

Marcin Niemiec, Barbara Wiśniowska-Kielian

ZANIECZYSZCZENIE METALAMI CIĘŻKIMI WÓD SPŁYWAJĄCYCH Z DRÓG POBRANYCH ZE ZBIORNIKÓW ODPAROWUJĄCYCH

Streszczenie. Wody opadowe z odwadniania dróg gromadzone są w zbiornikach odparowujących. Celem pracy była ocena jakości wód w tego typu zbiornikach usytuowanych wzdłuż drogi krajowej nr 4 na odcinku Kraków – Bochnia. Próbkę wody pobierano po obu stronach drogi. Stwierdzono znaczne różnice zawartości metali ciężkich w badanych wodach ze zbiorników.

WPROWADZENIE

Zwiększająca się powierzchnia terenów zurbanizowanych, coraz większa ilość dróg i autostrad prowadzi do powstawania znacznych ilości wód opadowych spływających z terenów silnie przekształconych antropogenicznie, które w myśl przepisów prawnych są ściekami [Pratt i in. 1998]. Wody te mogą zawierać znaczne ilości zanieczyszczeń, stanowiąc zagrożenie dla naturalnych ekosystemów [Vaze i Chiew 2004]. Najważniejszymi czynnikami zanieczyszczającymi spływy są: materia organiczna, metale ciężkie, substancje ropopochodne, chlorki czy związki dające się ekstrahować eterem nadtowym [Khan i in. 2006]. Ustawodawstwo polskie traktuje wody opadowe jako ściek, którego nie można odprowadzić do naturalnego odbieralnika. Prawo ochrony środowiska określa wprowadzane do wód lub ziemi wody opadowe i roztopowe, ujęte w systemy kanalizacyjne, pochodzące z zanieczyszczonych powierzchni: z miast, terenów przemysłowych, parkingów i dróg. Wprowadzanie tych wód do zbiorników lub ziemi wymaga specjalnego pozwolenia wodno-prawnego. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 29 listopada 2002 r. określa konieczność oczyszczania wód opadowych z odwodnienia dróg w taki sposób, aby zawartość zawiesin ogólnych przy odpływie nie była większa niż $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wody spływające z utwardzonych powierzchni takich jak place, drogi, czy dachy mogą zawierać substancje chemiczne w ilościach, które wymuszają ich oczyszczenie [Eriksson i in. 2007].

Zbiorniki odparowujące buduje się w celu zbierania wód opadowych z odwadniania dróg i jej odparowania. Są one lokalizowane na terenach o wysokim poziomie wód gruntowych, gdzie odprowadzenie wody bezpośrednio do odbieralnika stanowi problem. Magazynowanie wody pochodzącej z odwodnienia dróg szybkiego ruchu i auto-

Marcin NIEMIEC, Barbara WIŚNIEWSKA-KIELIAN – Katedra Chemii Rolnej, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie.

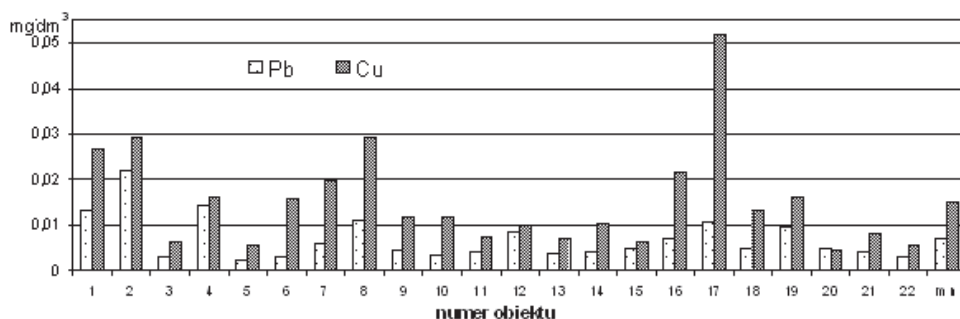
strad o dużej przepustowości pozwala ponadto zatrzymywać zawarte w nich substancje szkodliwe, chroniąc okoliczne ekosystemy wodne oraz wody gruntowe przed zanieczyszczeniem. Zgodnie z zaleceniami specyfikacji technicznych zbiorników odparowujących, należy zadrzewić okolice zbiornika. Materia organiczna zawarta w wodach odprowadzanych z dróg, pochodząca ze ścierania opon, wycieków paliw, płynów hydraulicznych i olejów oraz opadające do zbiornika liście drzew są źródłem znacznej ilości materii organicznej w osadach, szczególnie po kilku latach eksploatacji zbiornika. Materia organiczna ma zdolność wiązania zanieczyszczeń, szczególnie substancji ropopochodnych oraz niektórych metali ciężkich, które wraz zawieszoną sedymentują do osadów. Procesy samooczyszczania wód zachodzące w zbiornikach odparowujących zmniejszają ryzyko przedostawania się zanieczyszczeń do okolicznych ekosystemów przy spływie wód powodziowych i przelewu wody w zbiornikach.

Celem pracy była ocena jakości wód gromadzonych w zbiornikach odparowujących usytuowanych wzdłuż drogi krajowej nr 4 na odcinku Kraków – Bochnia. Próbkę wody pobrano w maju 2007 roku z 22 zbiorników. Droga ta biegnie w kierunku wschód-zachód. Próbkę wody pobrano z 11 zbiorników po południowej stronie drogi i z 11 po północnej stronie. Wodę przesączono, zakwaszono kwasem azotowym i oznaczono całkowitą zawartość cynku, miedzi ołowiu oraz niklu metodą ICP-AES.

WYNIKI

Zawartość ołowiu w wodach ze wszystkich badanych zbiorników odparowujących mieściła się w granicach $0,0023-0,021 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (rys. 1).

Stwierdzono znaczne różnice zawartości tego pierwiastka w wodach z poszczególnych zbiorników. Względne odchylenie standardowe wynosiło 69%. Ilości ołowiu w wodach odwadniających drogi nie były wysokie i tylko w 4 przypadkach stwierdzono przekroczenie wartości granicznych dla wód I klasy o bardzo dobrej jakości, a tylko jedną próbkę zaliczono do trzeciej klasy [Dz. U. 32, 2004]. Wiśniowska-Kielian i Niemiec [2004] stwierdzili średnio około trzy razy mniejsze stężenia tego pierwiastka w



Rys. 1. Stężenie ołowiu i miedzi ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) w wodach zbiorników odparowujących (mn – średnia ze wszystkich pomiarów)

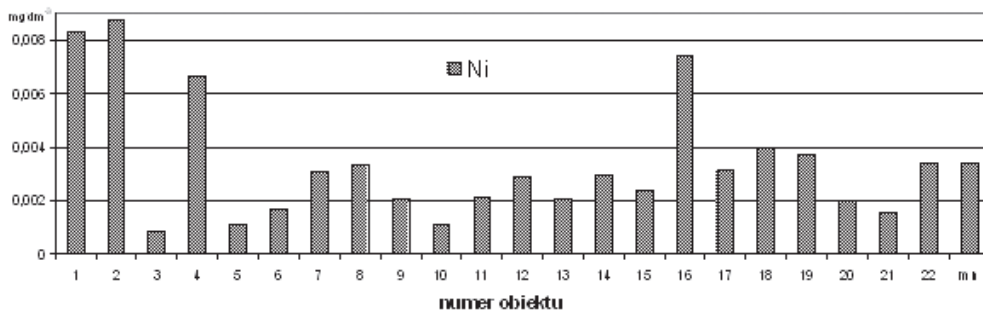
wodach Dunajca i jego dopływów. Zawartość ołowiu w wodach spływów z terenów silnie przekształconych antropogenicznie jest na ogół bardzo wysoka [Göbel i in. 2007]. Autorzy ci stwierdzili, że średnie zawartości ołowiu w wodach odwadniających autostrady w Niemczech sięgały $0,225 \text{ mg Pb}\cdot\text{dm}^{-3}$, natomiast stężenia tego pierwiastka w wodach z parkingów wynosiły $0,170 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Z kolei Gnecco i in. [2005] stwierdzili w odpływach z dróg terenów miejskich Włoch zawartości ołowiu na poziomie $0,006\text{--}0,025 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, czyli zbliżone do uzyskanych w niniejszych badaniach. Barret i in. [1995] podają, że spływy powierzchniowe z terenów osiedlowych w Austin w Teksasie zawierały $0,016 \text{ mg Pb}\cdot\text{dm}^{-3}$, natomiast spływy z dróg tego miasta około 2,5 razy więcej, $0,041 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nordeidet i in. [2004] podają zawartości ołowiu w spływach z autostrad w okolic Oslo dochodzące nawet do $0,7 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Ball i in. [2000] stwierdzili, że największy wpływ na zawartość ołowiu w spływach powierzchniowych ma natężenie ruchu samochodowego, pomimo zaniechania stosowania dodatku ołowiu do paliw.

Zawartość miedzi w badanych wodach mieściła się w zakresie $0,0046\text{--}0,0517 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (rys. 1), a średnia z wszystkich obiektów wynosiła $0,0152 \text{ mg Cu}\cdot\text{dm}^{-3}$. Przebiegna zawartość tego pierwiastka w wodach Tamizy wynosi $0,004 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [Neal i in. 2005], natomiast Wiśniowska-Kielian i Niemiec [2004] stwierdzili zawartości tego pierwiastka w wodach Dunajca w zakresie $0,0001\text{--}0,032 \text{ mg Cu}\cdot\text{dm}^{-3}$. Podobnie jak w przypadku ołowiu, stwierdzono znaczne zróżnicowanie stężeń miedzi w wodach z poszczególnych obiektów; względne odchylenie standardowe wynosiło 74%. Tendencje zmian zawartości tego metalu między badanymi zbiornikami układały się podobnie jak w przypadku ołowiu. Stężenia miedzi w wodach nie było wysokie. Spośród badanych próbek pięć zakwalifikowano do drugiej klasy czystości, a woda tylko z jednego zbiornika została zakwalifikowana do 3 klasy czystości [Dz. U. 32, 2004]. Kayhanian i in. [2007] podają $0,035 \text{ mg Cu}\cdot\text{dm}^{-3}$ jako średnie zawartości miedzi w spływach z dróg Kalifornii, przy czym autorzy ci zwracają uwagę na znaczne, nawet kilkusetkrotne różnice stężeń tego pierwiastka pomiędzy poszczególnymi próbkami. Zawartości miedzi w spływach z autostrad z okolic Oslo wynosiły $0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [Nordeidet i in. 2004], a wartości obserwowane na terenach miejskich oddalonych od autostrad wahały się od $0,035$ do $0,05 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.

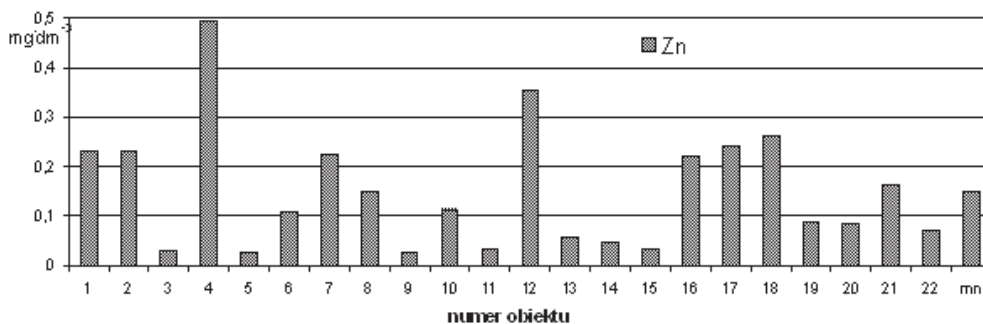
Stężenie niklu w wodach pobranych ze zbiorników odparowujących nie było wysokie i wahało się w granicach $0,85\text{--}8,75 \text{ }\mu\text{g Ni}\cdot\text{dm}^{-3}$ (rys. 2).

Wartość krytyczna dla wód pierwszej klasy czystości wynosi $10 \text{ }\mu\text{g Ni}\cdot\text{dm}^{-3}$, dlatego też wszystkie badane próbki zakwalifikowano do wód najwyższej jakości pod względem zawartości tego metalu [Dz. U. 32, 2004]. Większe stężenie tego pierwiastka stwierdzono w wodach Tamizy [Neal i in. 2005] oraz w zbiornikach zaporowych i rzekach górnego Śląska [Kostecki 2000]. Göbel i in. [2007] podaje zawartość niklu w spływach z autostrad niemieckich sięgające $24 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Ten sam autor podaje zawartości tego pierwiastka w spływach z dróg innych niż autostrady na poziomie $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Kayhanian i in. [2007] obserwował podobne średnie zawartości w spływach z autostrad Kalifornii do uzyskanych w badaniach własnych.

Ilości cynku w badanych wodach mieściły się w przedziale $0,26\text{--}0,492 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (rys. 3), natomiast względne odchylenie standardowe dla wszystkich zbiorników wynosiło 82%.



Rys. 2. Stężenie niklu ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) w wodach zbiorników odparowujących (mn – średnia ze wszystkich pomiarów)



Ryc. 3. Stężenie cynku ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) w wodach zbiorników odparowujących (mn – średnia ze wszystkich pomiarów)

Tylko wody z dwóch zbiorników zawierały więcej cynku niż wynosi dopuszczalna zawartość w wodach pierwszej klasy czystości [Dz. U. 32, 2004]. Kayhanian i in. [2007] podaje zawartości tego pierwiastka w spływach z autostrad Kalifornii na poziomie $0,241 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, natomiast z dróg z terenów niezamieszkałych zaledwie $0,075 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Najwyższe zawartości cynku stwierdza się w spływach z dachów pokrytych blachą ocynkowaną. Gromaire-Mertz i in. [1999] stwierdzali powyżej $30 \text{ mg Zn}\cdot\text{dm}^{-3}$ w spływach z dachów kamienic Paryża. Spływy z dróg we Włoszech zawierały $0,081 \text{ mg Zn}\cdot\text{dm}^{-3}$, natomiast spływy z dachów miały około 5 razy większe stężenie tego metalu [Gnecco i in. 2005]. Wiśniowska-Kielian i Niemiec [2004] podają średnio około 4 razy niższą zawartość cynku w wodach Dunajca i jego dopływów niż w badanych wodach.

Badane wody pobrane ze zbiorników odparowujących nie wykazywały dużych zawartości metali ciężkich i z punktu widzenia uregulowań prawnych można je odprowadzać do zbiorników wód powierzchniowych [Dz. U. 116, 1991]. W rzekach i zbiornikach usytuowanych w rejonach uprzemysłowionych stwierdza się dużo wyższe ich stężenia. Kostecki [2000] podaje prawie pięciokrotnie wyższe stężenia miedzi i cynku oraz ponad dziesięciokrotnie większe zawartości ołowiu w wodach rzeki Kłodnicy na terenie Górnego Śląska.

Stwierdzono większe stężenie wszystkich pierwiastków w zbiornikach usytuowanych po południowej stronie drogi niż w zbiornikach po północnej stronie. Przyczyną takiego rozkładu mogło być niejednakowy rozkład ilości wód odprowadzanych przez odwodnienia oraz większe parowanie wody w tych zbiornikach, co zwiększyło stężenie metali. Stwierdzono znaczne różnice zawartości badanych pierwiastków pomiędzy poszczególnymi zbiornikami. Wu i in. [1998] zwracają uwagę na znaczne zróżnicowanie stężeń substancji zanieczyszczających w spływach z dróg. Duże różnice zawartości metali ciężkich w spływach z terenów antropogenicznie przekształconych wynikają i są determinowane występowaniem opadów, ich częstotliwością i nasileniem. Istotny jest także charakter zlewni, dlatego stężenia w spływach mogą różnić się znacznie pomiędzy podobnymi zlewniami [Förster i Herrmann 1996]. Większość tych pierwiastków pochodzi bowiem z suchej depozycji i w czasie deszczu zostaje zmyte z utwardzonych powierzchni [Irish i in. 1998]. Stężenie metali w spływach z dróg jest uzależnione od zawartości stałych cząstek pyłu zawieszonych w wodzie, co jest silnie związane z natężeniem ruchu samochodowego [Herrmann i in. 1998]. Kazemi [1998] stwierdził, że metale ciężkie mają największe powinowactwo do cząstek pyłu o średnicy poniżej 20 μg , a więc tych cząstek, które w największych ilościach pochodzą z ruchu samochodowego. Kayhanian i in. [2007] zwracają uwagę na zależności ilościowe pomiędzy metalami rozpuszczonymi i znajdującymi się w zawiesinie. Zawartości metali w zawiesinie mogą być nawet kilka tysięcy razy większe niż ich ilości rozpuszczone w wodzie [Kostecki 2000, Graham i Parker 2003]. Metale, których większość znajduje się w formie rozpuszczonej, są bardziej mobilne i dostępne dla organizmów żywych. Największe niebezpieczeństwo stwarza ołów a najmniejsze miedź i nikiel, gdyż pierwiastki te występują głównie w formach niedostępnych. Spośród badanych metali miedź, cynk i ołów zaliczane są do zanieczyszczeń silnie związanych z motoryzacją. Natomiast nikiel w spływach z dróg i autostrad pochodzi głównie z innych źródeł niż mobilne [Ball i in. 2000].

WNIOSKI

1. Zawartość metali ciężkich w wodach pobranych ze zbiorników odparowujących usytuowanych wzdłuż drogi krajowej nr 4 nie jest wysoka i we wszystkich przypadkach nie przekracza dopuszczalnych norm dla wód powierzchniowych.
2. Stwierdzono znaczne różnice zawartości badanych metali pomiędzy poszczególnymi zbiornikami.
3. Stwierdzono wyższe stężenia w wodzie ze zbiorników usytuowanych po południowej stronie drogi.
4. Małe zawartości metali ciężkich w wodzie w zbiornikach odparowujących są przyczyną znacznej ilości zawiesiny organicznej i mineralnej, sorbującej te zanieczyszczenia w zbiornikach.

LITERATURA

1. Göbel P., Dierkes C., Coldewey W.G. 2007. Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of Contaminant Hydrology*, 91, 1-2, 26-42.
2. Gnecco I., Berretta C., Lanza L.G., La Barbera P. 2005. Storm water pollution in the urban environment of Genoa, Italy. *Atmospheric research*, 77, 1-4, 60-73.
3. Barrett M.E., Zuber R.D., Collins E.R., Malina J.F., Jr., Charbeneau R.J., Ward G.H. 1995. A review and evaluation of literature pertaining to the quantity and control of pollution from highway runoff and construction (2nd edition), CRWR, University of Texas Rep. 239.
4. Ball J.E., Wojcik A., Tilley J. 2000. Stormwater Quality from Road Surfaces - Monitoring of the Hume Highway at South Strathfield. University of New South Wales, p. 204.
5. Kayhaniana M., Suverkroppb C., Rubyb A., Tsayc K. 2007. Characterization and prediction of highway runoff constituent event mean concentration. *Journal of Environmental Management*, 82, 2, 279-295.
6. Vaze J., Chiew F.H.S. 2004. Nutrient loads associated with different sediment sizes in urban stormwater and surface pollutants. *Journal of Environmental Engineering* 130, 4, 391-396.
7. Khan S., Lau S.L., Kayhanian M., Stenstrom M.K. 2006. Oil and grease measurement in highway runoff - sampling time and event mean concentrations. *Journal of Environmental Engineering*, 132(3), 415-422.
8. Irish L.B., Barrett M.E., Malina J.F., Charbeneau R.J. 1998. Use of regression models for analyzing highway storm-water loads, *Journal of Environmental Engineering*, 124, 10, 987-993.
9. Nordeidet B., Nordeideb T., Lstebřlc S.O., Hvitved-Jacobsend T. 2005. The water quality of the River Thame in the Thames Basin of south/south-eastern England. *Science of the Total Environment*, 360, 1-3, 254-271.
10. Herrmann R., Daub J., Striebel T., Robien A. 1998. Schadstofffrachten von Dachflächen und Straßen und Beobachtungen zu Quellen und Mobilität von Schadstoffe. [w:] Schlussbericht des BMBF_Verbundprojektes Niederschlag, FKZ: 02WA93214, Band 1: 73-97; München (Oldenbourg-Verlag).
11. Kazemi A. 1989. Schwermetallbelastung von Straßenkehricht auf Straßen mit unterschiedlicher. Kfz-Frequenz, *Forum Städte-Hygiene Hannover*, 40, 2, 153-156.
12. Eriksson E., Bauna A., Scholesb L., Ledina A., Ahlmanc S., Revittb M., Noutsopoulosd C., Mikkelsena P.S. 2007. Selected stormwater priority pollutants - a European perspective, *Science of The Total Environment*, 383, 1-3, 41-51.
13. Gromaire-Mertz M.C., Garnaud S., Gonzalez A., Chebbo G. 1999. Characterization of urban runoff pollution in Paris. *Water Scientific Technology*, 39, 2, 1-8.
14. Kostecki M. 2000. Zawiesina jako element zanieczyszczeń antropogennego ekosystemu wodnego na przykładzie zbiornika zaporowego Dzierżono Duże. *Archiwum Ochrony Środowiska*, 26, 4, 75-94.
15. Wu J.S., Allan C.J., Saunders W.L., Evett J.B. 1998. Characterization and pollutant loading estimation for highway runoff. *Journal of Environmental Engineering*, 124(7), 584-592.
16. Pratt G., Mantle J.D., Schofield P.A. 1989. Urban stormwater reduction and quality improvement through use of permeable pavements. *Water Scientific Technology*, 21 8-9, 769-778.
17. Förster J., Herrmann R. 1996. Eintrag und Transport von organischen Umweltchemikalien über verschiedene Dächer in das Kanalsystem, *Hydrologie bebauter Gebiete, Stoffaustausch aus der Kanalisation; Weinheim (VCH Verlagsgesellschaft)*.

18. Neal C., Neal M., Hill L., Wickham H. 2005. The water quality of the River Thame in the Thames Basin of south/south-eastern England. *Science of The Total Environment*, 360, 1-3, 254-271.
19. Graham A., Parker R.L. 2003. Vertical distribution of heavy metals in Springwood Lake sediments, Richmond, Indiana. *Geological Soc. of Am.*, 35, 6, 144.
20. Dz.U. 116, 1991. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i ziemi. *Dz. U.* nr 116, 1991, poz. 503.
21. Dz.U. 32, 2004. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. *Dz.U.* 32, 2004, poz. 284.
22. Wiśniowska-Kielian B., Niemiec M. 2004. Preliminary estimate of trace elements in waters of the Dunajec River. Heavy metal contents. *Ecol. Chem. Eng.*, 11, 8, 823-831.

HEAVY METAL POLLUTION OF WATERS FLOWING DOWN FROM ROADS TAKEN FROM EVAPORATING TANKS

Summary

Rain-fall waters flowing down from roads are accumulate in evaporating tanks. The goal of the paper was to estimate the water quality from this type of tanks situated along No 4 land-road from Cracow to Bochnia. Water samples from the both sides of road were taken. There considerable differences of heavy metals contents in tested samples were confirmed.

Keywords: runoff, heavy metals, evaporating tanks, self-purification, water quality.