

**Lidia DĄBEK**  
**Ewa OZIMINA**  
Politechnika Świętokrzyska  
**Aleksandra SAŁATA**  
studentka studiów doktoranckich

## **CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA OSADÓW POCHODZĄCYCH Z MIEJSKIEJ KANALIZACJI DESZCZOWEJ**

W pracy podjęto badania fizykochemiczne osadów pochodzących z miejskiej kanalizacji deszczowej w celu określenia ich rzeczywistego zagrożenia dla środowiska. Do badań wytypowano zlewnię o powierzchni 85 ha zlokalizowaną w centrum miasta z udziałem głównych arterii komunikacyjnych. Badania obejmowały analizę granulometryczną oraz określenie zawartości metali ciężkich, takich jak cynk, ołów, kadm i miedź, substancji ropopochodnych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Wyniki badań wykazały obecność metali ciężkich na poziomie: dla cynku – 0,05 mg/kg, dla kadmu – 0,01 mg/kg, dla ołowiu – 0,36 mg/kg, dla miedzi – 7,52 mg/kg. Stężenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych kształtowało się w granicach od 8,08 mg/kg do 13,71 mg/kg. Praktycznie nie stwierdzono obecności substancji ropopochodnych. W pracy przedstawiono również wyniki badań zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadzie w zależności od frakcji.

### **1. Wprowadzenie**

Jednym z nieodzownych elementów właściwego funkcjonowania miasta jest sprawny system miejskiej kanalizacji deszczowej, odpowiedzialny za prawidłowy odbiór i oczyszczanie ścieków deszczowych, nazywanych też wodami opadowymi. Opady atmosferyczne zanieczyszczone są aerozolami i różnymi substancjami gazowymi (organicznymi i nieorganicznymi) pochodzenia naturalnego oraz antropogenicznego, obecnymi w przyziemnej warstwie atmosfery. Niemniej jednak najwięcej zanieczyszczeń dostaje się do systemu podczas spływu wód z powierzchni skanalizowanego terenu. Na zanieczyszczenia te składają się osiadłe z powietrza aerozole, produkty ścierania nawierzchni ulic, piaski oraz szczątki roślinne. Ilość zanieczyszczeń, jaka znajduje się w ściekach deszczowych, zależy więc od zanieczyszczenia atmosfery w obrębie kanalizowanego

terenu, rodzaju nawierzchni ulic, chodników, intensywności ruchu kołowego, sposobu czyszczenia ulic, sposobu walki z gołoledzią, długości okresu, jaki minął od poprzednich opadów [4].

Analizując zagadnienia dotyczące ścieków deszczowych i dostępną na ten temat literaturę, należy zauważyć, że głównym przedmiotem zainteresowania są wody opadowe i ich oczyszczanie, natomiast mniej uwagi poświęca się problematyce jakości i ilości osadów gromadzonych w systemie kanalizacji. Nieliczne prace dotyczące osadów [2, 8], obejmujące ocenę odczynu, barwy, zapachu, uwodnienia, zawartości substancji organicznych i mineralnych oraz analizę granulometryczną, wskazują na istnienie korelacji pomiędzy stężeniem zanieczyszczeń i ilością zawiesiny w wodach opadowych a jakością osadów. Dotyczy to przede wszystkim substancji ropopochodnych i metali ciężkich. Wraz z zawiesiną sedymentującą w obiektach sieci kanalizacji deszczowej do osadów trafiają zaadsorbowane na niej zanieczyszczenia, co wskazuje na to, że jakość osadów jest ściśle powiązana z jakością dopływających ścieków, a w konsekwencji z charakterem i sposobem zagospodarowania wybranych do badań zlewni.

Jak wykazały badania, bardzo trudne jest określenie składu ścieków deszczowych za pomocą prognoz, a tym samym przewidywanie jakości powstających osadów. Niezbędny jest zatem cyklicznie prowadzony monitoring zanieczyszczeń obecnych w ściekach deszczowych i osadach, mogących stanowić zagrożenie dla środowiska. Jest to niezwykle ważne, gdyż brak jest norm i regulacji prawnych dotyczących oceny jakości osadów z kanalizacji deszczowych. Z tego też względu do oceny stopnia zanieczyszczenia osadów z kanalizacji deszczowej niekiedy wykorzystuje się akty prawne, takie jak: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony, Dz.U. z 2002 r. Nr 55, poz. 498 [6] oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, Dz.U. z 2002 r. Nr 165, poz. 1359 [7].

Przedstawione w pracy wyniki są początkiem cyklicznych badań osadów pochodzących z miejskiej kanalizacji deszczowej Kielc. Różnorodność terenu miasta Kielce oraz zróżnicowanie zlewni pod kątem położenia i zabudowy stwarza duże możliwości badawcze. Do badań wytypowano zlewnię o ogólnej powierzchni 85,0 ha. Zlewnia ta obejmuje: tereny (zabudowane głównie w ostatnim półwieczu) o zabudowie usługowej, oświatowej, opieki zdrowotnej, wielorodzinnej (osiedla o zabudowie niskiej) oraz główne arterie komunikacyjne. Szacowana ilość nagromadzonych osadów wynosi 58 ton rocznie.

Celem niniejszej pracy była ocena jakości osadów i określenie współzależności między stopniem ich zanieczyszczenia a charakterem zlewni wytypowanej do badań. Przeprowadzono szczegółową analizę granulometryczną z wykorzystaniem technik sitowych i sedymentacyjnych, a następnie określono zawartość wybranych metali ciężkich, takich jak: cynk, miedź, kadm i ołów, substancji ropopochodnych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

w poszczególnych frakcjach. Zwrócono przy tym uwagę na istotny aspekt charakteru sorpcyjnego najdrobniejszych frakcji osadu.

## 2. Metodyka badań

Osad został pobrany z dna komory osadnika za pomocą próbnika. Osadnik zlokalizowany jest w podziemnej części zlewni w jednym ciągu technologicznym z separatorem substancji ropopochodnych. Materiał do badań pobrano z całego przekroju  $d = 1,5$  m komory osadniczej tak, aby w sposób reprezentatywny oddawał charakter odłożonego osadu. Oznacza to, że pobrano próbki osadów o masie 1 kg z trzech różnych punktów dna komory, a wyniki uśredniono arytmetycznie. Próby pobierano w okresie roztopowym. Kolejne próby będą uzależnione od warunków atmosferycznych oraz ich prognoz.

### Badanie wybranych właściwości fizycznych osadów pochodzących z miejskiej kanalizacji deszczowej

1. **Odczyn** – oznaczono według PN-EN 12176:2004: Oznaczanie wartości pH. Charakterystyka osadów ściekowych [5].
2. **Barwa, zapach i konsystencja** – barwa i zapach osadu zostały zbadane organoleptycznie. Badanie określania konsystencji osadów polegało na częściowym wysuszeniu próbek, a następnie ponownym ich uwodnieniu.
3. **Uwodnienie** – umieszczone w parownicach porcelanowych próbki osadu ogrzewano na łaźni wodnej pod wyciągiem, aż do momentu wyraźnej cementacji osadów i delikatnego spękania ich struktury. Następnie osad suszono w suszarce w temperaturze  $T = 378,15$  K do stałej masy. Uwodnienie obliczono z różnicy mas próbki oraz z pozostałości po całkowitym wysuszeniu.
4. **Analiza granulometryczna** – analizę granulometryczną osadu wykonano metodą kombinacji analizy sitowej i areometrycznej, według metodyki zawartej w pracy E. Myślińskiej [3]. Analiza areometryczna została wykonana za pomocą zestawu do analizy areometrycznej firmy Eijkelkamp.

### Badanie wybranych właściwości chemicznych osadów pochodzących z miejskiej kanalizacji deszczowej

1. **Zawartość substancji mineralnych i organicznych** – określono poprzez spalenie odważonej naważki osadu, wysuszonego uprzednio do stałej masy, w temperaturze  $550^{\circ}\text{C}$ . Pozostałość po spaleniu zważono i określono jako substancje mineralne, natomiast ilość substancji organicznych wyznaczono z różnicy mas naważki oraz określonej uprzednio ilości substancji mineralnych.
2. **Oznaczanie zawartości wybranych metali ciężkich** – próbkę osadu o masie 0,5 g s.m. mineralizowano w środowisku stężonego kwasu azotowego (V)

w mineralizatorze mikrofalowym UniClever o częstotliwości 2450 MHz. Tak przygotowaną próbkę poddano analizie elektrochemicznej na zawartość wybranych metali ciężkich za pomocą analizatora  $\mu$ AutoLab.

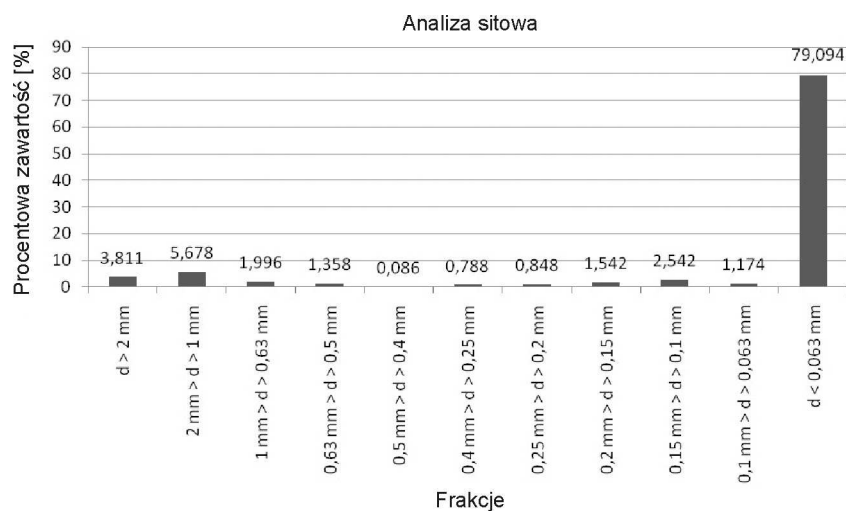
3. **Oznaczanie substancji ropopochodnych** – substancje ropopochodne oznaczano metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem aparatu GC-FEED marki INCO 505 M o warunkach temperatury dla dozownika  $T = 573,15$  K. Substancje ropopochodne ekstrahowano z osadu uwodnionego pentanem w myjce ultradźwiękowej o częstotliwości 35 kHz ze stabilizacją temperatury. Następnie ekstrakt zdekantowano do fiolek zawierających siarczan (VI) sodu w celu osuszenia próbki. W tak przygotowanym ekstrakcie oznaczono zawartość substancji ropopochodnych.
4. **Oznaczanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych** – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oznaczano metodą chromatografii cieczowej za pomocą aparatu Merck HPLC-UV, z kolumną L-7360 fazą nośną acetonitryl-woda, detektorem UV-VIS L-7420 o długości fali 254 nm. Węglowodory ekstrahowano mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu w płuczce ultradźwiękowej o częstotliwości 35 kHz ze stabilizacją temperatury. Ekstrakty oczyszczono metodą SPE na kolumnkach wypełnionych żelem krzemionkowym. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość zadano acetonitrylem. W tak przygotowanych próbkach wykonano oznaczenia na obecność WWA.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

Badany osad pochodzący ze zurbanizowanej zlewni miejskiej kanalizacji deszczowej Kielc charakteryzował się odczynem zasadowym o średniej wartości  $\text{pH} = 8,02$ . Barwa osadu została określona jako czarna, smolista. Zapach według skali zapachów był dość mocno wyczuwalny, specyficzny benzynowy, co wskazuje na związek z charakterem zlewni, która usytuowana jest na terenie o dużym natężeniu ruchu kołowego. Osad posiadał luźną konsystencję ze zdolnością do cementacji i kruszenia się, co wskazuje na zdolność sorpcji wody i niespoistość materiału badawczego.

Przedstawione na rys. 1. wyniki szczegółowej analizy sitowej wskazują na przewagę frakcji pyłowej o średnicy ziaren poniżej 0,063 mm, która stanowi aż 80% badanego osadu. Frakcja o średnicach ziarn powyżej 2 mm, określona jako frakcja żwirowa, stanowi niecałe 4% badanego osadu i w przeważającej części składa się z szczątków organicznych (liście, owady). Frakcję o średnicy  $2 \text{ mm} > d > 0,063 \text{ mm}$  stanowi frakcja piaskowa, której udział w osadzie został określony na poziomie 17%. Uzupełnieniem analizy sitowej była analiza areometryczna, według której określono rozkład granulometryczny najdrobniejszej

frakcji. Wyniki analizy wykazały brak ziarn o średnicy poniżej 0,002 mm, a więc najdrobniejszą frakcję analizowanego osadu należy zakwalifikować w całości jako frakcję pyłową.



Rys. 1. Szczegółowa analiza sitowa badanego osadu

Badany osad poddano analizie na zawartość substancji mineralnych oraz substancji organicznych. Stwierdzono, że udział substancji mineralnych stanowi 80,46% badanego osadu, natomiast udział substancji organicznych 19,54%. Wyniki te wskazują na stosunkowo duży udział frakcji organicznej w porównaniu z przytaczanymi w literaturze danymi dotyczącymi osadów dennych, w których zawartość tej frakcji określana jest na poziomie 15% [1]. Przedstawione w tab. 1. wyniki procentowej zawartości substancji mineralnych i organicznych w badanym osadzie w zależności od frakcji wskazują również na silną korelację między zawartością wymienionych substancji a uziarnieniem osadów. Im drobniejsza jest frakcja, tym większa jest zawartość substancji mineralnych – sięgająca dla frakcji pyłowej prawie 90% zawartości.

Skład osadów, w tym obecność materii organicznej, ma istotny wpływ na ich zdolności sorpcyjne. Zdolności te, jak i oddziaływanie zanieczyszczeń obecnych w wodach opadowych z zawiesiną z ziarn, piasku, żwiru, szczątków roślinnych i innych sedymentujących składników fazy stałej tworzącej osad, są możliwe dzięki budowie krystalicznej, obecności aktywnych grup funkcyjnych – występujących głównie w strukturze amorficznej, i bogactwu fazy skondensowanej, gdzie dominują geosorbenty węglowe, m.in. sadza i kerogen (faza raczej o charakterze niepolarnym i aromatycznym, o dużej powierzchni właściwej i strukturze porowatej). Stwierdzona w badanym osadzie duża zawartość frakcji

pyłowej oraz duży udział materii organicznej sugerują bardzo dobre zdolności sorpcyjne względem zanieczyszczeń organicznych, w tym WWA.

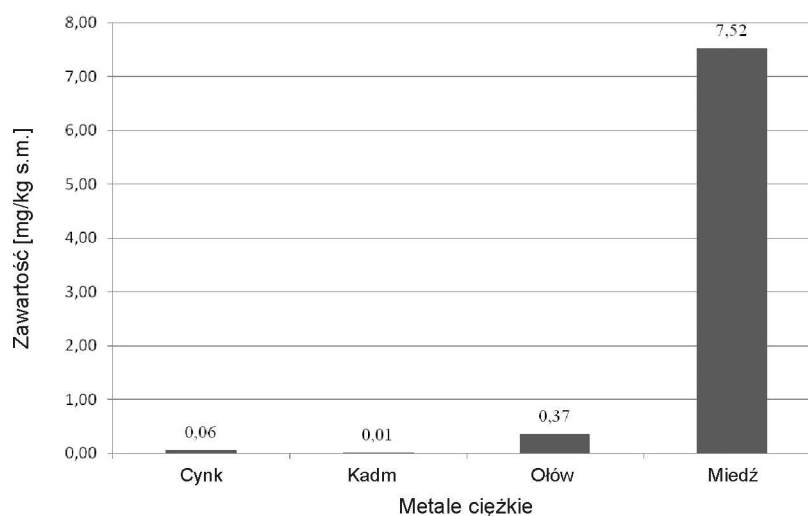
Tabela 1. Zawartość substancji mineralnych i organicznych w badanym osadzie w zależności od frakcji

Frakcje [mm]	Część mineralna [%]	Część organiczna [%]
$d > 2$	5,07	94,93
$2 > d > 1$	2,2	97,8
$1 > d > 0,63$	50,22	49,78
$0,63 > d > 0,5$	59,51	40,49
$0,4 > d > 0,25$	81,59	18,41
$0,25 > d > 0,2$	87,61	12,39
$0,2 > d > 0,15$	90,92	9,08
$0,15 > d > 0,1$	89,41	10,59
$0,1 > d > 0,063$	89,94	10,06
$d < 0,063$	88,44	11,56

Przedstawione na rys. 2. wyniki wskazują na stosunkowo niską zawartość wybranych metali ciężkich, takich jak cynk, kadm, ołów i miedź, w badanym osadzie. Najwyższe stężenie zanotowano dla ołowiu i miedzi odpowiednio na poziomie 0,37 mg/kg i 7,52 mg/kg. Stężenia tych metali w badanym osadzie są znacznie niższe od wartości dopuszczalnych dla urobku pochodzącego z dna akwenów wynoszących 200 mg/kg s.m. dla ołowiu i 150 mg/kg s.m. dla miedzi [6]. Stężenia tych metali są również niższe od dopuszczalnych standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi pochodzących z terenów przemysłowych określonych na poziomie tych metali od 200 do 1000 mg/kg s.m. Oznacza to, że metale obecne w osadzie nie stanowią zagrożenia dla środowiska. Ze względu na zasadowy odczyn badanego osadu można przypuszczać, że metale te (pomimo braku ich analizy specjacyjnej), występują w formie trudno rozpuszczalnych tlenków i wodorotlenków.

W kolejnym etapie badań oceniono zawartość substancji organicznych w badanym osadzie na podstawie stężenia substancji ropopochodnych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Analiza osadów pochodzących z wybranej zlewni kanalizacji deszczowej wykazała, że – pomimo jej położenia na terenie głównych traktów komunikacyjnych – zawartość substancji ropopochodnych była znikoma na granicy wykrywalności. Stwierdzono natomiast obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Zawartość WWA została oznaczona zarówno w osadzie jako całości materiału badawczego, jak i w poszczególnych jego frakcjach. Sumaryczna średnia zawartość kształtowała się na poziomie 9,67 mg/kg s.m. Stężenie WWA w badanym osadzie nie przekraczało dopuszczalnych zawartości tych substancji, zarówno dla urobku pochodzącego z dna akwenów, jak i dla ziem terenów przemysłowych,

które zgodnie z obowiązującym stanem prawnym [6, 7] kształtuje się na poziomie 20-250 mg/kg s.m. Stężenie to nie przekraczało też dopuszczalnych wartości dla stężenia tych substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony oraz standardów jakości gleby i ziemi, które szacują dopuszczalny zakres dla WWA 20-250 mg/kg s.m. Analiza zawartości WWA w poszczególnych frakcjach granulometrycznych badanego osadu (tab. 2.) wykazała, że zdecydowanie najwięcej (bo prawie 80%) tych substancji jest zaadsorbowane na frakcji najdrobniejszej o największej zdolności sorpcyjnej. Oznacza to, że im większy jest udział frakcji pyłowej w osadzie gromadzonym w kanalizacji deszczowej, tym skuteczniejsze jest usuwanie drogą sorpcji zanieczyszczeń organicznych z wód opadowych, a tym samym ich oczyszczanie.



Rys. 2. Zawartość wybranych metali ciężkich w badanym osadzie

Tabela 2. Zawartość WWA w badanym osadzie pod kątem frakcji

Frakcje [mm]	Zawartość WWA [mg/kg osadu]	Zawartość WWA we frakcjach [%]
1,0-0,63	0,046	1,57
0,63-0,5	0,078	2,67
0,4-0,25	0,059	2,02
0,25-0,2	0,053	1,81
0,2-0,15	0,082	2,81
0,15-0,1	0,125	4,28
0,1-0,063	0,044	1,5
<i>d</i> < 0,063	2,4282	83,34

#### 4. Wnioski

Badany osad charakteryzował się odczynem zasadowym, barwą czarną i smolistą oraz zapachem mocno wyczuwalnym, specyficznym benzynowym. Osad posiadał luźną konsystencję ze zdolnością do cementacji i kruszenia się, o dużym uwodnieniu.

Analiza granulometryczna wskazała na dużą przewagę frakcji pyłowej sięgającej 80% osadu, natomiast analiza pod kątem zawartości substancji mineralnych i organicznych – na duży udział części organicznych, świadczących o bardzo dobrych zdolnościach sorpcyjnych, pomimo przeważającego udziału substancji mineralnych.

Badania zanieczyszczeń potwierdziły obecność metali ciężkich, takich jak kadm, cynk, ołów, i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz znikomą zawartość substancji ropopochodnych. Obecność zanieczyszczeń w badanym osadzie nie stanowi zagrożenia dla środowiska, ponieważ ich stężenia mieszczą się w dopuszczalnych zakresach stężeń według rozporządzeń prawnych wykorzystywanych dla osadów deszczowych. Niemniej jednak, ze względu na ilość osadów gromadzonych w systemie kanalizacji deszczowej, powinien być prowadzony cykliczny monitoring zanieczyszczeń prowadzący do określenia odpowiedniego sposobu zagospodarowania i utylizacji tych osadów.

#### Literatura

1. Gdaniec-Pietryka M.: Specjacja fizyczna i mobilność analitów z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i polichlorowanych bifenyli na granicy faz osad denny–woda, Katedra Chemii Analitycznej Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2008 (praca niepublikowana).
2. Królikowski A., Garbarczyk K., Gwoździej-Mazur J., Butarewicz A.: Osady powstające w obiektach systemu kanalizacji deszczowej, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, vol. 35, 2005.
3. Myślińska E.: Laboratoryjne badania gruntów, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 1998.
4. Operat wodnoprawny na odprowadzanie wód opadowych lub roztopowych po oczyszczalni zlokalizowanej przy ulicy Aleje IX Wieków Kielc na kolektorze Si 9.
5. PN-EN 12176:2004: Oznaczanie wartości pH. Charakterystyka osadów ściekowych.
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony, Dz.U. z 2002 r. Nr 55, poz. 498.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, Dz.U. z 2002 r. Nr 165, poz. 1359.



8. Wolska L.: Wynik analizy a jakość informacji środowiskowej. Opracowanie monograficzne z uwzględnieniem prac własnych, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, nr 608, Chemia LVII, Gdańsk 2008.

*Udział w konferencji studentki studiów doktoranckich sfinansowano ze środków projektu „Program rozwojowy potencjału dydaktycznego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach: Kształcenie na miarę sukcesu”, umowa UDA-POKL.04.01.01-00-175//08-00, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach PO KL, Priorytet IV, Działanie 4.1, Poddziałanie 4.1.1.*

## **PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SEDIMENTS FROM THE URBAN DRAINAGE**

### **A b s t r a c t**

This is an investigation of the physical and chemical properties of sediments from the urban drainage to determine the actual threat they pose to the environment. The catchment area of 85 ha is located in the center of the city with the main thoroughfares. The study included: granulometric analysis, content of heavy metals such as zinc, lead, cadmium and copper, petrochemical substances and polycyclic aromatic hydrocarbons. The results demonstrated presence of heavy metals on the level: 0,05 mg/kg for zinc, 0,01 mg/kg for cadmium, 0,36 mg/kg for lead, 7,52 mg/kg for copper. The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons stood in the range of 8,08 mg / kg to 13,71 mg / kg, while practically no presence of petrochemical substances. Article presents also the results of studies of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment depending on the fac-tions.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*