

MARTA BOŻYM*
DOROTA STASZAK**
TADEUSZ MAJCHERCZYK***

Badanie zanieczyszczenia metalami ciężkimi i radionuklidami zwałowisk odpadów odlewniczych w Ozimku oraz ich wpływu na stan okolicznych gleb

Celem pracy było określenie wpływu pylenia z hałd zawierających odpady odlewnicze na zanieczyszczenie okolicznych gleb metalami ciężkimi i radionuklidami. Przedstawiono wyniki badań dwóch składowisk odpadów produkcyjnych byłej Huty „Małapanew” S.A. oraz gleb znajdujących się w różnej odległości od tych składowisk. Próbkę odpadów i gleb zbierano w lipcu 2004 r., a następnie poddawano analizom fizykochemicznym. W próbkach oznaczono skład granulometryczny, pH, zawartość węgla organicznego i próchnicy, zawartość makroelementów (N, P, K, Ca, Mg), metali ciężkich (Zn, Cu, Cd, Pb, Ni i Cr) oraz aktywność radionuklidów w odpadach i glebach.

Badane gleby należały do gleb lekkich o odczynie kwaśnym, średnio zasobnych w makroelementy. Odpady składały się głównie z piasków. Zawartość próchnicy i makroelementów (NPK) była relatywnie niższa niż w glebach. Zawartość Mg i Ca przewyższała ich stężenie w glebach. Badane gleby nie były skażone metalami ciężkimi i radionuklidami (z wyjątkiem Cd i ^{137}Cs).

Zawartość metali ciężkich, z wyjątkiem Ni i Cr oraz radionuklidów, z wyjątkiem ^{137}Cs i ^{40}K , była zbliżona w odpadzie i glebach. Nie wykazano wpływu odpadów z hałd na zanieczyszczenie metalami ciężkimi i radionuklidami okolicznych gleb.

1. Wstęp

Odpady przemysłu odlewniczego stanowią duże zagrożenie dla środowiska. Problemem jest pył pochodzący z odpylania pieców do topienia, z uwagi na wysoką zawartość metali ciężkich. Pył ze składowiska odpadów może zostać przeniesiony na znaczne odległości, co może negatywnie wpływać na okoliczne gle-

* Dr inż., Instytut Szkła Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

** Mgr, Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Opolu.

*** Dr, Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii.

by i roślinność [7, 8, 20, 22]. Aby tego uniknąć, hałdy poddaje się rekultywacji, zwykle poprzez zadarnianie.

W pobliżu byłej Huty „Małapanew” w Ozimku istnieją dwie hałdy, niegdyś zrekultywowane, a od kilku lat intensywnie eksploatowane. Z powodu prac wykonywanych na terenie tych składowisk istniało zagrożenie przenoszone na dalsze obszary.

Celem pracy było zbadanie zanieczyszczeń znajdujących się w odpadach odlewniczych zdeponowanych na dwóch hałdach usytuowanych na obrzeżach Ozimka oraz określenie ich ewentualnego wpływu na okoliczne gleby.

2. Charakterystyka odpadów przemysłu odlewniczego

Odpady z hutnictwa, w tym z przemysłu odlewniczego, należą do najbardziej zanieczyszczających i toksycznych dla człowieka i środowiska, gdyż mogą zawierać całą gamę szkodliwych substancji chemicznych [22].

Odpady przemysłu odlewniczego stanowią duże zagrożenie z uwagi na ich ilość, która jest w przybliżeniu równa wielkości odlewów. Główną częścią odpadów odlewniczych jest zużyta masa formierska i rdzeniowa (80–85%), pozostałe to: żużel (10%), szlasy i pyły (5–10%) oraz materiały ogniotrwałe, wióry, zalewki, zużyte szpilki formierskie, zbrojenia form i rdzeni, naddatki technologiczne, materiały ściernie, zużyte oleje emulsyjne (5–10%). Szczególny problem stanowią pyły pochodzące z odpylania pieców do topienia, z uwagi na znaczny udział metali ciężkich (Cd, Zn, Pb, Cr, Mn i Ni) [7, 22].

Masy formierskie i rdzeniowe mogą być powtórnie wykorzystane w innych procesach technologicznych. Znacznej części odpadów odlewniczych nie można powtórnie wykorzystać. W procesie odlewniczym wyróżniono kilka etapów powstawania odpadów:

- otrzymywanie ciekłego staliwa (pyły pochodzące głównie z odpylania, żużle metalurgiczne, gruz z wymurówki pieców i kadzi);
- sporządzenie mas formierskich i rdzeniowych (odpady wyjściowej lub odświeżonej masy formierskiej, szlasy z urządzeń odpylających);
- wykonywanie form i rdzeni (odpady wyjściowej i odświeżonej masy formierskiej oraz rdzeniowej, jak i masa z uszkodzonych form i rdzeni);
- wybijanie odlewów (zużyta masa formierska i rdzeniowa);
- oczyszczanie odlewów (warstwa zużytej masy formierskiej i rdzeniowej przylegająca do odlewu, pył zawierający tlenki metali) [7].

Najtańszą, najszybszą do wykonania, i jak dotąd dominującą w branży odlewniczej, metodą unieszkodliwiania odpadów jest ich składowanie. Dlatego niewy-

korzystane odpady poprodukcyjne kieruje się najczęściej na składowiska przyzakładowe [3, 15].

Stosowane są trzy sposoby składowania odpadów przemysłowych: nadpoziomowe, podpoziomowe i podziemne. Przeważającym typem są zwałowiska zewnętrzne, często o znacznych wyniesieniach nad poziom otaczającego terenu [2–3]. Problemem dla środowiska stanowi tutaj możliwość skażenia wód podziemnych i powierzchniowych, a w przypadku składowisk o dużym stopniu rozdrobnienia – pylenie. Obecnie poszukuje się nowych sposobów zagospodarowania i przerobu odpadów, w zgodzie z zasadami zrównoważonego rozwoju i czystej produkcji. Zakłady odlewnicze minimalizują ilość powstających odpadów już u podstaw produkcji, a materiał zdeponowany na składowiskach wykorzystuje się w drogownictwie, budownictwie i gospodarce komunalnej [15].

By zminimalizować negatywny wpływ zwałowisk odpadów na środowisko, wymagane jest przeprowadzenie ich rekultywacji. Zwykle działania te obejmują uregulowanie stosunków wodnych, odtworzenie warstwy gleby i umocnienie skarp przez pokrycie je roślinnością [3, 10].

3. Opis doświadczenia

3.1. Obiekt badań

Obiekt badawczy stanowiły dwa naziemne składowiska odpadów byłej Huty „Małapanew” S.A. w Ozimku, które znajdują się po obu stronach drogi nr 46 Opole–Warszawa.

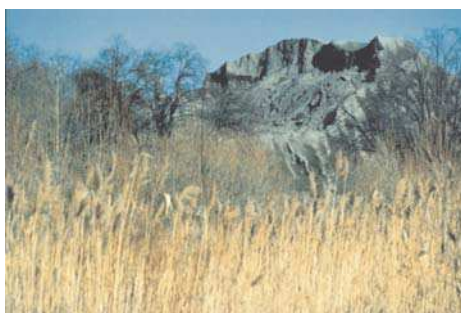
Huta „Małapanew” S.A. była zakładem branży odlewniczej, produkującym szeroki asortyment odlewów stalowych dla górnictwa, hutnictwa, cementownictwa itp. Podstawowe surowce potrzebne do wykonania odlewu to: materiały formierskie (osnowa), w postaci piasków i lepiszcza, spoiwa naturalne i syntetyczne oraz złom stalowy do wytopu staliwa. Materiały te, po zużyciu w procesach odlewniczych wraz z innymi odpadami pochodzącymi z technologii wytopu staliwa, oczyszczania odlewu lub instalacji ochrony środowiska (pyły), stanowiły podstawowe źródło odpadów.

Powstające na terenie zakładu odpady były składowane na dwóch wyodrębnionych przestrzennie składowiskach – potocznie zwanych „starą” i „nową” hałdą (ryc. 1–4). Powstawanie tych składowisk rozpoczęło się w momencie utworzenia huty, czyli od roku 1754. Ostatecznie hałdy te składają się z odpadowych mas formiersko-rdzeniowych (76%), żużli kotłowych i stalowniczych (10%), szlamów z odpylania urządzeń i ciągów technologicznych odlewni, szlamów z piaskowników (6%), odpadów materiałów ogniotrwałych (5%) i wtrąceń metalonośnych (3%).

Materiał z hałd jest obecnie segregowany przez firmy zajmujące się przerobem żużla, produkcją złomu wsadowego oraz przeróbką odpadów. Z hałd pozyskuje się głównie złom oraz kruszywa, które wykorzystywane są w budownictwie drogowym, kolejowym oraz do rekultywacji składowisk odpadów komunalnych.



Ryc. 1–2. Widok na składowiska odpadów odlewniczych w Ozimku, potocznie zwane „starą hałdą” w 2004 r. (Fot. M. Bożym)



Ryc. 3–4. Widok na składowiska odpadów odlewniczych w Ozimku, potocznie zwane „nową hałdą” w 2004 r. (Fot. M. Bożym)

3.2. Metodyka badań

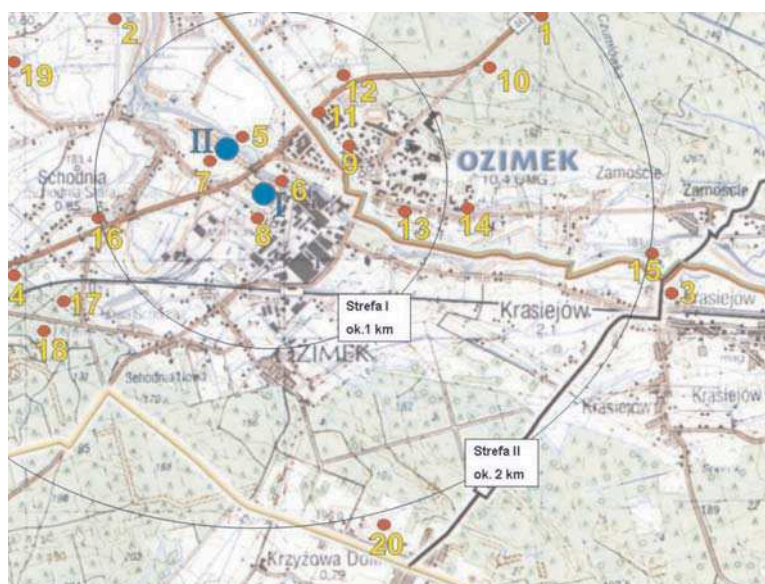
3.2.1. Pobieranie próbek do badań

W celu określenia składu badanego materiału odpadowego jednorazowo pobrano z każdej hałdy, z głębokości 25 cm, kilkanaście próbek o masie ok. 0,5 kg każda, stanowiące próbki pierwotne. Próbki pobrano z części niezadarnionej, od podstawy po szczyt hałdy. Próbki pierwotne zmieszano i otrzymano jedną próbkę zbiorczą o masie ok. 2 kg dla każdej z hałd.

Próbki gleby pobrano z dwudziestu punktów pomiarowych. Z jednego punktu pomiarowego pobrano po 5 próbek pierwotnych znajdujących się w różnym odдалeniu od hałd (1–2 km). Dodatkowym kryterium wyboru punktów było ich odдалenie od tras komunikacyjnych. Próbki gleby zostały pobrane przy użyciu

laski glebowej z głębokości 25 cm, tzw. metodą kopertową. Metoda ta polega na wyznaczeniu powierzchni w kształcie kwadratu, zwykle $1\text{ m} \times 1\text{ m}$, i zebraniu kilku reprezentatywnych próbek gleby z czterech wierzchołków i środka wyznaczonego kwadratu. Po zmieszaniu zebranych próbek, powstała jedna homogeniczna próbka do badań.

Rozmieszczenie punktów pomiarowych przedstawia rycina 5.



I – Hałda „nowa” (lewa); II – Hałda „stara” (prawa); 1 – Grodziec, łąki; 2 – Jedlice, pole; 3– Krasiejów, pole; 4 – Dębska Kuźnia, pole; 5 – Ogródki działkowe nr 1; 6 – Garaże za rzeką; 7 – Za hałdą II, pole; 8 – Za hałdą I, pole; 9 – Osiedle Dłuskiego, plac zabaw; 10 – Grodziec, las; 11 – Ogródki działkowe nr 3; 12 – Ogródki działkowe nr 2; 13 – Ogródki działkowe nr 4, Dworzec PKS; 14 – Osiedle Sikorskiego, trawnik; 15 – Ogródki działkowe w Krasiejowie; 16 – Stara Schodnia, pole; 17 – Nowa Schodnia, pole; 18 – Nowa Schodnia, las; 19 – Pustków, pole; 20 – Krzyżowa Dolina, pole

Ryc. 5. Mapa okolic Ozimka z naniesionymi punktami pobrania materiału do analizy

Próbki pobrano w lipcu 2004 r. Analizy fizykochemiczne wykonano w laboratoriach Instytutu Chemii Uniwersytetu Opolskiego.

3.2.2. Analizy fizykochemiczne

Wszystkie analizy chemiczne wykonane były w 2–3 powtórzeniach dla każdej próbki. Wyniki uśredniono. Do obliczenia średniej arytmetycznej uwzględniono wyniki, dla których różnica wskazań nie przekraczała 15% wartości mniejszej.

W próbkach gleby i odpadów oznaczono:

– skład granulometryczny metodą areometryczną Casagrande’a w modyfikacji Prószyńskiego,

- pH_{KCl} – metodą potencjometryczną, pH-jonometr Cl-316 firmy Elmetron,
- zawartość azotu ogólnego – zmodyfikowaną metodą Kjeldahla,
- zawartość fosforu ogólnego – metodą spektrofotometryczną z metawanadatem i molibdenianem amonu, spektrofotometr Vis firmy UNICAM,
- zawartość węgla organicznego – zmodyfikowaną metodą Tiurina,
- zawartość metali ciężkich: Cu, Cr, Ni, Cd, Pb, Zn – metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA), po mineralizacji mieszaniną stężonych kwasów (HNO_3 , HClO_4 i HCl) w stosunku objętościowym 2:1:1, spektrofotometr AAS Solaar 969 firmy UNICAM,
- zawartość metali lekkich: K, Mg, Ca – metodą emisyjnej spektrometrii atomowej (ESA), po mineralizacji jak wyżej, spektrofotometr AAS Solaar 969 firmy UNICAM,
- pomiar aktywności właściwej radionuklidów wykonano przy użyciu spektrometru półprzewodnikowego gamma (Canberra).

4. Wyniki i ich omówienie

4.1. Właściwości fizykochemiczne badanych próbek

Skład granulometryczny

Z przeprowadzonej analizy składu granulometrycznego wynika, iż gleby badanego terenu należały do gleb lekkich: piasków luźnych (pl), piasków słabo gliniastych (ps) oraz piasków gliniastych (pg). W hałdach dominującą frakcją była frakcja piasków słabo gliniastych. Klasyfikację uziarnienia gleb i utworów glebowych według Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego (2008) [23] przedstawia tabela 1.

T a b e l a 1

Podział gleb i utworów mineralnych na grupy i podgrupy granulometryczne wg wagowej procentowej zawartości piaskowej, pyłowej i ilowej w częściach ziemistych [23]

Grupa granulometryczna	Podgrupa granulometryczna	Symbol	Procentowa zawartość (c) frakcji		
			piasku 2,0–0,05 mm średnicy	pyłu 0,05–0,002 mm średnicy	ilu poniżej 0,002 mm średnicy
Piaski	piasek luźny	pl	$c \geq 90$	$(\%py + 2x\%i) \leq 10$	
	piasek słabo gliniasty	ps	$85 \leq c < 95$	$(\%py + 2x\%i) > 10$ $(\%py + 1,5x\%i) \leq 15$	
	piasek gliniasty	pg	$70 \leq c < 90$	$(\%py + 1,5x\%i) > 15$ $(\%py + 2x\%i) \leq 30$	

py – frakcja pyłowa ($0,002 < d \leq 0,05\text{mm}$), d – średnica ziaren, i – frakcja ilowa ($d \leq 0,002\text{ mm}$)

pH

Wartość pH oznaczona w zawiesinie koloidowej gleby w roztworze KCl wahała się w granicach 4,12–7,88 (tab. 2). Na podstawie stopnia zakwaszenia, większość próbek można zaliczyć do gleb kwaśnych. Niski odczyn gleby jest charakterystyczny dla gleb terenów zadawnionych, z których pochodziły próbki gleb.

Próbki pobrane z hałd charakteryzowały się wysokim pH ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 8,4$ i $9,3$). Podwyższony odczyn wynika ze specyficznego składu piasków formierskich wchodzących w skład odpadów odlewniczych.

Węgiel organiczny

Udział węgla organicznego w badanych glebach był dość zróżnicowany, mieścił się w zakresie od 0,42 % do 4,78% (tab. 2). Wysoka zawartość próchnicy zwiększa właściwości sorpcyjne gleb, w tym zatrzymywanie zanieczyszczeń, takich jak metale ciężkie czy radionuklidy.

Udział węgla organicznego w próbkach z hałd był niewielki. Odpady składają się głównie ze związków nieorganicznych, wyjątek stanowi tutaj obecność żywic fenolowo-formaldehydowych dodawany w procesie technologicznym jako spoina piasku formierskiego.

Makroelementy

Zawartość azotu ogólnego w analizowanych glebach wahała się w granicach 0,10–0,26%, fosforu 0,02–0,24% i zależała od miejsca pobrania próbki. Wyniki wskazują, że większość z badanych gleb była średniozasobna w azot, a zasobna w fosfor [12, 24]. Udział azotu i fosforu w próbkach pobranych z obu hałd był bardzo niski, w porównaniu do ich zawartości w glebach. Jest to związane ze specyfiką tych odpadów.

Udział potasu, magnezu i wapnia był zróżnicowany. Badane próbki gleb były ubogie w potas i magnez, a zasobne w wapń, co jest charakterystyczne dla gleb kwaśnych. Gleby o dużej zawartości wapnia oraz gleby silnie kwaśne odznaczają się małą zasobnością w potas. Przy odczynie kwaśnym jony Mg^{2+} są łatwiej usuwane przez jony H^+ z kompleksu sorpcyjnego niż jony Ca^{2+} i łatwo wymywane przez wodę, szczególnie w glebach lekkich. Stąd na glebach lekkich z reguły występuje niedobór magnezu [13, 24]. Najbardziej zasobnymi glebami w potas, wapń i magnez były gleby z punktów pomiarowych nr 8, 5 i 11, czyli tereny pól uprawnych i gleby kompleksów działkowych.

Udział wapnia i magnezu w próbkach z hałd znacznie przewyższał ich zawartość w glebach, co może być wynikiem obecności pyłów przemysłowych oraz zawartości gruzu zawierającego okruszy zapraw piaskowo-wapiennych.

Skład hałd wskazuje na konieczność wprowadzenia materiału glebotwórczego, w ramach ich rekultywacji, z uwagi na wysokie pH i niską zawartość próchni-

cy, azotu i fosforu. W obecnym stanie obie hałdy wymagają podjęcia ponownych działań rekultywacyjnych.

T a b e l a 2

Skład granulometryczny, odczyn oraz zawartość węgla organicznego i makroelementów w badanych próbkach

Nr próbki	Skład granulometryczny*	PH KCl	N	P	C-org.	Ca	K	Mg
1	ps	5,01	0,15	0,23	4,78	0,20	0,11	0,03
2	pg	5,09	0,15	0,12	4,21	0,20	0,06	0,06
3	ps	5,86	0,12	0,10	2,14	0,40	0,03	0,05
4	pg	5,30	0,11	0,11	3,29	0,40	0,04	0,04
5	pg	6,19	0,14	0,11	1,38	0,60	0,06	0,11
6	ps	6,14	0,15	0,11	3,34	0,80	0,04	0,09
7	pg	6,25	0,24	0,07	0,90	2,00	0,04	0,05
8	pg	6,15	0,26	0,22	3,74	2,00	0,07	0,21
9	ps	4,99	0,19	0,21	3,97	0,20	0,02	0,02
10	pl	4,25	0,13	0,02	1,76	0,10	0,01	0,01
11	pg	7,88	0,15	0,16	1,73	1,00	0,07	0,10
12	ps	5,49	0,26	0,11	2,60	0,60	0,04	0,03
13	pg	5,20	0,19	0,06	1,18	0,20	0,03	0,03
14	ps	5,62	0,10	0,16	4,40	1,00	0,03	0,05
15	pg	5,28	0,17	0,06	0,98	0,20	0,05	0,06
16	ps	4,53	0,26	0,16	0,46	0,10	0,02	0,01
17	ps	4,70	0,25	0,10	1,92	0,10	0,02	0,02
18	pg	4,12	0,19	0,03	1,85	0,10	0,03	0,01
19	ps	4,64	0,17	0,12	2,21	0,20	0,03	0,07
20	ps	4,40	0,15	0,24	3,33	0,10	0,04	0,03
Hałda I	ps	9,34	0,07	0,05	0,52	4,00	0,06	1,00
Hałda II	ps	8,40	0,06	0,06	0,58	7,20	0,05	1,01

* Skróty oznaczeń składu granulometrycznego: piasek luźny – pl, piasek słabo gliniasty – ps, piasek gliniasty – pg.

Zawartość zanieczyszczeń

Metale ciężkie

Zgodnie z klasyfikacją gleb Instytutu Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach (IUNG) badane gleby należały do gleb lekkich i kwaśnych, czyli do grupy „a-g”. Stopień zanieczyszczenia badanych gleb porównano z wytycznymi podanymi przez IUNG Puławy (tab. 3) [3, 18].

Tabela 3

Stopnie skażenia gleb metalami ciężkimi wg IUNG Puławy [3, 18]

Metal	Grupa gleb	Stopień zanieczyszczenia gleb					
		0	I	II	III	IV	V
Ołów	a-g	30	70	100	500	2500	> 2500
Cynk	a-g	50	100	300	700	3000	> 3000
Miedź	a-g	15	30	50	80	300	> 300
Nikiel	a-g	10	30	50	100	400	> 400
Kadm	a-g	0,3	1,0	2,0	3,0	5,0	> 5,0

a-g – gleby lekkie, kwaśne,

stopień 0 – gleby niezanieczyszczone o naturalnych zawartościach metali śladowych,

stopień I – gleby o podwyższonej zawartości metali,

stopień II – gleby słabo zanieczyszczone,

stopień III – gleby średnio zanieczyszczone,

stopień IV – gleby silnie zanieczyszczone,

stopień V – gleby bardzo silnie zanieczyszczone.

Udział metali ciężkich w badanych próbkach przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach

Numer próbki	Ni	Cu	Cd	Pb	Zn	Cr
	[mg/kg s.m.]					
1	4,5	41,1	1,2	18,3	59,4	14,0
2	3,8	13,7	2,2	17,8	56,2	10,0
3	6,1	17,3	0,9	34,3	75,6	6,8
4	9,8	8,8	0,9	38,8	57,0	11,8
5	11,6	11,8	0,6	38,7	79,6	18,2
6	47,8	5,2	1,8	12,7	114,2	37,4
7	6,0	10,7	0,4	67,6	52,6	10,0
8	21,2	10,1	0,5	47,0	nie oznaczano	nie oznaczano
9	4,1	15,5	1,0	53,5	63,4	11,8
10	0,0	27,9	0,9	55,7	9,6	4,6
11	31,1	6,4	0,4	46,3	106,2	69,4
12	3,1	16,7	0,9	47,8	59,8	11,2
13	4,2	11,5	1,0	34,6	45,4	13,8
14	7,4	13,0	0,7	60,5	66,8	21,2
15	3,5	9,7	1,6	21,5	59,4	6,2
16	3,2	11,1	0,9	62,2	33,0	5,8
17	4,6	11,4	0,5	63,0	36,4	6,8
18	2,3	7,2	1,4	36,8	11,0	8,8
19	6,5	9,8	0,5	71,4	74,6	13,2
20	9,5	11,8	0,7	61,3	70,0	10,4
Hałda I	53,8	3,7	2,1	65,8	52,3	267,4
Hałda II	43,0	5,3	0,9	151,1	43,7	166,3

Nikiel

Nikiel nie jest metalem pożądanym w glebach, jest łatwo przyswajany przez rośliny, na ogół w stopniu proporcjonalnym do jego stężenia w podłożu [9]. Najniższe odnotowane stężenie w analizowanych próbkach glebowych wynosiło 2,3 mg/kg (próbka nr 18), a najwyższe 47,8 mg/kg (próbka nr 6) (tab. 3). Większość badanych gleb (80%) wykazywało naturalną zawartość niklu, 10% podwyższony poziom, a 10% słabe zanieczyszczenie tym metalem (tab. 3).

Zawartość niklu w próbkach odpadów była dużo wyższa i wynosiła dla hałdy „starej” 43,0 mg/kg s.m., a dla „nowej” 53,8 mg/kg s.m. (tab. 4).

Miedź

Miedź należy do mikroelementów glebowych, jej obecność w glebach jest pożądana z uwagi na zapotrzebowanie roślin. W warunkach naturalnych gleby Polski zawierają do 40 mg/kg miedzi [16].

Zawartość miedzi w analizowanych glebach występuje w szerokich granicach i wahała się od 5,2 do 41,1 mg/kg s.m., (tab. 4). Większość, czyli 75% przebadanych próbek gleby, charakteryzowała się naturalną zawartością miedzi, 20% wykazywała podwyższoną zawartość tego metalu, a 5% słabe zanieczyszczenie (tab. 3). Próbkę o podwyższonym udziale miedzi pobrano z punktu pomiarowego nr 1, 10 i 12, zlokalizowanych na wschód od hałd. Prawdopodobnie gleby na tym obszarze są zasobniejsze w miedź.

Udział tego metalu w próbkach z hałd był niewielki, na poziomie 3,7–5,3 mg/kg s.m., znacznie niższy niż w glebach (tab. 4).

Kadm

Kadm jest metalem toksycznym dla organizmów żywych. Mimo że nie posiada żadnych właściwości biologicznych, jest łatwo pobierany z gleby przez rośliny, zwłaszcza przy niższym pH gleby [9].

Zawartość kadmu w próbkach gleb wahała się od 0,5 do 2,2 mg/kg s.m. (tab. 4). Większość, czyli 65%, próbek wykazywała podwyższoną zawartość tego metalu, 30% słabe zanieczyszczenie, a 5% średnie zanieczyszczenie (tab. 3). Punkty pomiarowe wykazujące najwyższy udział kadmu (nr 2, 6, 18) zlokalizowane były w znacznej odległości od hałd. Udział kadmu w odpadach był na zbliżonym poziomie jak w glebach.

Ołów

Ołów jest metalem mniej toksycznym niż kadm, ale podobnie do niego, nie posiada żadnych właściwości biologicznych. Mimo to bardzo łatwo jest wchłaniany przez rośliny, zwłaszcza przy niskim pH gleby oraz małej zasobności w próchnicę i fosfor [11].

Zawartość ołowiu w badanych glebach wahała się w granicach 12,7–71,4 mg/kg s.m. (tab. 4). Jedynie 20% gleb zawierało naturalny udział ołowiu, natomiast większość próbek wykazywała podwyższoną zawartość tego metalu, a pozostałe 5% – słabe zanieczyszczenie. Udział ołowiu w glebie nie zależał od odległości punktu pomiarowego od hałd, a przyczyną podwyższonej zawartości mogły być inne źródła zanieczyszczenia (emisje przemysłowe, transport).

Wysoką zawartość ołowiu stwierdzono natomiast w odpadach z obu hałd. Udział ten wynosił 151,1 i 65,8 mg/kg s.m. (tab. 4). Mimo wysokiego udziału ołowiu w próbkach odpadów nie stwierdzono podwyższonej zawartości tego metalu w glebach.

Cynk

Cynk, podobnie jak miedź, należy do mikroelementów. Jednak w odróżnieniu do miedzi, jego udział w środowisku jest znacznie większy, podobnie jak tolerancja organizmów na jego podwyższoną zawartość. Nadmiar cynku w glebie nie przynosi tak negatywnych skutków dla roślin, jak jego niedobór [9, 17].

Zawartość cynku w glebach wahała się w szerokich granicach 9,6–114,2 mg/kg s.m. (tab. 4). Jedynie 26% gleb wykazywało zawartość naturalną, większość natomiast (63%) – podwyższoną, a tylko 11% słabe zanieczyszczenie.

Stężenie cynku w badanych odpadach było niższe niż w glebach (43,7–52,3 mg/kg s.m.).

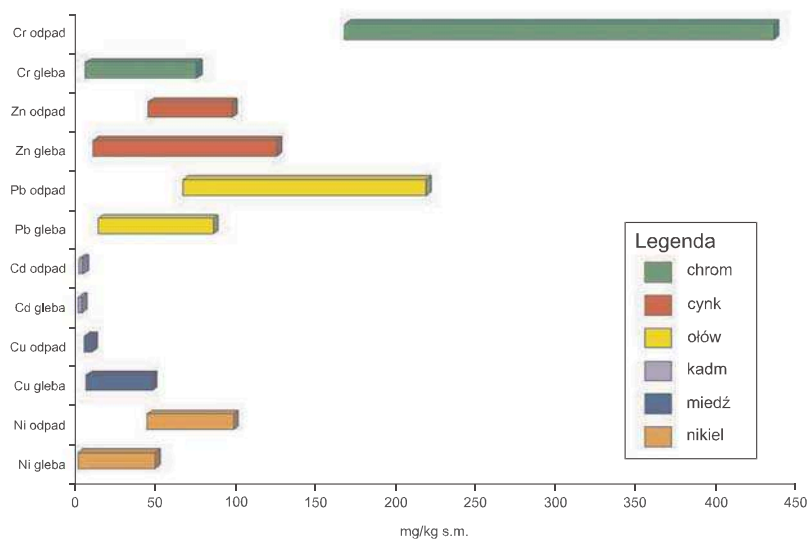
Chrom

Chrom pobierany jest biernie przez rośliny, proporcjonalnie do stężenia w glebie. Toksyczne działanie chromu zależy od formy chemicznej, gatunku rośliny oraz właściwości gleby [9]. Najczęściej spotykany udział tego pierwiastka [12] w glebach Polski wynosi od 22 mg/kg do 51 mg/kg.

W badanych glebach zawartość Cr wahała się w granicach 4,6–69,4 mg/kg s.m. Największą zawartość tego metalu stwierdzono w próbce numer 11 (tab. 4). Najmniejszy udział w glebie z punktów pomiarowych nr 10, 15–18, które znajdowały się w znacznej odległości od hałd (ok. 2 km). Zawartość chromu w glebie nie jest klasyfikowana przez IUNG Puławy.

W odpadach stwierdzono wysoki udział chromu średnio 166,3 mgCr/kg s.m. w hałdzie „starej” i 267,4 mgCr/kg s.m. w „nowej”.

Na podstawie wyników zawartości metali ciężkich w próbkach nie stwierdzono negatywnego wpływu hałdy na okoliczne gleby. Można jedynie przypuszczać, że w odniesieniu do chromu może istnieć zależność między odległością od hałd a jego zawartością w glebach.



Ryc. 6. Zakres udziału metali ciężkich w badanych próbkach

Radionuklidy

Aktywność radionuklidów w badanych próbkach przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Aktywność radionuklidów w badanych próbkach [Bq/kg s.m.]

Nr próbki	⁴⁰ K	⁵⁴ Mn	¹³⁷ Cs	²¹⁰ Pb	²¹¹ Bi	²¹² Bi	²¹² Pb	²¹⁴ Bi	²¹⁴ Pb	²¹⁹ Rn	²²⁶ Ra	²²⁸ Ac	²³¹ Th	^{234m} Pa	²³⁵ U
1	141	-	90	28,6	0,2	4,6	7,1	6,4	6,5	0,5	-	7,5	3,9	-	1,1
2	179	0,1	143	21,8	2,0	5,4	8,5	7,2	7,4	1,1	-	9,4	3,6	10,4	1,4
3	147	-	14	11,6	-	4,4	6,1	6,1	6,2	0,7	-	6,4	2,2	-	1,1
4	208	0,2	120	31,2	3,7	7,0	10,0	7,8	7,6	0,5	-	11,5	2,5	17,5	1,4
5	257	0,3	72	26,5	4,6	9,9	13,6	12,4	12,5	1,1	2,0	14,5	3,6	24,1	1,9
6	209	0,1	136	24,1	5,6	6,0	12,0	12,1	12,7	1,2	-	12,6	5,4	29,4	2,1
7	200	0,1	59	29,8	1,9	5,9	9,6	8,7	9,4	0,6	-	10,0	4,4	18,7	1,4
8	255	0,3	88	37,6	6,6	1,1	15,1	17,9	17,6	2,6	9,0	16,5	4,1	22,8	2,1
9	120	0,1	113	26,4	2,6	4,9	6,8	7,8	8,0	0,4	6,9	7,5	1,4	17,3	0,8
10	85	-	49	2,1	0,8	2,8	4,5	4,0	4,6	-	-	5,1	1,5	-	0,9
11	218	-	46	-	23,1	8,9	8,5	-	-	1,6	-	14,1	2,8	34,6	2,3
12	154	-	63	11,8	0,3	4,5	7,0	6,4	7,1	-	-	7,1	2,6	-	1,3
13	211	0,1	53	15,7	1,0	6,2	9,3	9,1	9,7	0,4	-	10,2	3,7	18,0	1,5
14	134	0,1	176	36,8	1,8	4,1	6,3	6,2	6,4	0,8	-	6,6	2,6	10,4	1,2
15	229	-	3	16,4	0,5	5,0	9,3	8,7	9,0	0,2	0,8	10,0	3,7	-	1,4
16	178	0,1	126	23,2	1,2	4,5	7,7	6,3	6,8	0,3	-	8,3	2,2	14,4	1,2
17	191	-	57	15,2	0,7	5,4	7,6	6,1	6,3	0,5	4,2	8,3	1,3	7,4	0,8
18	207	0,1	675	14,6	1,5	4,4	7,6	6,6	6,9	0,6	5,5	8,4	3,1	14,8	0,6
19	203	0,2	141	19,1	2,6	8,9	14,9	12,2	13,2	0,3	7,0	16,2	3,9	33,2	1,7
20	169	0,3	36	28,5	0,3	6,2	10,2	7,9	8,2	0,9	-	10,1	3,8	22,9	1,2
Halda I „nowa”	142	0,2	1	14,1	3,1	6,7	10,0	16,7	16,9	1,1	6,9	10,9	3,8	22,6	1,3
Halda II „stara”	108	0,2	2	26,7	9,3	9,4	14,8	27,5	26,6	1,9	15,9	16,0	6,0	47,6	2,9

Otrzymane wyniki badań aktywności radionuklidów wskazują, że ich udział w glebach znajdował się na poziomie naturalnym, charakterystycznym dla gleb Polski [3, 5, 9, 14, 21]. Do tej grupy należą zarówno radionuklidy o bardzo długich okresach połowicznego rozpadu (^{40}K), jak i pochodne długo żyjących pierwiastków macierzystych trzech szeregów promieniotwórczych [4, 6]. Należące do antropogenicznych (sztucznych) radionuklidów, występujących w badanych próbkach gleb, należy ^{54}Mn i występujący w wyniku opadu radioaktywnego cez (^{137}Cs) [3, 19]. Obecność tego ostatniego może być wynikiem skażenia terenów województwa opolskiego w roku 1986 [19, 21]. Według przeprowadzonych badań w tym regionie, teren Ozimka był skażony ^{137}Cs na poziomie 45–55 kBq/m² [21].

Zawartość radionuklidów w badanych próbkach gleby i odpadów jest dość zróżnicowana (tab. 5). W glebach dominującym izotopem naturalnym okazał się ^{40}K , a sztucznym ^{137}Cs , natomiast w próbkach z hałd największy udział stwierdzono jedynie dla naturalnych izotopów promieniotwórczych np.: ^{40}K i $^{234\text{M}}\text{Pa}$.

Nie odnotowano zależności między występowaniem radionuklidów w odpadach odlewniczych a ich udziałem w okolicznych glebach. Potwierdzają to badania Bema i in. [1], którzy badali stopień rozprzestrzeniania się naturalnych radionuklidów (^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{232}Th , ^{40}K) oraz radiocezu (^{137}Cs) z odpadów pochodzących z elektrowni węglowej w Łodzi. Autorzy nie stwierdzili żadnej zależności między odległością od składowiska a zanieczyszczeniem pobliskich gleb.

Dodatkowo, otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej, w celu wyznaczenia ewentualnej korelacji liniowej między badanymi zanieczyszczeniami. Stwierdzono jedynie zależność liniową dla radionuklidów w szeregu torowym:

- gleby: ^{212}Pb , ^{228}Ac , ^{214}Bi i ^{214}Pb (dla ($\alpha < 0,05$, $r = 0,88-0,99$);
- odpady: ^{228}Ac , ^{214}Bi , ^{214}Pb i ^{219}Rn (dla ($\alpha < 0,05$, $0,92-0,99$)).

5. Podsumowanie

Wyniki badań nad wpływem odpadów odlewniczych zdeponowanych na dwóch hałdach w okolicach Ozimka na okoliczne gleby, nie dały jednoznacznej odpowiedzi. Poziom zanieczyszczenia metalami ciężkimi i radionuklidami w materiale odpadowym nie odbiegał od zawartości w glebach, z wyjątkiem chromu i ołowiu. Nie stwierdzono negatywnego wpływu hałd z odpadami odlewniczymi na zanieczyszczenie okolicznych gleb.

Literatura

- [1] Bem E.M., Bem H., Wieczorkowski P., *Studies of radionuclide concentrations in surfach soil in and around fly ash disposal sites*, „Science of the Total Environment” 1998, Vol. 220, s. 215–222.
- [2] Bender J., Gilewska M., *Rekultywacja w świetle badań i wdrożeń*, „Roczniki Gleboznawcze” 2004, nr 2, s. 29–46.
- [3] Bieszczad S., Sobota J., *Zagrożenia, ochrona i kształtowanie środowiska przyrodniczo-rolniczego*, Wyd. Akademii Rolniczej, Wrocław 1999.
- [4] Czerwiński A., *Blaski i cienie promieniotwórczości*, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1995.
- [5] Grabowski D., Kurowski W., Muszyński W., Rubel B., Smagała G., Świętochowska J., *Skażenia promieniotwórcze środowiska i żywności w Polsce w 1999 roku*, [Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej], Warszawa 2000.
- [6] Hrynkiwicz A.Z., *Człowiek i promieniowanie jonizujące*, PWN, Warszawa 2001.
- [7] Holzer M., *Gospodarka odpadami i produktami ubocznymi w odlewniach*, Wyd. Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków 2001.
- [8] Jagiełło A., Bożym M., Wacławek W., *Zawartość metali ciężkich w glebach i roślinach dziko rosnących usytuowanych przy trasach komunikacyjnych Opola*, „Ekologia i Technika” 2003, Vol. 11, nr 2, s. 20–24.
- [9] Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1999.
- [10] Maciak F., *Ochrona i rekultywacja środowiska*, Wyd. Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa 1996.
- [11] Nikonorow M., Urbanek-Karłowska B., *Toksykologia żywności*, PZWL, Warszawa 1987.
- [12] Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z., *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*, IOŚ, Warszawa 1991.
- [13] Paluch J., Pulikowski K., Trybała M., *Ochrona wód i gleb*, Wyd. Akademii Rolniczej, Wrocław 2001.
- [14] *Radiologiczny atlas Polski 1997*, PIOŚ, CLOR, PAA, Warszawa 1998.
- [15] Rosik-Dulewska C., *Podstawy gospodarki odpadami*, Wyd. Ekoinżynieria, Lublin 1999.
- [16] Sadowski S., Placek E., *Metale ciężkie w glebach Śląska Opolskiego. Cz. 2: Zawartość miedzi i cynku w warstwie ornej gleby poszczególnych gmin*, „Chemia i Inżynieria Ekologiczna” 1996, nr 3, s. 81–86.
- [17] Seńczuk W., *Toksykologia*, PZWL, Warszawa 2002.
- [18] Szerszeń L., Karczewska A., Kabała C., *Kadm i nikiel oraz lit w środowisku przyrodniczym*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych” 1997, z. 448B, s. 309–315.
- [19] Szymański W., *Elementy nauki o promieniowaniu jądrowym dla kierunków ochrony środowiska*, Wyd. UMK, Toruń 1999.
- [20] Wacławek W., Bożym M., *Badanie zawartości wybranych metali ciężkich (Pb, Cu, Cr) w roślinach jednoliściennych, potencjalnych bioindykatorach*, „Chemia i Inżynieria Ekologiczna” 2001, nr 8, s. 1177–1182.
- [21] Wacławek W., Majcherczyk T., Dołhańczuk A., *Pomiar radioaktywności Cs-137 w grzybach z lasów Opolszczyzny*, „Chemia i Inżynieria Ekologiczna” 2000, nr 7, s. 405–415.
- [22] Wiatr I., *Inżynieria ekologiczna*, PTIE, Warszawa–Lublin 1995.

- [23] Zalecenia Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego „Klasyfikacja uziarnienia gleb PTG 2008”, uchwała PTG z dnia 5 marca 2008, <http://www.ptg.sggw.pl/uziarnienie.htm> (20 06 2009).

- [24] Z a w a d z k i S., *Gleboznawstwo*, PWRiL, Warszawa 1999.

MARTA BOŻYM
DOROTA STASZAK
TADEUSZ MAJCHERCZYK

THE INFLUENCE OF WASTE PRODUCTS FROM STEEL FOUNDRY DUMP ON HEAVY METALS AND RADIONUCLIDES CONTAMINATIONS IN LOCAL SOILS

The aim of this study was to determine the influence of dusting of waste products from steel foundry dump on metals and radionuclides contaminations in local soils. The work presents results of research of two waste products from steel foundry dump of „Malapanew” Co. steel foundry plant and soils situated in different distance from those storage yards. Waste and soils samples was collected in July 2004. In samples granulometric composition, pH, organic carbon and humus content, macronutrients (N, P, K, Ca, Mg), heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb, Ni i Cr) concentrations and radionuclides activity in wastes and soils were analysed.

Light, acidic soils were inter-rich in macronutrients. Wastes mainly were consist of sand. Humus and macronutrients (NPK) content was relatively low than in soils, but Mg and Ca content was higher. Analysed soils were not contaminated with heavy metals and radionuclides (except respectively Cd i ^{137}Cs). The heavy metals concentration, except Ni and Cr, and radionuclides activities, except ^{137}Cs i ^{40}K , was on the same level in wastes and soils.

The influence of waste products in storage yards on metal and radionuclides contaminations in neighbouring soils was not researched.