustalenia, w jakim stopniu zasolenie spływów powierzchniowych z dróg oraz czas kontaktu pyłu ulicznego z roztworem mogą mieć wpływ na zwiększone stężenia rozpuszczonych form metali ciężkich w spływach ulicznych.

Materiał badawczy. Zakres badań

Przedmiotem badań były próbki pyłu ulicznego zebrane na przestrzeni lat 2006-2008 w różnych porach roku. Punkty pobrania zlokalizowano na skrzyżowaniach ważnych arterii komunikacyjnych Warszawy. Pył pobierano do szklanych pojemników przez zamiatanie nawierzchni ulicy nylonową szczotką. Wysuszone powietrznie pyły przesiano przez sito o średnicy 1 mm i poddano mineralizacji w mieszaninie kwasów HNO_3 i HClO_4 , a następnie metodą AAS oznaczono stężenia metali (Cu, Zn, Pb) w mg/kg s.m. Na tym samym materiale badawczym wykonano również testy wymywalności metali z użyciem jako ekstrahenta trzech roztworów NaCl o różnej przewodności właściwej, wynikającej z różnicy stężeń jonów Cl^- : NaCl-1 = 0,01 mol/dm³, NaCl-2 = 0,1 mol/dm³ oraz NaCl-3 = 1,0 mol/dm³. Ekstrakcję prowadzono, mieszając reagenty w stosunku 10 g pyłu/100 cm³ roztworu, ustalając czas kontaktu pyłu z ekstrahentem na 1 h oraz 12 dni. Po upływie wyznaczonego czasu w roztworach każdorazowo określono stężenie metali ciężkich.

Wyniki badań i ich omówienie

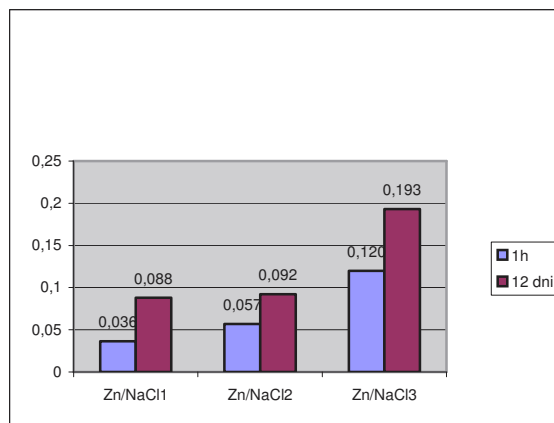
Średnie stężenia cynku w ekstraktach trzech kolejnych roztworów NaCl oraz stopień wymycia metalu z pyłu przedstawia tabela 1. Badania stężenia cynku po ekstrakcji wykazały najmniejsze wartości po zastosowaniu jako ekstrahenta roztworu o najmniejszej przewodności właściwej, natomiast największe wartości uzyskano dla roztworu NaCl-3 mającego największe zasolenie (rys. 1). W przypadku każdego użytego ekstrahenta uzyskiwano większe stężenia po ekstrakcji 12-dniowej w porównaniu do 1-godzinnej. Stopień wymycia cynku z pyłu do roztworu NaCl, w sekwencji czasowej 1 h - 12 dni, dla kolejnych roztworów NaCl, przedstawiał się następująco: dla NaCl-1: 0,13% i 0,32%, dla NaCl-2: 0,21% i 0,35% dla NaCl-3: 0,54% i 0,64%. Rozpatrując wymywanie metalu po tym samym czasie ekspozycji dla trzech kolejno użytych ekstrahentów, największe stężenia cynku obserwowano w przypadku wymywania za pomocą NaCl-3. Wartości stopnia wymycia dla kolejnych roztworów NaCl przedstawia rysunek 2. Widać wyraźnie, że w tej samej sekwencji czasowej stopień wymycia cynku wzrasta wraz ze wzrostem

przewodności właściwej roztworu, a czas kontaktu z pyłem wpływa na zwiększenie jego wartości.

Tabela 1. Wymywanie Zn z pyłu po czasie 1 h i 12 dni. Wartości średnie

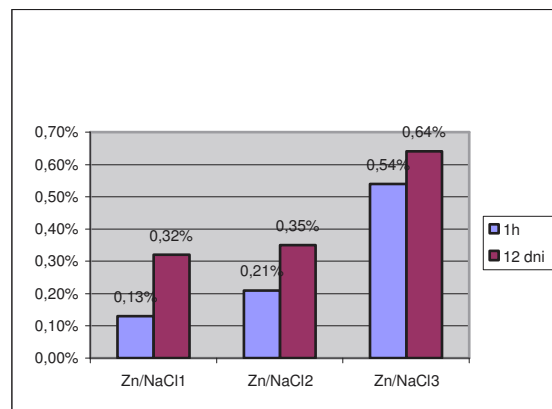
Table 1. Elution of Zn from dust after 1 h and 12 days. Average values

Ekstrahent	Zn [mg/dm ³]	Zn [mg/kg s.m.]	[% wymycia]	Zn [mg/dm ³]	Zn [mg/kg s.m.]	[% wymycia]		
	t = 1 h			t = 12 dni				
	NaCl-1	0,036		0,36	0,13		0,088	0,88
NaCl-2	0,057	0,57	0,21	0,092	0,92	0,35		
NaCl-3	0,120	1,20	0,54	0,193	1,93	0,64		



Rys. 1. Średnie stężenie Zn [mg/l] w kolejnych roztworach NaCl

Fig. 1. Average concentration Zn [mg/l] in consecutive solutions NaCl



Rys. 2. Średni stopień wymycia Zn [%] w kolejnych roztworach NaCl

Fig. 2. Average rate of Zn elution [%] in consecutive solutions NaCl

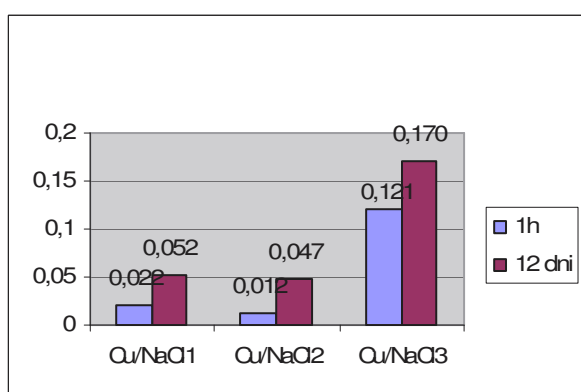
Średnie stężenia miedzi w kolejnych ekstraktach oraz stopień wymywania z pyłu do fazy wodnej przedstawia tabela 2. Rozpatrując wymywanie miedzi po tym samym czasie ekspozycji, dla trzech kolejno użytych ekstrahentów obserwowano wzrost stężenia metalu w fazie wodnej (rys. 3). Tak jak w przypadku cynku, największe stężenia miedzi obserwowano w przypadku wymywania za pomocą NaCl-3. Z wyjątkiem 1-godzinnej ekstrakcji roztworem NaCl-2 we wszystkich trzech przypadkach odnotowano wyraźny wzrost wartości stopnia wymycia metalu z pyłu w miarę wzrostu przewodności właściwej użytych ekstrahentów. Średni

stopień wycięcia miedzi z pyłu do fazy wodnej w kolejnych roztworach NaCl po różnych czasach ekspozycji przedstawia rysunek 4. Jak widać, wydłużenie czasu kontaktu pyłu z roztworem także skutkowało dalszym wycięciem metalu do fazy wodnej, z tym że w przypadku miedzi proces ten był procentowo większy niż w przypadku cynku. Dla każdego użytego ekstrahenta większe stężenia miedzi uzyskiwano po ekstrakcji 12-dniowej w porównaniu do 1-godzinnej. Poziom wycięcia metalu w sekwencji czasowej 1 h - 12 dni, dla kolejnych roztworów NaCl, przedstawiał się następująco: NaCl-1 - 0,33%, 0,70%; NaCl-2 - 0,20%, 0,77%; NaCl-3 - 1,97%, 2,97%.

Tabela 2. Wymywanie Cu z pyłu po czasie 1 h i 12 dni. Wartości średnie

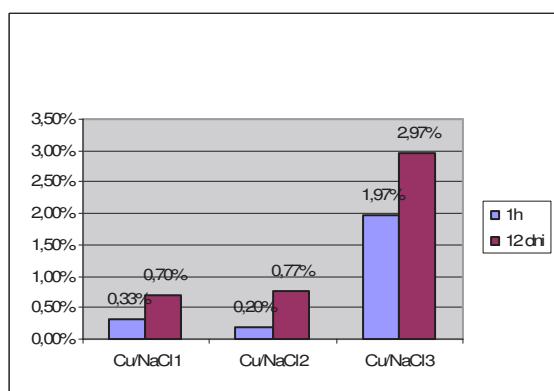
Table 2. Elution of Cu from dust after 1 h and 12 days. Average values

Ekstrahent	t = 1 h			t = 12 dni		
	Cu [mg/dm ³]	Cu [mg/kg s.m.]	[% wycięcia]	Cu [mg/dm ³]	Cu [mg/kg s.m.]	[% wycięcia]
NaCl-1	0,022	0,22	0,33	0,052	0,52	0,70
NaCl-2	0,012	0,12	0,20	0,047	0,47	0,77
NaCl-3	0,121	1,21	1,97	0,170	1,70	2,97



Rys. 3. Średnie stężenie Cu [mg/dm³] w kolejnych roztworach NaCl

Fig. 3. Average concentration Cu [mg/dm³] in consecutive solutions NaCl



Rys. 4. Średni stopień wycięcia Cu [%] w kolejnych roztworach NaCl

Fig. 4. Average rate of Cu elution [%] in consecutive solutions NaCl

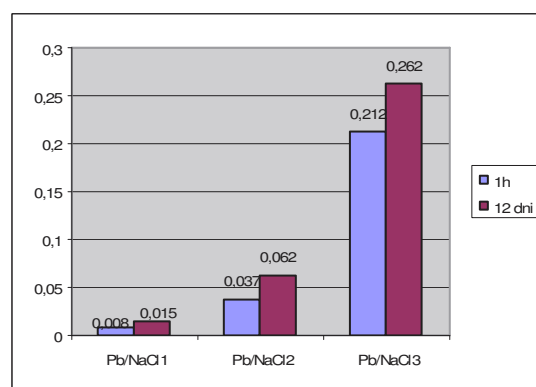
Podobne spostrzeżenia jak w przypadku cynku i miedzi dotyczą ołowiu. Zarówno wydłużenie czasu ekspozycji, jak i wzrost przewodności właściwej użytego ekstrahenta

powodowały wzrost wycięcia metalu z pyłu do fazy wodnej. Wyniki stężeń ołowiu w kolejnych ekstraktach oraz stopień wycięcia z pyłu do fazy wodnej podano w tabeli 3. Tak jak w przypadku pozostałych metali, największe wartości stężeń odnotowano dla roztworu NaCl-3 o największym zasoleniu. W przypadku każdego użytego ekstrahenta większe stężenia ołowiu uzyskiwano po 12-dniowej ekstrakcji w porównaniu do 1-godzinnej. Średnie stężenia ołowiu w poszczególnych roztworach NaCl przedstawia rysunku 5.

Tabela 3. Wymywanie Pb z pyłu po czasie 1 h i 12 dni. Wartości średnie

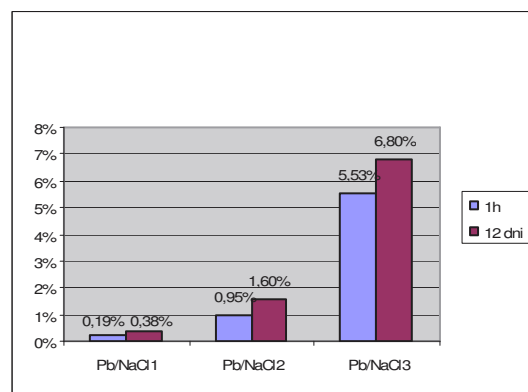
Table 3. Elution of Pb from dust after 1 h and 12 days. Average values

Ekstrahent	t = 1 h			t = 12 dni		
	Pb [mg/dm ³]	Pb [mg/kg s.m.]	[% wycięcia]	Pb [mg/dm ³]	Pb [mg/kg s.m.]	[% wycięcia]
NaCl-1	0,008	0,08	0,19	0,015	0,15	0,38
NaCl-2	0,037	0,37	0,95	0,062	0,62	1,60
NaCl-3	0,212	2,12	5,53	0,262	2,62	6,8



Rys. 5. Średnie stężenie Pb [mg/dm³] w kolejnych roztworach NaCl

Fig. 5. Average concentration Pb [mg/dm³] in consecutive solutions NaCl

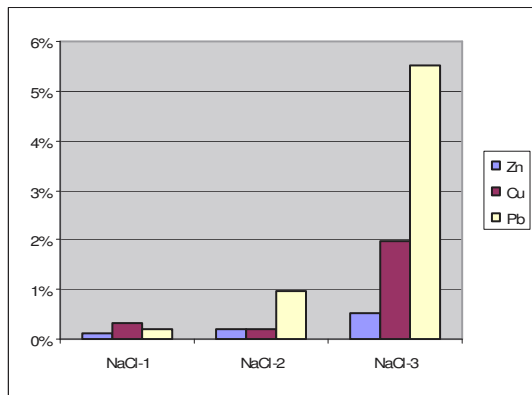


Rys. 6. Średni stopień wycięcia Pb [%] w kolejnych roztworach NaCl

Fig. 6. Average rate of Pb elution [%] in consecutive solutions NaCl

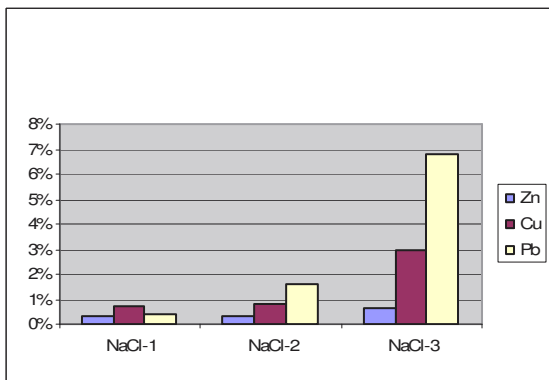
Średni stopień wycięcia ołowiu w sekwencji czasowej 1 h - 12 dni, dla kolejnych roztworów NaCl, przedstawia rysunek 6. Rozpatrując wycięcie metalu po tym samym czasie ekspozycji dla trzech kolejno użytych roztworów obserwowano wzrost stopnia wycięcia w miarę wzrostu

zasolenia ekstrahenta, przy czym w porównaniu do pozostałych metali średni stopień wymycia ołowiu był najwyższy (rys. rys. 7 i 8).



Rys. 7. Średni stopień wymycia metali [%] w kolejnych roztworach NaCl po czasie 1 h

Fig. 7. Average rate of metals elution [%] in consecutive solutions NaCl after 1 h



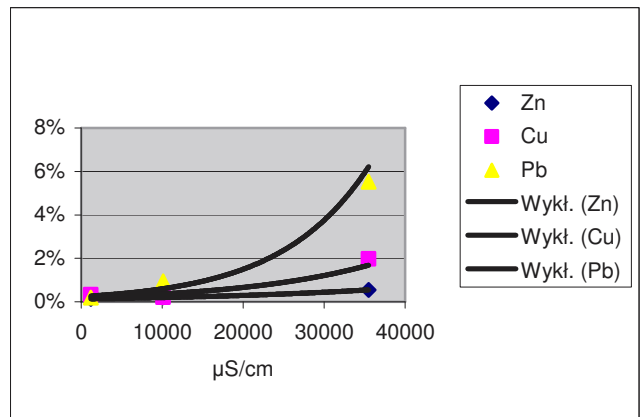
Rys. 8. Średni stopień wymycia metali [%] w kolejnych roztworach NaCl po czasie 12 dni

Fig. 8. Average rate of metals elution [%] in consecutive solutions NaCl after 12 days

Porównując wymywanie poszczególnych metali w roztworach o różnym stężeniu NaCl i różnym czasie kontaktu pyłu z roztworem, zauważa się podobieństwa w zachowaniu badanych metali. Dla wszystkich badanych metali największe wartości stopnia wymycia odnotowano dla roztworu NaCl-3 charakteryzującego się największym stężeniem jonów chlorkowych. Rysunki 9 i 10 pokazują dynamikę wzrostu stopnia wymycia w zależności od przewodności właściwej zadanych ekstrahentów po 1 h i 12 dniach.

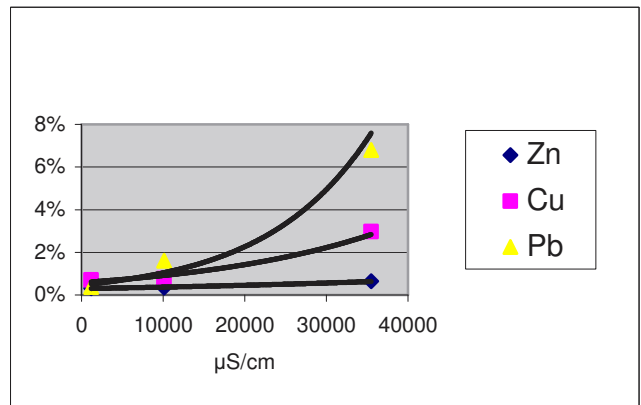
Zaobserwowano także znaczący wpływ czasu kontaktu pyłu z ekstrahentem na uzyskane wyniki. Stężenia odnotowane po 12 dniach były wyższe niż te odnotowane po upływie jednej godziny, przy czym największy przyrost zaobserwowano dla roztworów o mniejszym zasoleniu. W roztworze NaCl-1 stopień wymycia metali wzrósł 2- do 2,5-krotnie, natomiast w NaCl-3 wzrost po 12 dniach był niewielki, bo 1,2 do 1,5 raza. Wpływ czasu kontaktu pyłu

z roztworem na uzyskiwane wyniki szczególnie widoczny był w przypadku ołowiu, dla którego stopień wymycia w najbardziej ekstremalnych warunkach eksperymentu osiągał wartość 6,8% ogólnej zawartości metalu w pyłach i był najwyższy ze wszystkich metali. W porównaniu do pozostałych metali średni stopień wymycia ołowiu był od 2 do 10 razy większy.



Rys. 9. Zależność stopnia wymycia metali [%] od przewodności ekstrahenta po czasie 1 h

Fig. 9. Dependence average rate of metals elution [%] on extractant conductivity after 1 h



Rys. 10. Zależność stopnia wymycia metali [%] od przewodności ekstrahenta po 12 dniach

Fig. 10. Dependence average rate of metals elution [%] on extractant conductivity after 12 days

Przeprowadzone badania nad wymywaniem metali z pyłu ulicznego oraz analiza naturalnych spływów ulicznych pozwoliły wnioskować, że sezonowe posypywanie ulic solą przyczynia się do zwiększonego wymywania metali ciężkich przez spływy powierzchniowe. Ponieważ rozpuszczalne formy metali są najbardziej mobilne, wody powierzchniowe czy przydrożne gleby stanowiące odbiorniki spływów powierzchniowych, są w okresie zimowym bardziej narażone na zanieczyszczenie metalami ciężkimi. Ponadto, w okresie zimowym czas zalegania pyłów na ulicy jest znacznie dłuższy niż w sezonie letnim, co dodatkowo wpływa na wymywanie metali z pyłów ulicznych do fazy wodnej.

Wnioski

1. Wzrost zasolenia roztworu wpływa na zwiększenie wymywania badanych metali z pyłu do fazy wodnej. Najbardziej podatny na wzrost przewodności jest Pb, następnie Cu i Zn.
2. Czas kontaktu pyłu ulicznego z roztworem o wysokiej przewodności właściwej ma istotny wpływ na stopień wymywania poszczególnych metali. Wydłużenie czasu ekstrakcji z 1 h do 12 dni powoduje wzrost stężenia metali w roztworze, przy czym największy przyrost obserwuje się w przypadku roztworów o mniejszym zasoleniu.
3. Sezonowe posypywanie ulic solą oraz dłuższe zaleganie pyłu na ulicach w szczególnych warunkach okresu zimowego są przyczyną zwiększonego wymywania metali ciężkich z pyłów ulicznych do fazy wodnej spływów powierzchniowych.
4. Przydrożne gleby i wody powierzchniowe stanowiące bezpośrednie odbiorniki spływów powierzchniowych z ulic w okresie zimowym są znacznie bardziej narażone na zanieczyszczenie metalami ciężkimi niż w innych porach roku.

Literatura

- [1] Krajewska E. i Niesiołędzka K.: *Pyły uliczne jako źródło zanieczyszczenia wielkomięjskiego ekosystemu glebowego metalami ciężkimi*. Ekotoksykologia w Ochronie Środowiska. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Wrocław 2008, 197-202.
- [2] Banerjee Anju D.K.: *Heavy metal levels and solid phase speciation in street dust of Delhi, India*. Environ. Pollut., 2003, **123**, 95-105.
- [3] Jaradat Q.M., Momani K.A., Jbaah A-A.Q. i Massadeh A.: *Inorganic analysis of dust fall and office dust in an industrial area of Jordan*. Environ. Res., 2004, 139-144.
- [4] Han Y.H., Lau S.L., Kayhanian M. i Stenstrom M.K.: *Correlation analysis among highway stormwater pollutants and characteristics*. Water Sci. Technol., 2006, **52**(2), 235-243.
- [5] Murakami M., Nakajima F. i Furumai H.: *Sorption behavior of heavy metal species by soakway sediment receiving urban road runoff from residential and heavily trafficked areas*. J. Hazard. Mater., 2009, **164**, 707-712.
- [6] Sansalone J.J. i Buchberger S.G.: *Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water*. J. Environ. Eng. ASCE, 1997, **123**, 134-143.
- [7] Krajewska E. i Niesiołędzka K.: *Wpływ zasolenia spływów powierzchniowych na wymywanie metali z pyłów ulicznych do fazy wodnej*. Ochr. Środow. Zasob. Natural., 2009, **40**, 137-144.