

*dr Dariusz DMOCHOWSKI,
kpt. mgr inż. Anna PRĘDECKA
Katedra Analiz i Prognoz Bezpieczeństwa, Zakład Monitorowania Bezpieczeństwa, SGSP
mgr Anna DMOCHOWSKA, Katedra Działań Ratowniczych,
Zakład Ratownictwa Chemicznego i Ekologicznego, SGSP*

WPŁYW LINIOWEJ EMISJI OŁOWIU, CYNKU I NIKLU ZE ŹRÓDEŁ KOMUNIKACYJNYCH NA ZANIECZYSZCZENIE MAŁYCH ZBIORNIKÓW WÓD POWIERZCHNIOWYCH, USYTUOWANYCH NA TERENIE AGLOMERACJI WARSZAWSKIEJ

W artykule przedstawiono wpływ liniowej emisji wybranych metali ciężkich, pochodzących ze źródeł komunikacyjnych na zanieczyszczenie Kanału Gocławskiego. Do oceny możliwości wystąpienia zagrożeń ekologicznych odłożonych w czasie zastosowano specjację metali ciężkich jako jedną z najskuteczniejszych metod umożliwiających przewidywanie warunków, w jakich może nastąpić wtórne zanieczyszczenie ekosystemów wodnych.

The article presents the influence of linear emission of selected heavy metals coming from car transport sources on contamination of the Gocław Canal. To assess the possible ecological threats to come, the researches have used the evaluation of heavy metals as one of the most effective methods making possible the forecast of conditions in which secondary contamination of water ecosystems may appear.

1. Wprowadzenie, źródła występowania metali ciężkich w środowisku wodnym

Jednym z większych problemów towarzyszących intensywnie rozwijającej się cywilizacji jest zanieczyszczenie środowiska naturalnego człowieka związane z silną urbanizacją obszarów wielkomiejskich. Zjawisko to jest nierozłącznie zwią-

zane z gęstym zaludnieniem, szybkim rozwojem różnych gałęzi przemysłu, dużym zużyciem energii oraz gwałtownie rozwijającym się transportem drogowym.

Głównymi źródłami zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami ciężkimi są: zrzuty ścieków przemysłowych nie oczyszczonych bądź oczyszczonych w niewystarczającym stopniu, spływy powierzchniowe z terenów zlokalizowanych w pobliżu tras komunikacyjnych o dużym natężeniu ruchu, opady bogatych w metale ciężkie pyłów i aerozoli przemysłowych [1, 2].

Stan środowiska wodnego na terenach zurbanizowanych ma charakter losowy. Zależy on od takich czynników, jak: intensywność ruchu samochodowego, warunki klimatyczne, oraz ukształtowanie i zagospodarowanie danej zlewni. Istotny wpływ ma również układ lokalnej sieci kanalizacyjnej oraz ukształtowanie samego cieków wodnego [3].

Problem motoryzacyjnego skażenia metalami ciężkimi środowiska wód powierzchniowych usytuowanych w sąsiedztwie ulic występuje w największym stopniu w dzielnicach o wysokim zaludnieniu i gęstej sieci komunikacyjnej, gdzie na stosunkowo małych obszarach porusza się bardzo duża liczba samochodów, a uciążliwy ruch uliczny przyczynia się do wysokiej emisji spalin. Na obszarach o zwartej zabudowie produkty spalania paliw płynnych nie mogą szybko i swobodnie przemieszczać się, co w rezultacie jest powodem bardzo wysokich stężeń metali ciężkich w miejskim powietrzu atmosferycznym [4].

Aglomeracja warszawska, ze względu na centralne położenie w Polsce, jest szczególnie narażona na wzmożony transport samochodowy. Z roku na rok wzrasta liczba prywatnych samochodów osobowych, co jest przyczyną gwałtownie zwiększającego się natężenia ruchu drogowego. System transportowy Warszawy obejmuje sieć dróg publicznych, w skład których, wchodzi: arterie krajowe, wojewódzkie i lokalne, a także sieci transportu zbiorowego: autobusowa, tramwajowa i metro. Całkowita długość sieci drogowych Warszawie wynosi ponad 2900 km.

Układ drogowy miasta charakteryzuje się brakiem obwodowych połączeń międzydzielnicowych, odciążających trasy śródmiejskie oraz brakiem tras szybkiego ruchu do obsługi ruchu zewnętrznego i międzynarodowego. Do chwili obecnej panuje w społeczeństwie powszechne przekonanie, że wprowadzenie na rynek paliwowy w połowie lat 90. benzyny bezołowiowej w znacznym stopniu ograniczyło lub wyeliminowało zagrożenia wynikające z obecności ołowiu oraz innych metali ciężkich w środowisku naturalnym. Niestety, jest to błędny pogląd. Nazwa 'benzyna bezołowiowa' jest terminem umownym, ponieważ dopuszczalne jest w niej stężenie związków ołowiu do 5 mg/l [5].

Skład pyłów emitowanych przez silniki spalinowe był badany przy użyciu mikros sondy elektronicznej. Stwierdzono, że w początkowej fazie pracy silnika najliczniejsze były cząstki: $PbBrCl$ – 32,0%, $(PbO)_2PbBrCl$ – 31,4%, $PbCl_2$ –

10,4%, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ – 7,7%, PbBr_2 – 5,5% oraz $(\text{PbO})_2\text{PbCl}_2$ – 5,2% [5]. Ponadto, nagromadzone przez dziesięciolecia w środowisku wodnym metale ciężkie emitowane ze źródeł komunikacyjnych na skutek wielu złożonych procesów fizyczno-chemicznych i biologicznych mogą powodować bardzo niebezpieczne wtórne zanieczyszczenie wszystkich elementów środowiska naturalnego na skutek desorpcji z osadów dennych zanieczyszczonych zbiorników wodnych.

Intensywna urbanizacja aglomeracji warszawskiej jest przyczyną degradacji środowiska wodnego mogącego niekorzystnie wpływać na bezpieczeństwo ekologiczne i cywilne.

Pomimo powszechnego wykorzystywania danych pomiarowych całkowitych stężeń metali ciężkich w osadach dennych, dla monitoringu środowiska wodnego nie zostały dotychczas ustalone ujednolicone i znormalizowane procedury umożliwiające opis migracji i mechanizmów przemian form metali ciężkich w środowisku wodnym [6]. Obecnie najczęściej stosowaną procedurą służącą do oceny zanieczyszczenia metalami ciężkimi osadów dennych jest porównywanie otrzymanych danych pomiarowych z wartościami reprezentującymi poziom uznany jako tło geochemiczne [7] lub stężeniami zamieszczonymi w Rozporządzeniu ministra środowiska z dnia 9 września 2002 roku [8].

Badania form fizycznych i chemicznych metali ciężkich pozwalają na poznanie mechanizmów przemieszczania się ich w środowisku wodnym. Umożliwiają one także określenie warunków, które mogą spowodować ich ponowną remobilizację do środowiska. Środowisko wód powierzchniowych na terenie aglomeracji warszawskiej poddawane jest ciągłej, silnej antropopresji trwającej przez dziesięciolecia. Nowoczesnym podejściem, mogącym umożliwić ocenę wystąpienia rzeczywistych zagrożeń chemicznych odłożonych w czasie, jest zastosowanie w badaniach środowiskowych technik specjalnych w odniesieniu do osadów dennych. Badanie form metali ciężkich pozwala także na określenie ich toksyczności i biologicznej przyswajalności [9, 10].

2. Formy występowania metali ciężkich w środowisku wodnym

Metale ciężkie w wodach powierzchniowych mogą występować w postaci: rozpuszczonej, koloidalnej oraz zawiesinowej. Podział ten zależy od wielu złożonych czynników, do których należą: własności chemiczne metalu, zdolności jego związków do adsorpcji na cząstkach stałych, tworzenie hydratowanych jonów, par jonowych, form zhydrolizowanych oraz związków kompleksowych [10].

Metale ciężkie emitowane do ekosystemów wodnych nie ulegają degradacji na drodze chemicznej lub biochemicznej. Niezwykle bogata różnorodność procesów fizyczno-chemicznych oraz biologicznych, zachodzących w zbiornikach wód powierzchniowych powoduje, że zazwyczaj dominują procesy strącania i sedymentacji, prowadzące do kumulacji metali ciężkich w osadach dennych. Z drugiej strony

istnieje możliwość tworzenia się rozpuszczalnych związków kompleksowych z nieorganicznymi i organicznymi ligandami, co jest przyczyną ich wtórnego uwolnienia do toni wodnej. Podobnie zmiany mogą powodować sezonowe wahania odczynu i potencjału redoks wody.

Sekwencyjny schemat ekstrakcyjny Tessiera pozwala na wyodrębnienie pięciu podstawowych frakcji, w których metale ciężkie są zdeponowane w osadach dennych. Należą do nich: frakcja jonowymienna, węglanowa, związana z tlenkami żelaza i manganu, organiczna oraz pozostałościowa [11].

Frakcja jonowymienna (Me 1) obejmuje część metali nietrwale związanych z powierzchnią osadów dennych. Mechanizm wiązania jest oparty głównie na fizycznej adsorpcji oraz sorpcji jonowymiennej. Metale z tej frakcji mogą być uwalniane do toni wodnej przy niewielkich zmianach odczynu oraz przewodności właściwej, czyli zasolenia wody.

Frakcja węglanowa (Me 2) zawiera węglany metali ciężkich, a także formy współstrącone i zaadsorbowane na węglanie wapniowym i innych nierozpuszczalnych węglanach. Metale ciężkie związane z tą frakcją są uwalniane przy spadku odczynu wody poniżej $\text{pH} = 6$.

Frakcja związana z tlenkami żelaza i manganu (Me 3) obejmuje metale związane z różnymi postaciami uwodnionych tlenków żelaza i manganu (grudki, bryłki), które mają bardzo rozwiniętą powierzchnię sorpcyjną. Głównym mechanizmem wiązania metali jest tworzenie kryształów mieszanych, współstrącenie, a następnie cementacja. Frakcja ta jest niestabilna termodynamicznie w przypadku niskich stężeń tlenu w toni wodnej, co towarzyszy obniżeniu potencjału redoks.

Frakcja organiczna (Me 4) to metale ciężkie związane przeważnie z naturalnymi związkami organicznymi, którymi są kwasy humusowe i fulwowe oraz innymi formami organicznymi typu glony lub inne mikroorganizmy wodne. Uwalnianie metali z tej frakcji następuje na skutek degradacji chemicznej lub biodegradacji materii organicznej w warunkach dobrego natlenienia i nasłonecznienia zbiorników wodnych.

Frakcja pozostałościowa (Me 5) obejmuje metale ciężkie trwale związane z siecią krystaliczną mineralnych składników osadów dennych. Mechanizm wiązania metali w tej frakcji jest oparty na wbudowywaniu metali w sieci krystaliczne minerałów (np. glinokrzemianów) lub tworzeniu kryształów mieszanych. Metale ciężkie związane z tą frakcją są całkowicie inertne i nie stanowią zagrożenia dla środowiska wodnego. Specjacja metali ciężkich jest jedną z nowoczesnych technik badawczych, pozwalającą na rozróżnienie źródeł emisji metali ciężkich oraz umożliwiającą przewidywanie ich przemian i migracji w środowisku wodnym [12].

3. Obiekty i metodyka badań

Punkty poboru prób osadów dennych były zróżnicowane pod względem zabudowy przestrzennej oraz intensywności ruchu samochodowego. Obiektem badań był Kanał Gocławski na odcinku od Jeziorka Gocławskiego do Parku Skaryszewskiego. Należy on do systemu cieków wodnych południowego obszaru prawobrzeżnej Warszawy.



Fot. 1. Zdjęcie satelitarne Jeziorka Gocławskiego [Google Earth]



Fot. 2. Park Skaryszewski (Tłó) [zdj. A. Dmochowska]

Stanowisko nr 1 – Park Skaryszewski – stanowisko kontrolne zostało wyznaczone ok. 450 metrów od ul. Waszyngtona, stanowisko nr 2 – Trasa Łazienkowska – wiadukt na wysokości Przyczółka Grochowskiego, stanowisko nr 3 – ul. Waszyngtona, mostek w pobliżu skrzyżowania z ul. Międzynarodową.



Fot. 3. Ul. Waszyngtona [zdj. A. Dmochowska]



Fot. 4. Trasa Łazienkowska [zdj. A. Dmochowska]

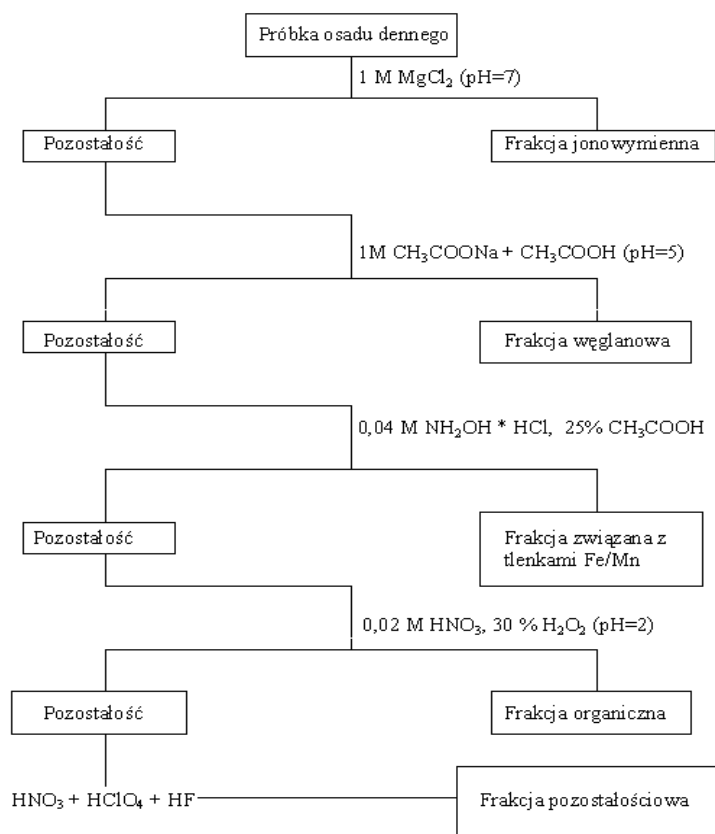
Badania osadów dennych pod kątem zanieczyszczenia metalami ciężkimi zostały wykonane trzykrotnie w 2006 i 2007 roku i są kontynuacją serii pomiarowych realizowanych od 2002 roku.

3.1. Metodyka badań

Badaniom poddano ilastą frakcję osadów dennych, pobranych z ich wierzchniej warstwy – 0–5 cm. Oznaczeń całkowitych stężeń cynku, ołowiu i niklu dokonano metodą płomieniowej spektrometrii absorpcji atomowej po mineralizacji mokrej za pomocą mieszaniny kwasu azotowego i nadchlorowego w stosunku 3:1, w bombie teflonowej.

Specjacja metali ciężkich w osadach dennych została wykonana według zmodyfikowanego, sekwencyjnego schematu Tessiera [13].

Sekwencyjny schemat rozdziału form metali ciężkich według Tessiera



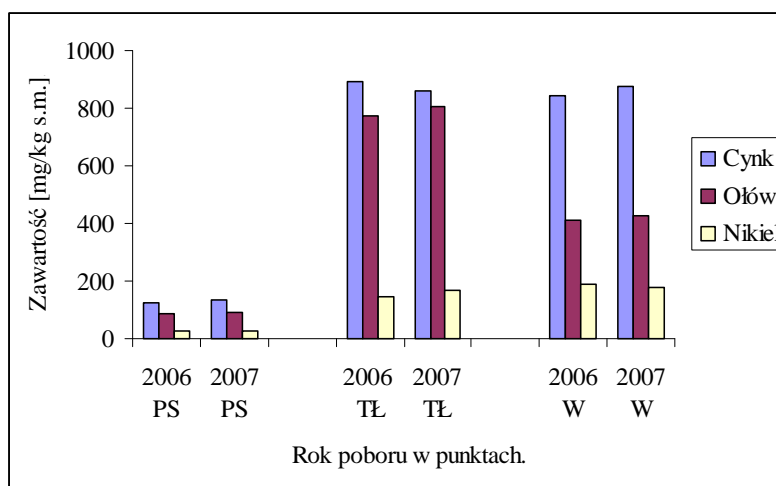
Rys. 1. Schemat Tessiera

4. Wyniki badań

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunkach 2–5.

Tabela 1. Wyniki badań całkowitej zawartości metali ciężkich – Zn, Pb, Ni (wartości średnie arytmetyczne z trzech poborów) w osadach dennych (frakcja ilasta) [mg/kg s.m].

Stanowisko poboru prób	Rok poboru prób	Cynk	Ołów	Nikiel
Park Skaryszewski (tło)	2006	124,8	89,1	29,3
	2007	135,0	94,4	29,5
Trasa Łazienkowska	2006	890,3	773,5	145,9
	2007	859,6	804,8	166,2
ul. Waszyngtona	2006	845,2	408,6	189,0
	2007	874,0	429,3	178,9



Rys. 2. Wyniki badań całkowitej zawartości metali ciężkich – Zn, Pb, Ni w osadach dennych (frakcja <0,02 mm) [mg/kg s.m]. Wartości średnie arytmetyczne

Oznaczenie symboli i skrótów:

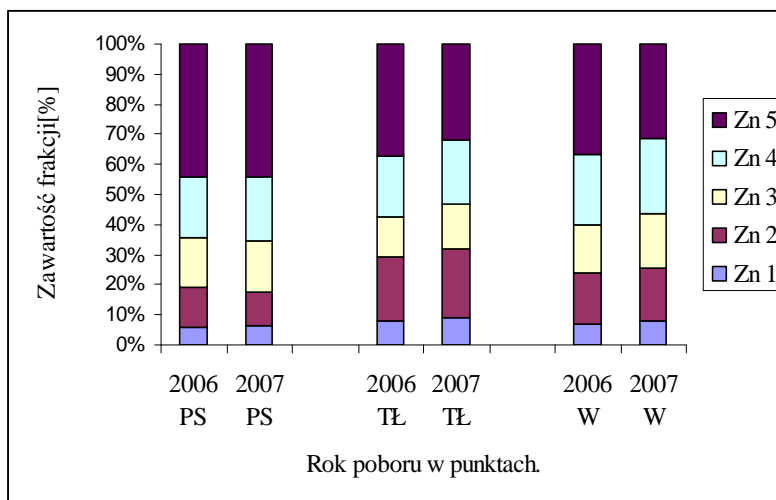
PS – Park Skaryszewski

TŁ – Trasa Łazienkowska

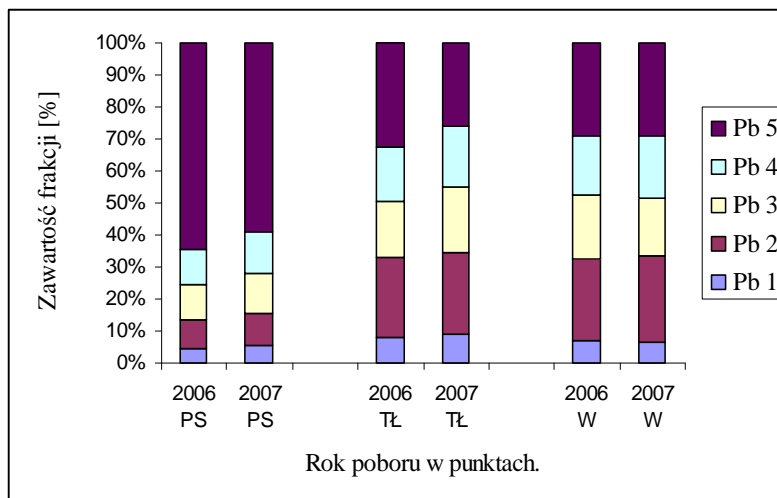
W – ul. Waszyngtona

Me SUM – sumaryczne stężenie metalu we wszystkich frakcjach [mg/kg s.m]

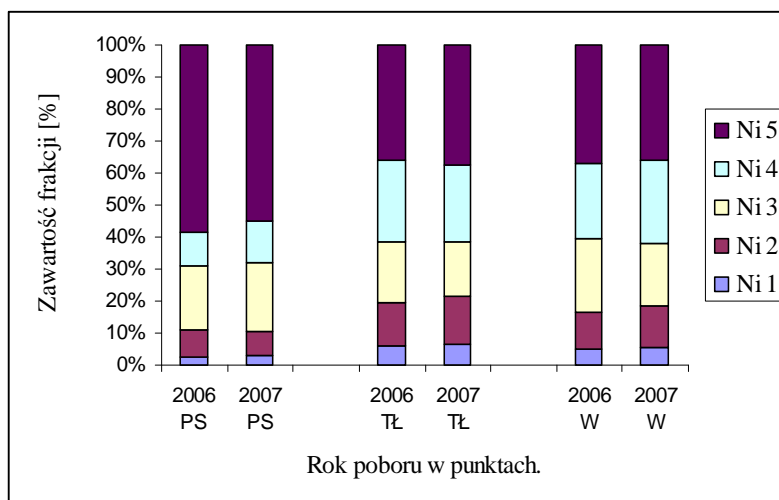
- Me 1 – frakcja jonowymienna [%],
- Me 2 – frakcja węglanowa [%],
- Me 3 – frakcja związana z tlenkami Fe/Mn [%],
- Me 4 – frakcja związana ze związkami organicznymi [%],
- Me 5 – frakcja pozostałościowa [%]



Rys. 3. Specjacja Zn w osadach dennych (frakcja <0,02 mm) według schematu Tessiera



Rys. 4. Specjacja Pb w osadach dennych (frakcja <0,02 mm) według schematu Tessiera



Rys. 5. Specjacja Ni w osadach dennych (frakcja <0,02 mm) według schematu Tessiera

5. Podsumowanie

Najwyższe stężenia cynku zaobserwowano na stanowisku pomiarowym pod Trasą Łazienkowską – 992,6 mg/kg oraz ul. Waszyngtona – 881,5 mg/kg. Podobnie w przypadku ołowiu – stężenia tego metalu wyniosły odpowiednio: 831,6 mg/kg oraz 724,7 mg/kg.

Najwyższe stężenie niklu w osadach dennych oznaczono przy ulicy Waszyngtona – 169,4 mg/kg, natomiast stężenie tego metalu pod Trasą Łazienkowską wyniosło – 146,5 mg/kg.

W punkcie kontrolnym – Park Skaryszewski uzyskano stężenia zbliżone do tła miasta stołecznego Warszawy, jednak ze stale rosnącą tendencją wzrostową.

Na podstawie analizy wyników badań uzyskanych w 2006 i 2007 roku oraz danych archiwalnych, stężenia metali można uszeregować w następującej kolejności: Zn>Pb>Ni.

Analiza specjacyjna wykazała, iż utrzymuje się zróżnicowany rozkład badanych metali we frakcjach zdefiniowanych na podstawie schematu Tessiera. Na stanowiskach badawczych położonych w pobliżu tras komunikacyjnych sumaryczny udział frakcji jonowymiennych oraz węglanowych maksymalnie dochodził do 32%. Frakcja organiczna, w której stężenie ołowiu i niklu dochodziło do 21%, jest także istotnym, wtórnym źródłem tych metali w toni wodnej, w okresach dobrego natlenienia i nasłonecznienia badanych akwenów wodnych.

Czynnikiem znacznie zwiększającym ryzyko wystąpienia wtórnego zanieczyszczenia toni wodnej metalami ciężkimi, zdeponowanymi w dwóch pierwszych, niestabilnych termodynamicznie frakcjach, jest duża zmienność składu fizyczno-chemicznego wód Kanału Gocławskiego. W okresie dwuletniego cyklu pomiarowego nie zaobserwowano jednak dużych zmian odczynu badanych wód (7,18 – 7,45), co zmniejsza ryzyko wtórnej remobilizacji metali z frakcji węglanowej do fazy wodnej. Mimo że frakcja jonowymienna osiąga maksymalnie 7% całkowitych stężeń badanych metali, to na skutek dużych, sezonowych zmian zasolenia wody oraz indeksu nadmanganianowego ponowne zanieczyszczenie toni wodnej jest wysoce prawdopodobne.

Analiza porównawcza udziałów metali ciężkich w poszczególnych frakcjach schematu Tessiera, przeprowadzona na stanowisku kontrolnym i stanowiskach pomiarowych usytuowanych przy trasach komunikacyjnych o dużym nasileniu ruchu, wykazała większy procentowy udział metali ciężkich we frakcjach labilnych osadów dennych.

Niepokojąca jest tendencja wzrostu zanieczyszczenia metalami ciężkimi ekosystemów wodnych, położonych na terenach wielkomiejskich. Mimo drastycznego ograniczenia emisji ołowiu poprzez wprowadzenie benzyny bezołowiowej stężenie tego pierwiastka w osadach dennych Jeziora i Kanału Gocławskiego systematycznie wzrasta. Szczególną uwagę zwraca wysokie stężenie cynku, którego głównym źródłem jest proces ścierania się opon samochodowych i asfaltu.

Zastosowanie specjacji metali ciężkich do oceny możliwości wystąpienia zagrożeń ekologicznych odłożonych w czasie jest obecnie najskuteczniejszą metodą umożliwiającą przewidywanie warunków, w jakich może nastąpić wtórne zanieczyszczenie ekosystemów wodnych.

6. Wnioski

1. Duże zurbanizowanie obszaru zlewni Kanału Gocławskiego oraz wysoki stopień narażenia tego ciekę wodnego na antropogeniczne oddziaływanie gęstej sieci tras komunikacyjnych spowodowały, że w bezpośrednim ich sąsiedztwie stwierdzono znaczne zanieczyszczenie środowiska wód powierzchniowych cynkiem, ołowiem i niklem.
2. Elementem środowiska wodnego, w którym metale ciężkie gromadzą się w największych stężeniach, są osady denne. Średnia wartość współczynnika kumulacji cynku, ołowiu i niklu kształtuje się na poziomie 10^6 .
3. Badania nad specjacją metali ciężkich w osadach dennych wykazały, że na odcinkach Kanału Gocławskiego, pozostających pod bezpośrednim wpływem dróg komunikacyjnych, metale ciężkie do 32% całkowitego stężenia ulegają deponowaniu w niestabilnych chemicznie frakcjach osadu, tj. jonowymiennej oraz węglanowej.

4. Skumulowane w labilnych frakcjach osadów dennych metale ciężkie po długim czasie depozycji łatwo mogą być ponownie wprowadzane do toni wodnej na drodze desorpcji pod wpływem zmiennych warunków fizyczno-chemicznych, jakie występują w ekosystemach wodnych na terenach zurbanizowanych, stanowiąc tym samym potencjalne źródło wtórnego zanieczyszczenia całego środowiska wodnego.
5. Analiza porównawcza udziałów metali ciężkich w poszczególnych frakcjach schematu Tessiera, przeprowadzona na stanowisku kontrolnym i stanowiskach pomiarowych usytuowanych przy trasach komunikacyjnych o dużym nasileniu ruchu, wykazała znacznie większy procentowy udział metali ciężkich we frakcjach labilnych osadów dennych. Zjawisko to jest charakterystyczne dla osadów dennych, pozostających pod wpływem antropogenicznych źródeł metali ciężkich.
6. Specjacja metali ciężkich jest dogodnym narzędziem, umożliwiającym ocenę możliwości wystąpienia zagrożeń ekologicznych odłożonych w czasie. Technika ta jest obecnie jedną ze skuteczniejszych metod umożliwiających przewidywanie warunków, w jakich może nastąpić wtórne zanieczyszczenie ekosystemów wodnych, niekorzystnie wpływające na bezpieczeństwo ekologiczne.

SUMMARY

Dariusz DMOCHOWSKI,

Anna PRĘDECKA

Anna DMOCHOWSKA

INFLUENCE OF LEAD, ZINC AND NICKEL LINEAR EMISSION FROM THE CAR TRANSPORT SOURCES ON CONTAMINATION OF SMALL SURFACE WATER RESERVOIRS SITUATED IN THE AREA OF WARSAW

The area of Warsaw is situated in the central Poland and due to this is mainly exposed to heavy car transport. Bottom sediments contaminations by heavy metals are serious and still rising threat for the ecosystem where we live, especially if contaminations concerns drinking water supply, allotments or recreation areas. Determination of the heavy metals concentrations in the contaminated sediments of surface water reservoirs samples may be used in the ecotoxicological evaluation into the quality urban environment.

PIŚMIENNICTWO

1. D. Hjortenkrans, B. Bergback, A. Haggerud: Metal emission from brake linings and tires: Case study of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005, *Environmental Science and Technology* 2007, nr 13, s. 64–73.
2. D. Hjortenkrans, B. Bergback, A. Haggerud: New metal emission patterns in road traffic environment. *Environmental Science and Technology* 2006, nr 117, s. 85–98.
3. W. Janosz, A. Rajczyk: Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka. Materiały konferencyjne. Politechnika Częstochowska 2003.
4. R. Sutherland: Bed sediment – associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 2000, nr 39, s. 6.
5. Stan środowiska w województwie mazowieckim w 2002 r. Raport Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Warszawie. Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 2003.
6. V. Ettler, M. Matura, M. Mikajlevic, P. Bezdicka: Metal speciation and attenuation in stream waters and sediments contaminated by landfill leachate. *Environ. Geol.* 2006, nr 49, s. 610–619.
7. J. Pacyna, J. Winchester: Contamination of the global environments as observed in the Arctic. *Palaeogeogr.* 1990, nr 82.
8. Rozporządzenie ministra środowiska z dnia 9 września 2002 r. Dz. U. nr 165, poz. 1359.
9. D. Turer: Heavy metal contamination in soils of Urban highways: Comparison between runoff and soil concentrations at Cincinnati, Ohio. *Water, Air and Soil Pollution* 2001, nr 132, s. 3–4.
10. J. Sierpaka: Analiza specyjacyjna metali w próbkach wód i metali ciężkich. Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań 1998.
11. A. Magdaleno, A. Puig: Water pollution in an urban argentine river. *Bull. Environ. Contam. Toxicol* 2001, nr 167, s. 408–415.
12. M. Bäckström: Speciation of heavy metals in road runoff and roadside total deposition. *Water, Air and Soil Pollution* 2003, nr 147, s. 238–251.
13. D. Wiechuła, J. Kwapuliński, K. Loska: Zastosowanie specjacji w badaniach biodostępności cynku w osadach dennych zbiornika „Dziewkowice”. *Zeszyty Naukowe Komitetu „Człowiek i Środowisko” PAN* 2003.