

Kazimierz Szymański, Izabela Siebielska

Analityczne aspekty oceny jakości zanieczyszczonych wód podziemnych

Nowoczesne metody analityczne pozwalają na wykrywanie obecności bardzo wielu zanieczyszczeń mineralnych i organicznych pojawiających się w wodach podziemnych i na tej podstawie można podejmować odpowiednie działania zapobiegawcze. W ostatnich latach ukazało się wiele prac o zanieczyszczeniu środowiska wodnego, np. wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi [1,2]. Substancje te najczęściej występują w wodach podziemnych zalegających w pobliżu rafinerii, stacji przeładunkowych paliw płynnych oraz w gruntach leżących obok hut i autostrad. Zauważono również, że występują one w odciekach z wysypisk odpadów przemysłowych i komunalnych.

Szczególne zagrożenie dla wód podziemnych stanowią te wysypiska, które nie mają uszczelnionego podłoża. Obecnie można mówić przynajmniej o tysiącu takich obiektów w Polsce. Łatwo je zidentyfikować również w regionie Pomorza Środkowego [1,3]. Prowadzone od 1982 roku badania jakości wód podziemnych w obrębie największego wysypiska tego regionu, zlokalizowanego w pobliżu miejscowości Sianów, wykazały, że wody te zostały zanieczyszczone wieloma zanieczyszczeniami mineralnymi, w tym związkami metali ciężkich (tab.1).

Począwszy od 1997 roku w wodach tych badano zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i innych związków organicznych. Równoległe prowadzono badania zawartości tych substancji w odciekach z wysypisk. W celach porównawczych podjęto również badania składu fizyczno-chemicznego wód zalegających na obszarze oddziaływania drugiego co do wielkości wysypiska odpadów komunalnych – w Karlinie, na którym składowano również odpady przemysłowe. Można więc przypuszczać, że do czasu uszczelnienia podłoża (lata 90.) oba wysypiska mogły mieć wpływ na skład wód podziemnych występujących w najbliższym otoczeniu.

Materiał badawczy

Do badań pobrano po siedem próbek wód podziemnych z trzech piezometrów zainstalowanych na terenie składowiska „Sianów” (jeden piezometr znajdował się w najstarszej części składowiska, a dwa na kierunku spływu wód podziemnych), natomiast z terenu składowiska „Karolino” pobrano po osiem próbek wód podziemnych z dwóch piezometrów. Zawartość związków organicznych w próbkach wód podziemnych

Tabela 1. Skład wód podziemnych na terenie wysypiska „Sianów” (1982–1992)

Parametr, jednostka	Parametry statystyczne			
	wartość średnia	odchyl. stand.	wartość min.	wartość maks.
pH,–	–	0,34	6,80	8,10
Temperatura, °C	11,20	1,23	9,00	14,00
Barwa, gPt/m ³	66,50	19,21	50,00	86,00
Azot amonowy, gN/m ³	19,58	9,58	12,00	39,00
Azot azotynowy, gN/m ³	0,1003	0,2307	0,005	0,750
Azot azotanowy, gN/m ³	0,60	0,29	0,24	0,93
Azot organiczny, gN/m ³	28,49	20,80	1,90	67,20
Fosforany, gPO ₄ ³⁻ /m ³	6,22	8,11	1,10	21,90
Utlenialność, gO ₂ /m ³	102,18	69,72	31,00	216,0
ChZT, gO ₂ /m ³	258,6	106,7	127,0	449,0
BZT ₅ , gO ₂ /m ³	88,5	72,4	29,0	232,0
Sucha pozostałość, g/m ³	1571,9	1545,4	199,0	3655,0
Pozost. po prażeniu, g/m ³	1136,0	1170,0	109,0	2900,0
Straty prażenia, g/m ³	436,0	419,9	82,0	1180,0
Chlorki, gCl/m ³	509,1	283,8	151,0	967,1
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	85,58	41,19	28,90	134,3
Twardość ogólna, val/m ³	11,42	9,06	2,80	24,10
Wapń, gCa/m ³	183,88	162,30	38,0	419,3
Magnez, gMg/m ³	21,06	12,55	2,40	38,20
Żelazo ogólne, gFe/m ³	2,71	1,33	1,00	5,30
Mangan, gMn/m ³	1,67	1,49	0,008	3,80
Kwasy lotne, g/m ³	20,69	5,46	10,00	30,10
Fenole, g/m ³	22,62	14,72	1,60	34,10
Ołów, gPb/m ³	0,203	0,159	0,063	0,190
Kadm, gCd/m ³	0,0035	0,0026	0,00001	0,0076
Miedź, gCu/m ³	0,398	0,339	0,025	0,920
Nikiel, gNi/m ³	0,060	0,032	0,017	0,110
Cynk, gZn/m ³	15,80	27,89	0,903	77,80
Chrom ogólny, gCr/m ³	0,037	0,037	0,009	0,091
Rtęć, gHg/m ³	–	–	<0,0005	0,001

oznaczono na chromatografie gazowym HP 5890, zaopatrzonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) [4,5]. Z próbek tych wyekstrahowano wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (16 związków), po czym zagęszczono je metodą SPE (ekstrakcja do fazy stałej) na kolumnkach typu SPE PAH AQUA. Proces zagęszczania prowadzono w aparacie Kuderna-Danisha do objętości 0,5 cm³. Przykładowe wyniki badań zestawiono w tabelach 2 i 3 oraz zilustrowano na rysunku 1.

Tabela 2. Zawartość związków organicznych w wodach podziemnych na terenie wysypiska „Sianów”

Substancja, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Luty 1997	Kwiecień 1997	Czerwiec 1997	Styczeń 1999	Luty 1999	Marzec 1999	Kwiecień 1999
Naftalen	0,015	nw.	nw.	nw.	nw.	0,174	nw.
Acenaften	0,013	nw.	nw.	1,058	0,336	nw.	nw.
Acenaftylen	0,007	0,005	0,006	0,635	0,426	0,142	0,118
Fluoren	0,013	0,006	0,007	7,308	0,472	0,167	0,139
Fenantren	0,014	nw.	0,014	nw.	0,517	nw.	nw.
Antracen	0,015	0,006	0,005	0,706	0,884	0,088	nw.
Fluoranten*	0,069	nw.	0,005	0,598	nw.	n.w.	0,102
Piren	0,010	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.
Benzo(a)antracen	0,012	nw.	nw.	1,523	nw.	1,423	0,571
Chryzen	0,083	0,012	0,007	1,815	1,700	0,215	1,596
Benzo(b)fluoranten*	nw.	nw.	0,016	nw.	0,467	1,212	nw.
Benzo(k)fluoranten*	nw.	nw.	nw.	nw.	0,054	0,438	0,069
Benzo(a)piren*	nw.	0,035	0,023	nw.	0,034	0,218	0,500
Dibenzo(a,h)antracen	nw.	0,235	nw.	nw.	nw.	2,594	1,058
Benzo(g,h,i)perylen*	nw.	nw.	0,113	nw.	nw.	nw.	nw.
Indeno(1,2,3-cd)piren*	nw.	0,173	0,200	3,845	nw.	nw.	nw.
Suma 6 WWA*	0,069	0,208	0,357	4,443	0,555	3,291	0,671
Suma 16 WWA	0,251	0,472	0,396	17,488	4,890	8,094	4,153

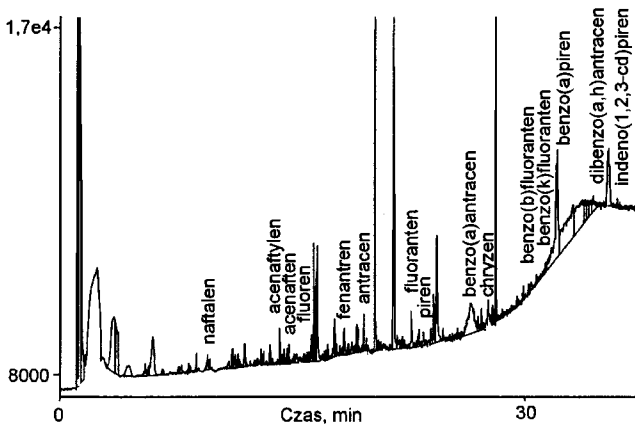
Tabela 3. Zawartość związków organicznych w wodach podziemnych na terenie wysypiska „Karlino”

Substancja, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Luty 1997	Kwiecień 1997	Czerwiec 1997	Grudzień 1998	Styczeń 1999	Luty 1999	Marzec 1999	Kwiecień 1999
Naftalen	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	0,243	nw.
Acenaften	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.	0,308	nw.
Acenaftylen	0,005	0,010	0,015	0,014	1,050	0,513	0,116	0,114
Fluoren	0,011	0,009	0,014	nw.	3,818	0,306	0,348	nw.
Fenantren	nw.	0,008	0,012	0,017	nw.	0,474	0,291	nw.
Antracen	0,006	0,030	0,007	3,738	0,648	nw.	0,157	nw.
Fluoranten*	0,009	0,009	nw.	nw.	nw.	nw.	0,355	nw.
Piren	0,016	0,008	0,007	nw.	nw.	nw.	0,347	nw.
Benzo(a)antracen	0,006	0,005	0,009	0,030	1,509	nw.	1,146	nw.
Chryzen	0,466	0,059	0,010	0,016	0,993	2,994	0,209	1,165
Benzo(b)fluoranten*	0,011	0,017	0,045	0,569	nw.	nw.	0,572	nw.
Benzo(k)fluoranten*	0,416	nw.	0,018	0,350	3,437	0,113	0,112	nw.
Benzo(a)piren*	0,013	0,023	0,139	nw.	1,666	nw.	0,162	0,489
Dibenzo(a,h)antracen	0,298	0,484	0,111	nw.	nw.	nw.	0,174	0,096
Benzo(g,h,i)perylen*	0,154	nw.	0,089	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.
Indeno(1,2,3-cd)piren*	0,148	0,227	0,145	nw.	nw.	nw.	nw.	nw.
Suma 6 WWA*	0,751	0,276	0,436	0,919	5,103	0,113	1,201	0,489
Suma 16 WWA	1,559	0,889	0,621	4,734	13,121	4,400	4,540	1,864

Dyskusja wyników

Przeprowadzone badania wykazały, że w środowisku wód podziemnych, zalegających na obszarze potencjalnego oddziaływania składowiska odpadów komunalnych, mogą występować zanieczyszczenia organiczne z grupy WWA, które do wód tych przedostały się w okresie, kiedy podłoże wysypiska nie było uszczelnione. Jest też prawdopodobne, że substancje te mogły powstawać w wyniku transformacji innych związków organicznych, zarówno alifatycznych jak i aromatycznych. Mechanizm powstawania związków skondensowanych w warunkach wodno-gruntowych jest ciągle mało rozpoznany. Jak wynika z tabel 2 i 3, nie zawsze i nie wszystkie analizowane substancje występowały w wodach podziemnych. Brak stosownych norm w ustawodawstwie polskim

i innych krajach europejskich, jak również w Stanach Zjednoczonych, utrudnia dokonanie pełnej oceny porównawczej stanu czystości tych wód. Najczęściej analizowanym związkiem z grupy WWA jest benzo(a)piren. Często też oznacza się sumę sześciu najbardziej istotnych węglowodorów. Obecność b(a)p w badanych próbkach wód była znacząca, zarówno na drodze ich przepływu w warstwie wodonośnej, jak i w wodach podziemnych, występujących w najstarszej części składowiska „Sianów”. Ruch wód na tym terenie jest niewielki i z punktu widzenia prędkości przepływu są one wodami stagnującymi. Na siedemnaście próbek wód z tego obszaru, pięć wykazywało przekroczenie zawartości b(a)p, w porównaniu do jego dopuszczalnego stężenia w wodach przeznaczonych do picia ($15 \text{ ng}/\text{dm}^3$). Wielkiej Brytanii wymogi te są jeszcze bardziej zaostrzone ($10 \text{ ng}/\text{dm}^3$), natomiast inne kraje dopuszczają



Rys. 1. Chromatogram próbki wody podziemnej

wartość 200 ng/dm³, jako sumę sześciu reprezentatywnych WWA. Na składowisku odpadów w Karlinie, na szesnaście próbek wód pobranych do badań, w siedmiu wypadkach stwierdzono przekroczenie zawartości b(a)p w stosunku do obowiązującej normy. W wodach podziemnych tego wysypiska stwierdzono najwięcej naftalenu i benzo(a)pirenu. Wody składowiska „Sianów” zawierały zdecydowanie więcej WWA niż wody podziemne składowiska „Karlino”. Nie ma najmniejszych wątpliwości, że zadecydowały o tej różnicy takie czynniki, jak czas eksploatacji obiektu, rodzaj podłoża gruntowego pod badanymi obiektami, a także skład morfologiczny i fizyczno-chemiczny odpadów, a tym samym odcieków, które miały bezpośredni kontakt z wodami podziemnymi, a szczególnie z pierwszym poziomem wodonośnym.

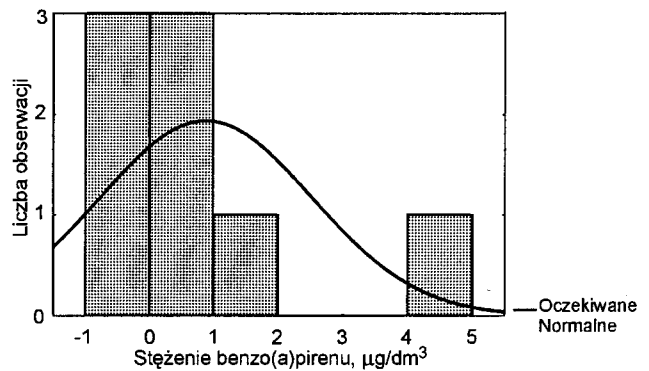
Pomimo krótkiego czasu obserwacji jakości wód z piezometru zlokalizowanego na terenie wyeksploatowanej części składowiska w Sianowie, stwierdzono wysoką zawartość WWA, wśród których dominował dibenzo(a,h)antracenen. Obserwowano również nadzwyczaj wysokie stężenia benzo(a)pirenu (tab.2). Obecnie nie ma możliwości uszczelnienia podłoża zrekułtywowanego składowiska, a tym samym ograniczenia migracji zanieczyszczeń do wód podziemnych. Istnieje więc potrzeba stałego monitorowania tego obiektu.

Pewne obawy muszą budzić techniki analityczne stosowane w tego rodzaju badaniach. Nawet wyszkolony personel napotyka każdorazowo na przeszkody w pobieraniu próbek reprezentatywnych, wydzieleniu właściwego materiału badawczego, zateżeniu próbki, związaniu jej ze specyficznym sorbentem, a następnie desorpcji z fazy stałej do ciekłej. Sam proces oznaczania WWA w ilościach śladowych jest zazwyczaj obciążony błędem, którego eliminacja sprawia analitykowi określoną trudność, co jednak nie powinno zwalniać od kontynuowania badań zmierzających do lepszego rozpoznania środowiska wodnego, a szczególnie wód podziemnych, zalegających na obszarach potencjalnie zagrożonych. Pomimo tych obiektywnych trudności wydaje się, że w niedalekiej przyszłości prowadzone będą rutynowe badania wód, do których mogą przodostawać się związki z grupy WWA, mające udowodnione właściwości kancerogenne.

Do opracowania wyników badań wykorzystano program STATISTICA [6], który – poza podstawowymi procedurami statystycznymi – umożliwia także wykonanie analizy nieparametrycznej, dopasowywanie rozkładów różnorodnych metod regresji i estymacji, analizy czynnikowej, procedury sekwencyjnego testowania hipotez, jak również dysponuje metodami symulacji i matematycznego planowania eksperymentów.

W niniejszym artykule ograniczono się do jednego z elementów tego systemu, który umożliwił znalezienie istotnych korelacji pomiędzy analizowanymi parametrami, przedstawionymi w postaci histogramów lub wykresów rozrzutu. Umożliwia on również tworzenie tak zwanych domyślnych arkuszy wyników z wieloma rodzajami statystyk opisowych i tablic liczebności. Można też otrzymywać różnorodne wykresy pozwalające wizualizować rozkłady zmiennych. W omawianym wypadku domyślnym wykresem tego arkusza był histogram wykonany dla benzo(a)pirenu w próbkach wody pobranej z poszczególnych piezometrów, z naniesioną krzywą rozkładu normalnego.

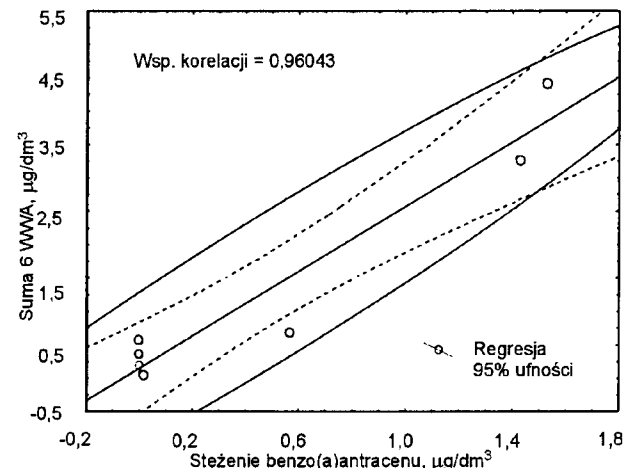
Jak wynika z przykładowego histogramu (rys.2), w wodach pobranych do badań najczęściej spotykane wartości stężeń benzo(a)pirenu wynosiły około 1,0 µg/dm³. Podobne rozważania można przeprowadzić dla każdego z badanych WWA. Program STATISTICA umożliwia tworzenie korelacji wewnątrzgrupowych w postaci tzw. skategoryzowanego wykresu rozrzutu. Ze względu na metodę wyznaczania linii regresji (minimalizowanie sumy kwadratów odchyleń), odstające obserwacje mają duży wpływ na pochylenie linii regresji, a w konsekwencji na wartość współczynników korelacji.



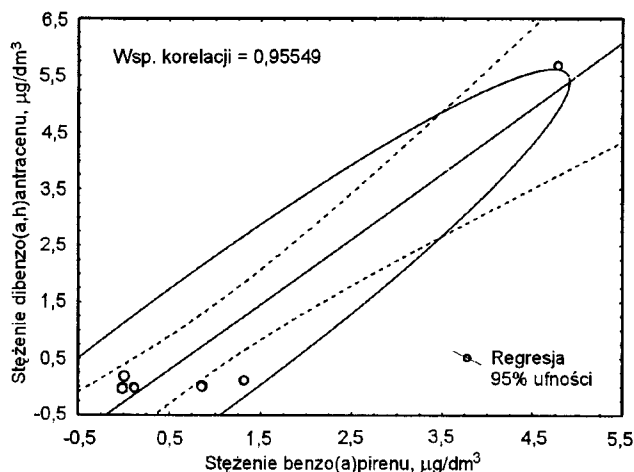
Rys. 2. Histogram benzo(a)pirenu w próbkach wody podziemnej

Wykresy na rysunkach 3 i 4 określają regresję dla 95% poziomu ufności. Zauważono, że niektóre silne korelacje ($r > 0,95$ – elipsy wyraźnie spłaszczone) występowały między:

- benzo(a)antracenenem i sumą sześciu WWA,
- benzo(a)pirenem i dibenzo(a,h)antracenenem,
- benzo(a)pirenem i benzo(k)fluorantenenem,
- benzo(a)pirenem i sumą sześciu WWA,
- benzo(a)pirenem i sumą szesnastu WWA,



Rys. 3. Zależność pomiędzy benzo(a)antracenenem i sumą 6 WWA w próbkach wody podziemnej



Fys. 4. Zależność pomiędzy benzo(a)pirenem i dibenzo(a,h)antracenem w próbkach wody podziemnej

- benzo(k)fluorantenem i sumą sześciu WWA,
- benzo(a)pirenem i sumą sześciu WWA,
- benzo(a)pirenem i fluorenem.

Znajomość wzajemnych korelacji wewnątrzgrupowych umożliwia prognozowanie stopnia zanieczyszczenia środowiska wodno-gruntowego związkami węglowodorów, występujących na terenach składowania odpadów, oraz wyboru takich parametrów oznaczeń i metod badawczych, które ułatwią pracę analitykom i obniżą koszty badań, wynikające z pełnego zakresu monitorowania środowiska.

Wnioski

◆ Badania jakości wód podziemnych, prowadzone na terenach składowania odpadów komunalnych, wykazały występowanie wielu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, w tym kancerogennego benzo(a)pirenu. Poziom

zanieczyszczenia wód podziemnych WWA, w stosunku do polskiej normy regulującej ten parametr w wodach do picia, był wielokrotnie przekroczony.

◆ Do oceny parametrów jakościowych i ilościowych w wodach podziemnych, zanieczyszczonych związkami o charakterze węglowodorów skondensowanych, można wykorzystać program STATISTICA, który ułatwia wyszukiwanie korelacji wewnątrzgrupowych.

◆ Należy prowadzić badania zawartości WWA w wodach podziemnych, zalegających na obszarach potencjalnego oddziaływania składowisk odpadów komunalnych i przemysłowych.

W świetle starań Polski do wejścia do grupy państw Unii Europejskiej należy doposażyć polskie laboratoria w aparaturę badawczą, umożliwiającą kontrolę zawartości mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym, najbardziej narażonym na wpływy czynników zewnętrznych, w tym starych składowisk odpadów komunalnych i przemysłowych.

LITERATURA

1. K. SZYMAŃSKI: Wpływ składowisk odpadów komunalnych na wody podziemne. Mat. III Forum Gospodarki Odpadami, Poznań 1999.
3. B. JANOWSKA, K. SZYMAŃSKI: Wpływ składu morfologicznego odpadów na jakość odcieku wysypiskowego. Mat. konf. „Gospodarka odpadami komunalnymi”, Kołobrzeg 1999.
2. E. KORZENIOWSKA, E. MOTAK: Wpływ zanieczyszczeń substancjami ropopochodnymi podłoża gruntowego. Mat. symp. „Technika dla środowiska”, Poznań 1995.
4. Materiały firmy J. T. Baker, 1989.
5. F. DAWID, P. SANDRA, S. S. STAFFORD, B. SLAVICA: Application Note 228-224: Hewlett.
6. Statistica PL. Copyright for the Polish edition StatSoft, 1997.

Evaluation of Groundwater Pollution: Analytical Problems

Groundwater in the vicinity of two municipal landfills, Sianów and Karlino, has been analyzed for many years. In the period of 1982–1992, the presence of various mineral contaminants, including heavy metals, was detected in the groundwater samples collected in these areas. Since 1997, the groundwater samples have been analyzed also for the presence of PAHs. The concentrations of the pollutants in question were measured by gas chromatography. In spite of excellent apparatus and trained personnel, the qualitative and quantitative evaluation of the

samples raised certain problems, which may be roughly itemized as follows – full absorption of the compound in the stationary phase of the chromatographic column, and desorption of the component from that phase. A number of PAHs (including benzo(a)pyrene, which is a carcinogenic species) were detected in the groundwater samples taken at points of potential contact with leachates from the landfill. The results were processed using the Statistica program, which enabled crucial correlations between particular parameters to be found.