

Katarzyna GÓRSKA¹ i Mikołaj SIKORSKI¹

WYSTĘPOWANIE METALI CIĘŻKICH W ŚCIEKACH DESZCZOWYCH NA PRZYKŁADZIE ZLEWNI MIEJSKIEJ W KIELCACH

OCCURRENCE OF HEAVY METALS IN RAIN WASTEWATER ON EXAMPLE OF CATCHMENT IN KIELCE

Abstrakt: Ścieki deszczowe spływające z zabudowanych obszarów miejskich wprowadzają do środowiska wodnego odbiornika wiele zanieczyszczeń. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego definiuje tylko wartości zawiesiny oraz węglowodorów ropopochodnych w ściekach deszczowych odprowadzanych do odbiornika. Pomijane są natomiast inne niebezpieczne substancje, takie jak chociażby metale ciężkie, które ze względu na ich możliwości do bioakumulacji mogą negatywnie wpływać na środowisko, a w szczególności na odbiorniki ścieków deszczowych. W artykule przedstawiono wyniki badań stanu zanieczyszczenia ścieków deszczowych metalami ciężkimi spływających do systemów kanalizacyjnych z obszaru wybranej zlewni o typowo miejskim charakterze, zlokalizowanej w centrum Kielc. Do analizy wybrano cztery fale roztopowe (22.02.2010 r., 23.02.2010 r., 24.02.2010 r., 14.03.2010 r.), w czasie przejścia których pobrano za pomocą automatycznego urządzenia (samplera) próby ścieków deszczowych i oznaczono w nich stężenia następujących metali ciężkich: Ni, Cu, Cr, Zn, Pb, Cd. Przeprowadzona analiza statystyczna, której przedmiotem była ocena sił związków statystycznych między poszczególnymi parami metali ciężkich w wezbraniach roztopowych, wykazała występowanie silnego związku korelacyjnego wyłącznie pomiędzy Ni - Cr, Cu - Cr. Wyniki badań stężeń metali ciężkich zestawiono tabelarycznie oraz graficznie w celu zobrazowania zakresu zmienności stężeń metali ciężkich dla obserwowanych wezbrań roztopowych w badanym kanale deszczowym Si9.

Słowa kluczowe: ścieki deszczowe, wezbranie roztopowe, metale ciężkie

Wprowadzenie

Wody deszczowe pochodzenia atmosferycznego na terenach zurbanizowanych stanowią coraz większy problem w systemach kanalizacyjnych ze względu na ciągły rozwój aglomeracji. Wody opadowe zbierane systemem kanalizacji ogólnospławnej lub deszczowej zaliczane są do ścieków. Ocena wskaźników zanieczyszczeń w tych ściekach, zarówno z punktu widzenia wartości stężeń, jak i czynników odgrywających istotną rolę w ich kształtowaniu, jest bardzo trudna ze względu na ich dużą różnorodność i znaczne zakresy wartości. Z przeanalizowanych danych literaturowych [1-6] wynika, że zanieczyszczenia ścieków deszczowych pochodzą z dwóch głównych źródeł. Pierwszym z nich są zanieczyszczenia atmosferyczne, które są wychwytywane przez opad (np.: pyły lotne, SO₂, NO₂, CO), drugim zaś wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia spłukiwane z terenów ulic, placów, dachów, parków, tj. piasek, żwir, pyły, sole i środki odladzające, produkty ścierania opon, węglowodory mineralne (oleje, smary, paliwa), odchody zwierzęce, liście i inne części roślin, zmiotki uliczne itp.

Do szczególnie niebezpiecznych substancji zaliczyć należy również metale ciężkie występujące głównie w pyłach zawieszonych w powietrzu atmosferycznym, wraz z którymi

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 47 33, email: kgorska78@interia.pl

opadają, a następnie są spłukiwane ze zlewni i ze ściekami deszczowymi transportowane do odbiornika. W ściekach deszczowych w największym stężeniu występują cynk i ołów, jednak w szczególnie zanieczyszczonych partiach odpływu pojawia się miedź i chrom, a także kadm, nikiel, arsen, kobalt i żelazo. Głównym źródłem skażenia metalami ciężkimi są ciągi komunikacyjne [1, 7-10].

Metale ciężkie występują w ściekach deszczowych w postaci rozpuszczonych soli, jonów bądź związków nierozpuszczonych. Głównym źródłem emisji ołowiu (od 50 do 98%) na terenach zurbanizowanych jest komunikacja miejskiej. Większość związków ołowiu wydzielana jest wraz z gazami spalinowymi i występuje np. w postaci amonohalogenku ołowiu [11]. Wszystkie związki ołowiu występują w stanie dużej dyspersji i podlegają łatwo sorpcji na powierzchni cząstek pyłu atmosferycznego, który ulega depozycji na powierzchniach utwardzonych, skąd jest dalej spłukiwany do ścieków deszczowych. Duża zawartość tego pierwiastka znajduje się też w śniegu i jest z tym związane jego podwyższone stężenie w spływach roztopowych, sięgające kilku miligramów na liter [12]. Innymi pierwiastkami znajdującymi się w środowisku naturalnym są znaczne ilości związków niklu, kadmu, cynku i miedzi [3, 12, 13]. Największy udział w ściekach deszczowych mają cynk, ołów i nikiel, stanowiące ok. 60-80% udziału wszystkich metali, co wynika z powszechności stosowania tych pierwiastków w przemyśle samochodowym i paliwowym [12, 14, 15]. Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego nikiem jest ściśle związane z emisją przemysłu metalurgicznego oraz ze spalaniem paliw płynnych. Również związki chromu w powietrzu występują w bardzo różnych stężeniach, a jego zwiększone ilości spowodowane są działalnością przemysłową, przede wszystkim hutnictwem metali nieżelaznych oraz produkcją materiałów cementowo-wapienniczych. Obecność miedzi w atmosferze wywołana jest głównie procesami spalania węgla oraz działalnością przemysłową (hutnictwo metali nieżelaznych).

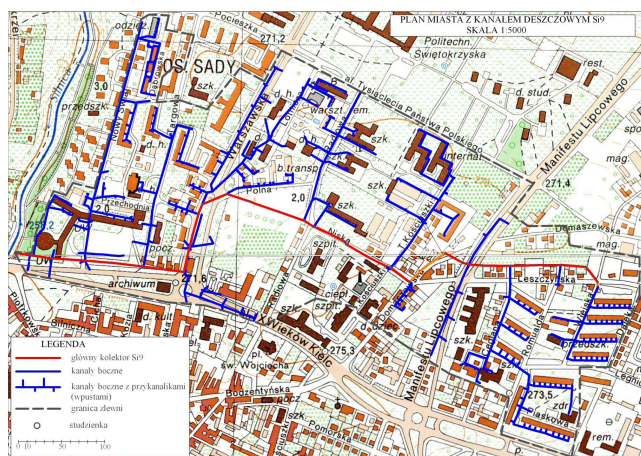
Materiał i metody

Terenowy obiekt badawczy i jego uzbrojenie

Do badań wytypowano zlewnię zlokalizowaną w centralno-wschodniej części miasta, przynależną do kolektora Si9 (rys. 1). Kanał główny ma długość 1569 m, a jego średnica zmienia się od 600 do 1250 mm. Przyłączone jest do niego 17 kanałów bocznych (o średnicach od 300 do 1000 mm). Na kolektorze są 32 studzienki rewizyjne i połączeniowe oraz 24 wpusty. Na kanałach bocznych jest zlokalizowanych 119 studzienek i 82 wpusty. Łączna długość sieci kanalizacyjnej jest równa 5583 m. Spadek kolektora zmienia się na poszczególnych odcinkach od 0,04 do 3,9%, zaś spadki kanałów bocznych dochodzą do 2,61%. Przeciętnie jeden wpust odbiera wodę z powierzchni 0,585 ha [16].

Rzędna najwyższego punktu terenu w zlewni wynosi 271,20 m n.p.m., najniższego 260,0 m n.p.m., średni spadek powierzchni jest równy 0,71%. W obrębie zlewni wydzielono 6 rodzajów powierzchni spływu: dachy (14,3%), chodniki (8,4%), jezdnie (17,7%), parkingi (11,2%), zieleń (47,2%) i boiska szkolne (1,3%). Ogólnie tereny utwardzone o dużym współczynniku spływu stanowią 52,83% całej powierzchni zlewni, co świadczy o jej typowo miejskim charakterze [17]. Ścieki deszczowe z omawianej

powierzchni zlewni odprowadzane są do oczyszczalni wód deszczowych przy ul. IX Wieków Kielc.



Rys. 1. Zlewnia kolektora Si9 wraz z układem kanałów bocznych [16]

Fig. 1. Catchment of Si9 collector together with a system of lateral sewers [16]

Charakterystyka aparatury badawczej

Stanowisko badawcze zostało wyposażone w automatyczne urządzenie do pobierania próbek ścieków (SAMPLER 6712 - spełniający wymogi EPA, tj. United States Environmental Protection Agency) i przepływomierz ultradźwiękowy (typ 2150) firmy Teledyne ISCO. Ponadto w okresie wiosenno-jesiennym do ciągłego rejestrowania opadów deszczowych zamontowano w pobliżu badanej zlewni (około 3,5 km od wylotu kolektora Si9) deszczomierz typu RG50 firmy SEBA Hydrometrie GmbH, spełniający wymagania Światowej Organizacji Meteorologicznej. Sampler umieszczony został w komorze rozdziału przedmiotowej OWD, w skład której wchodzi również poziomy osadnik dwukomorowy (30,0 x 3,6 m każda) oraz separator koalescencyjny ϕ 3,0 m. Pobiera on automatycznie próbki ścieków w zadanej ilości (max 24 butelki, pojemności 0,5 dm³) i z zadaną częstością w czasie przejścia fali wezbraniowej za pomocą specjalnej sondy. Przepływomierz działa na zasadzie pomiaru ciśnienia słupa wody (napętnienie kanału h) oraz pomiaru prędkości średniej v w znanym przekroju poprzecznym kanału. Wielkości te rejestrowane są za pomocą sondy AV zamontowanej na opasce rozprężnej w kanale Si9 w odległości 7 m powyżej komory rozdziału. Przepływ ścieków obliczany jest jako iloczyn pola powierzchni zwilżonej przekroju poprzecznego kanału i prędkości średniej przepływu ścieków. Dane zapisywane są w dwóch tempach: co 5 minut dla napętnień ścieków w kanale $h \leq 5$ cm oraz co 15 sekund dla $h > 5$ cm.

Pobieranie próbek i badania laboratoryjne

Ścieki deszczowe pobierane były w okresie: 22.02-14.03.2010 r. (w czasie trwania roztopów) przy użyciu samplera zamontowanego w odległości około 50 m od ujścia kanału

do odbiornika. Urządzenie zostało tak skonfigurowane, by uruchamiała się w momencie, gdy zostanie przekroczony zadany poziom ścieków w kanale (5 cm), rejestrowany przez sondę do pomiaru napełnienia sprzężoną z urządzeniem. Poziom wyzwalania samplera dobierano w zależności od pory roku i związanego z nią napełnienia ścieków w kanale przy pogodzie bezdeszczowej, a wynikającego z infiltracji wód gruntowych. Ilość próbek ścieków (max 24 - 1 butelka na 1 próbkę) oraz czas pomiędzy nimi (15-40 min) ustalano indywidualnie w zależności od spodziewanego czasu trwania fali roztopowej.

Pobrane próbki bez utrwalenia były od razu przewożone do laboratorium chemicznego w celu oznaczenia wybranych wskaźników. Badania ścieków deszczowych dotyczyły m.in. oznaczenia stężeń wybranych metali ciężkich - Ni, Cu, Cr, Zn, Pb, Cd. Ich zawartość zbadano metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową według normy PN-EN ISO 8288:2002. Przed wykonaniem oznaczenia próbki zostały zmineralizowane według metodyki opisanej w normie EN ISO 15587-1:2002.

Analiza statystyczna uzyskanych wyników

Uzyskane wartości stężeń metali ciężkich, dla każdego wezbrania osobno, scharakteryzowano przy użyciu mediany, średniej arytmetycznej oraz percentyli 5 i 95% (tab. 2). Do oceny siły i kierunku związków statystycznych między badanymi zmiennymi, z uwagi na przeważającą większość rozkładów odbiegających od normalnego, obliczono współczynnik korelacji Spearmana, uznając poziom $p < 0,05$ jako statystycznie istotny. Do weryfikacji hipotezy zerowej $H_0: r_s = 0$ posłużono się statystyką t o $n - 2$ stopniach swobody.

Wyniki badań

Odnotowane w okresie od lutego do marca 2010 r. wezbrania charakteryzowały się maksymalnym natężeniem przepływu od 0,020 do 0,120 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (tab. 1). Każde z prezentowanych wezbrań formowało się w innych warunkach meteorologicznych i hydrologicznych. Wyniki badań wybranych stężeń metali ciężkich w ściekach deszczowych zestawiono w tabeli 2.

Tabela 1

Charakterystyka parametrów poszczególnych wezbrań roztopowych

Table 1

Characteristics of parameters of individual spring thaw events

Lp.	Data	Liczba próbek	Parametry wezbrania*			
			Q_{max} [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]	t_c [min]	t_p [min]	V_c [m^3]
1	22.02.2010	6	0,020	355	200	190,3
2	23.02.2010	12	0,042	515	168	672,3
3	24.02.2010	12	0,037	540	220	607,2
4	14.03.2010	22	0,120	765	315	1752,3

* Q_{max} - maksymalny przepływ w kanale w czasie przejścia analizowanej fali [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$], t_c - całkowity czas analizowanego wezbrania [min], t_p - czas wezbrania objęty badaniem (poborem próbek) [min], V_c - całkowita objętość fali wezbraniowej [m^3]

Wezbranie z dnia 22.02.2010 r. zostało wywołane topnieniem śniegu zalegającego głównie wzdłuż ciągów komunikacyjnych. Były to pierwsze roztopy po okresie ujemnych temperatur. Jednak ze względu na krótki czas trwania dodatnich temperatur oraz niewielkie ich wartości przepływ w kanale wyniósł zaledwie $Q_{max} = 0,020 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Ze względu na specyfikę tworzenia się fali roztopowej (długi okres topnienia obejmujący okres od godzin porannych do popołudniowych, tj. 6-9 godzin) odstęp między kolejnymi sześcioma próbkami ustawiono na 40 minut (rys. 2a).

Wezbranie z dnia 23.02.2010 r., podobnie jak poprzednie, było wezbraniem roztopowym. Dodatnie temperatury w ciągu dnia były jednak na tyle duże, że przepływ w kanale był ponad 2-krotnie większy niż w dniu 22.02.2010 r. i osiągnął wartość $Q_{max} = 0,042 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (rys. 3a). Chcąc dokładniej zbadać zmienność stężeń metali, zmniejszono odstęp między poborem kolejnych próbek do 15 min.

Wezbranie z dnia 24.02.2010 r. miało bardzo podobny przebieg do poprzedniego (23.02.2010 r.). Przepływ w kanale osiągnął wartość $Q_{max} = 0,037 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ przy całkowitym czasie przejścia fali $t = 540 \text{ min}$. W czasie 220 minut pobrano w odstępach 20-minutowych 12 próbek ścieków deszczowych (rys. 3b).

Wezbranie z dnia 14.03.2010 r. wywołane zostało intensywnymi opadami śniegu, które rozpoczęły się wieczorem w sobotę 13.03.2010 r. Dodatnie temperatury w ciągu dnia spowodowały topnienie zalegającego i wciąż padającego śniegu, co spowodowało, że przepływ w kanale osiągnął wartość maksymalną na poziomie $0,120 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ przy całkowitym czasie trwania wezbrania równym 765 min (rys. 2b).

Tabela 2
Miary statystyczne analizowanych stężeń metali ciężkich w ściekach deszczowych

Tabela 2

Table 2

Statistical measures of analysed concentrations of heavy metals in rain wastewater

Data	Ni	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd
	[g·m ⁻³]					
22.02	0,102	0,054	0,000	0,438	0,293	0,018
	0,119	0,064	0,000	0,461	0,351	0,022
	0,116	0,057	0,000	0,449	0,311	0,019
	0,113	0,058	0,000	0,449	0,319	0,020
23.02	0,121	0,095	0,000	0,323	0,278	0,013
	0,168	0,176	0,043	0,550	1,405	0,032
	0,138	0,123	0,020	0,400	0,466	0,019
	0,141	0,125	0,020	0,412	0,554	0,021
24.02	0,101	0,098	0,001	0,241	0,188	0,011
	0,168	0,152	0,033	0,455	0,622	0,034
	0,121	0,121	0,016	0,334	0,404	0,020
	0,125	0,120	0,017	0,344	0,421	0,021
14.03	0,011	0,099	0,087	0,121	0,163	0,008
	0,032	0,298	0,178	0,760	0,440	0,021
	0,019	0,162	0,119	0,288	0,278	0,014
	0,020	0,174	0,126	0,341	0,305	0,014

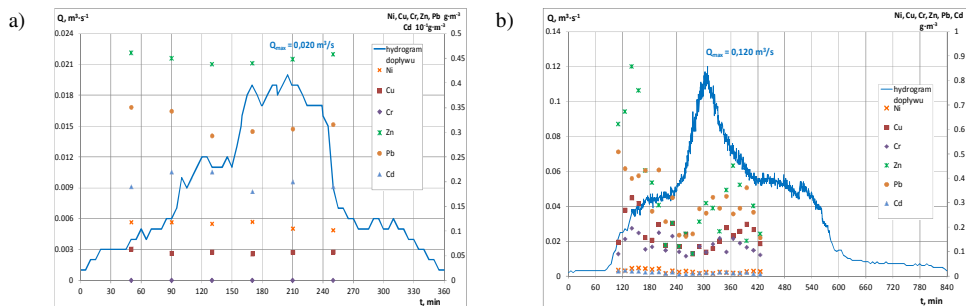
W tabeli zestawiono kolejno wartości: percentyla 5%, percentyla 95%, mediany oraz średniej arytmetycznej dla wykonanych oznaczeń w analizowanych falach

Objętość całkowitą V_c danego wezbrania (tab. 1) obliczono, sumując od początku trwania spływu objętości cząstkowe z zależności:

$$V_c = \sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i + Q_{i+1}}{2} \right) \cdot \frac{\Delta t}{1000} \quad [\text{m}^3] \quad (1)$$

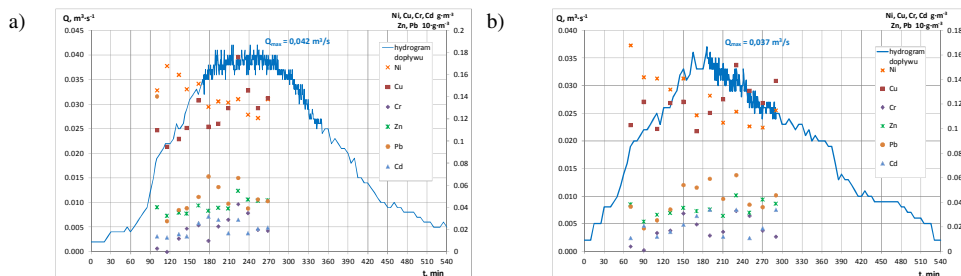
gdzie: Q_i, Q_{i+1} - natężenie przepływu odpowiednio w czasie t_i oraz t_{i+1} [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$], Δt - krok czasowy, $\Delta t = t_{i+1} - t_i$ [s].

Największą nierównomiernością w analizowanych falach charakteryzują się stężenia następujących metali: Pb, Cu, Zn (rys. 2 i 3). W przypadku dwóch wezbrań (23.02.2010 r. i 24.02.2010 r. - rys. 3a i b) zauważalna jest wyraźna tendencja do zwiększania się stężeń tych metali w ściekach opadowych wraz z czasem przejścia fali (oprócz stężenia Ni), co związane jest ze stopniowym uwalnianiem zanieczyszczeń z topniejących wzdłuż ciągów komunikacyjnych pryzm śniegu. Z kolei w dwóch pozostałych falach (rys. 2a i b) zależności te są odwrotne - stężenia wszystkich metali maleją w trakcie trwania wezbrania. W przypadku wezbrania z dnia 22.02.2010 r. związane jest to najprawdopodobniej z faktem, iż temperatury dodatnie utrzymywały się stosunkowo krótko, co skutkowało niewielkim przepływem w kanale. Natomiast długotrwałe opady topniejącego śniegu w dniach 13-14.03.2010 r. spłukały zanieczyszczenia z terenu zlewni. Podobnych prawidłowości nie obserwowano w wezbraniach deszczowych wywołanych opadem, gdzie trudno było doszukać się jakiegokolwiek powtarzalnej tendencji zmian [16-18].



Rys. 2. Zmienność stężeń metali ciężkich w wezbraniu z dnia: a) 22.02.2010 r., b) 14.03.2010 r.

Fig. 2. Variation of heavy metal concentrations in spring thaw events of: a) 22nd Feb. 2010, b) 14th March 2010



Rys. 3. Zmienność stężeń metali ciężkich w wezbraniu z dnia: a) 23.02.2010 r., b) 24.02.2010 r.

Fig. 3. Variation of heavy metal concentrations in spring thaw events of: a) 23rd Feb. 2010, b) 24th Feb. 2010

Przeprowadzona analiza statystyczna, której przedmiotem była ocena sił związków statystycznych między wszystkimi badanymi wskaźnikami zanieczyszczeń, wykazała dla wezbrań roztopowych występowanie dla następujących par wskaźników związku korelacyjnego umiarkowanego Cd - Pb, Cd - Zn, Ni - Cd, Pb - Zn ($r = 0,5-0,69$) oraz silnego Ni - Cr ($r = -0,70$), Cr - Cu ($r = 0,77$). Należy podkreślić jednak, że analizowano łącznie wszystkie wezbrania roztopowe, a w poszczególnych falach korelacje mogą nie występować bądź charakteryzować się innymi wartościami współczynnika korelacji r .

Istotną cechą ścieków deszczowych powstających w fazie spływu powierzchniowego jest nierównomierność zrztu ładunku zanieczyszczeń w jednostce czasu, która w literaturze przedmiotu nazywana jest efektem kumulatywnym (cumulative effect), efektem szokowym (shock effect) lub pierwszą falą zanieczyszczeń (first flush pollutant) [5, 6, 13]. Do obliczenia ładunków metali w badanych wezbraniach zdecydowano się przyjąć za miarodajne stężenie wyrażone za pomocą mediany (tab. 2). Wartości ładunków cząstkowych oszacowano na podstawie następującej zależności:

$$\dot{L} = s \cdot Q \quad [\text{g/s}] \quad (2)$$

gdzie: \dot{L} - cząstkowy ładunek metali ciężkich [g/s], s - stężenie metali ciężkich w czasie t_i [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$], przyjęto wartości median z tabeli 2, Q - natężenie przepływu ścieków w czasie t_i [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$], przyjęto na podstawie wskazań przepływomierza.

Całkowitą masę zanieczyszczeń (tab. 3), jaka przepłynęła podczas wezbrania, określono ze wzoru:

$$M = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\dot{L}_i + \dot{L}_{i+1}}{2} \right) \cdot \frac{\Delta t}{1000} \quad (3)$$

gdzie: M - masa metali ciężkich [kg], \dot{L}_i, \dot{L}_{i+1} - ładunek metali ciężkich dla i -tego oraz $(i+1)$ kroku czasowego [$\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$], Δt - krok czasowy [s].

Tabela 3

Masa metali ciężkich w ściekach deszczowych podczas wezbrań roztopowych

Table 3

Mass of heavy metals in rain wastewater in spring thaw events

Data	Ni	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd
	[kg]					
22.02	0,022	0,011	0,000	0,085	0,059	0,004
23.02	0,093	0,083	0,013	0,269	0,313	0,013
24.02	0,073	0,073	0,010	0,203	0,245	0,012
14.03	0,033	0,284	0,209	0,505	0,487	0,024

Znajomość bilansu jakościowego ścieków deszczowych jest istotną informacją dla określenia wielkości, zasięgu oraz czasu trwania potencjalnych oddziaływań na środowisko. Wyłącznie posługiwanie się stężeniami może sprawić problemy metodyczne, gdyż nie daje właściwego odniesienia do faktycznej ilości zanieczyszczeń, w tym przypadku metali ciężkich, wprowadzanych do środowiska wodnego odbiornika. Z analizy tabeli 3 wynika, że wody opadowe są znaczącym źródłem zanieczyszczeń wód powierzchniowych. Przykładowo, wezbranie z dnia 14.03.2010 wprowadziło do odbiornika 0,505 kg Zn, 0,487 kg Pb, 0,283 kg Cu, 0,209 kg Cr, a także 0,024 kg Cd i 0,033 kg Ni.

Można na podstawie wartości masy metali jednoznacznie stwierdzić, że wezbranie to było najbardziej zanieczyszczone, czego nie dało się powiedzieć, analizując stężenia.

Wnioski

1. Zanieczyszczenie wód metalami ciężkimi jest szczególnie niebezpieczne ze względu na to, że w naturalnych procesach samooczyszczania się rzek nie tylko nie ulegają biodegradacji, ale poprzez swoje toksyczne oddziaływanie na mikroorganizmy spowalniają te procesy.
2. Masa metali ciężkich w ściekach roztopowych dla wszystkich czterech analizowanych wezbrań waha się w granicach: nikiel 0,022-0,093 kg, miedź 0,011-0,284 kg, chrom 0,0-0,209 kg, cynk 0,085-0,505 kg, ołów 0,059-0,487 kg, kadm 0,004-0,024 kg.
3. W związku z synergistycznym oddziaływaniem niektórych par pierwiastków, takich jak Cu - Cd, Ni - Zn, niepokojący wydaje się brak regulacji prawnych określających dopuszczalne stężenia metali ciężkich w ściekach deszczowych.
4. W przypadku stężeń analizowanych metali ciężkich obliczone wartości średnie na ogół nie odzwierciedlają średniego stanu zanieczyszczeń ścieków deszczowych. Przyczyną takiego stanu rzeczy są wartości odstające - najczęściej maksymalne. Zasadne wydaje się operowanie wartościami median oraz najczęściej występującymi.
5. Podane powyżej związki korelacyjne oraz ich siła między analizowanymi stężeniami metali ciężkich są charakterystyczne wyłącznie dla badanej zlewni, a ich występowanie w innych zlewniach wymaga wykonania badań laboratoryjnych w celu potwierdzenia podanych zależności.
6. Obecność związków silnych pomiędzy parami poszczególnych metali związane jest z występowaniem wymienionych metali w przemyśle samochodowym (np.: składnik lakierów metalizowanych, elementów chromowanych) i przedostawaniem się ich do środowiska na skutek oddziaływania soli używanych w czasie zimowego utrzymywania ulic.

Podziękowania

Praca była współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Projektu „INWENCJA - Potencjał młodych naukowców oraz transfer wiedzy i innowacji wsparciem dla kluczowych dziedzin świętokrzyskiej gospodarki” o numerze identyfikacyjnym WND-POKL.08.02.01-26-020/11.

Literatura

- [1] Sawicka-Siarkiewicz H. Ograniczenie zanieczyszczeń w splywach powierzchniowych z dróg. Ocena technologii i zasady wyboru. Warszawa: Wyd IOS; 2003.
- [2] Gnecco I, Berretta C, Lanza LG, La Barbera P. Italy Atmos Res. 2005;77:60-73. DOI: 10.1016/j.atmosres.2004.10.017.
- [3] Sansalone JJ, Buchberger SG. J. Environ Eng. 1997;123(2):134-143. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:2(134).
- [4] Mangani G, Berloni A, Bellucci F, Tatano F, Maione M. Water, Air and Soil Pollut. 2005;160:213-228.
- [5] Lee JH, Bang KW. Water Res. 2000;34(6):1773-1780. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00325-5.
- [6] Lee JH, Lau SL, Kayhanian M, Stenstrom MK. Water Res. 2004;38:4153-4163. DOI: 10.1016/j.watres.2004.07.012.

- [7] Zobrist J, Müller SR, Ammann A, Mottier V, Ochs M, Schoenenberger R, Eugster J. *Water Res.* 2000;34(5):1455-1462. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00290-0.
- [8] Królikowski A, Garbarczyk K, Gwoździej-Mazur J, Butarewicz A. *Osady powstające w obiektach kanalizacji deszczowej. Monografia 35.* Lublin: PAN; 2005.
- [9] Rossa L, Sikorski M. *Ochr Środow.* 2006;2:47-52.
- [10] Rossa L, Sikorski M. *Woda - Środowisko - Obszary Wiejskie.* 2006;1(16):335-347.
- [11] Ernst WH, Joosse-Van Damme NG. *Zanieczyszczenie środowiska substancjami mineralnymi. Skutki biologiczne.* Warszawa: PWRiL; 1989.
- [12] Królikowska J, Królikowski A. *Wody opadowe. Odprowadzanie, zagospodarowanie, podczyszczanie i wykorzystanie.* Piaseczno: Seidel-Przywecki; 2012.
- [13] Soller J, Stephenson J, Olivieri K, Downing J, Olivieri AW. *J Environ Manage.* 2005;76:309-318. DOI: 10.1016/j.jenvam.2004.12.007.
- [14] Barret ME, Irish LB, Malina JF, Charbeneau RJ. *J Environ Eng.* 1998;124(2):131-137. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:2(131).
- [15] Dojlido JR. *Chemia wód powierzchniowych.* Białystok: Wyd. Ekonomia i Środowisko; 1995.
- [16] Dąbkowski SL, Górską K, Górski J, Szela B. *Gaz Woda Techn Sanit* 2010;6:20-24.
- [17] Sikorski M, Górską K, Górski J, Gawdzik J. *Wiad Melior i Łąkar.* 2010;3:121-126.
- [18] Bąk Ł, Górski J, Górską K, Szela B. *Ochr Środow.* 2012;34(2):49-52.

OCCURRENCE OF HEAVY METALS IN RAIN WASTEWATER ON EXAMPLE OF URBAN CATCHMENT IN KIELCE

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

Abstract: Rain wastewater flowing from built-up urban areas introduces much pollution into the receiving water environment. The regulation of the Minister of Environment of 24th July 2006 on conditions that have to be met when releasing wastewater into water bodies or soil, and on substances that are particularly hazardous for the aquatic environment only states values of the suspension and those of oil-derived hydrocarbons in rain wastewater delivered to the receiving water. Other hazardous substances, like e.g. heavy metals, are disregarded. Because of the possibility of bioaccumulation, heavy metals can adversely affect the environment, in particular, that of rain wastewater receiving bodies. The paper presents the results of investigations into the level of rain wastewater pollution with heavy metals flowing into the sewer system from the area of the selected catchment, located in the centre of the city of Kielce, which is typically urban in character. For the sake of analysis, four days of spring thaw events were selected, namely those of 22nd Feb. 2010, 23rd Feb. 2010, 24th Feb. 2010, and 14th March 2010. During the passage of thaw water, samples of rain wastewater were collected with an automatic device (sampler) and the concentration of the following heavy metals: Ni, Cu, Cr, Zn, Pb, Cd were determined. The conducted statistical analysis concerning the assessment of the strength of statistical relations between individual pairs of heavy metals in spring thaw events indicated the occurrence of a strong correlation relation exclusively between Ni - Cr, Cu - Cr. The results of investigations were presented in a tabular and graphical form to show the range of variability of concentrations of heavy metals for the observed spring thaw events in the examined Si9 rain water sewer.

Keywords: rain wastewater, spring thaw events, heavy metals

