



Badania rozmieszczenia metali ciężkich w osadach dennych zbiorników retencyjnych na terenie zlewni zurbanizowanej

*Ewa Wojciechowska, Aneta Rackiewicz, Nicole Nawrot,
Karolina Matej-Łukowicz, Hanna Obarska-Pempkowiak
Politechnika Gdańska*

1. Wstęp

Dopływ zanieczyszczeń ze zlewni zurbanizowanych prowadzi do degradacji wód powierzchniowych na terenie miast. Zagrożenie dla jakości cieków, zbiorników retencyjnych oraz gromadzących się w nich osadów stanowią ścieki deszczowe oraz bezpośredni spływ powierzchniowy z terenu zlewni. Źródłem zanieczyszczeń ścieków deszczowych na terenie zlewni zurbanizowanej jest przede wszystkim motoryzacja, pyły atmosferyczne, produkty spalania paliw oraz w mniejszym stopniu nawozy i środki ochrony roślin na terenach zielonych (Królikowski i in. 2005, Rosik-Dulewska i in. 2008). Zanieczyszczenia transportowane są wraz ze ściekami deszczowymi do odbiorników, którymi są przeważnie potoki i rzeki na terenie miast. W wielu miastach, m.in. w Gdańsku, są jednocześnie odbiornikami wylotów kanalizacji deszczowej a zarazem stanowiąc w praktyce otwarte kolektory kanalizacji deszczowej, które na części odcinków przechodzą w kolektory kryte (Suligowski 2017). Zanieczyszczenia obecne w ściekach deszczowych oraz w spływach powierzchniowych kumulują się w osadach gromadzących się w obiektach kanalizacji deszczowej (wpusty deszczowe, separatory, osadniki) oraz w zbiornikach retencyjnych zlokalizowanych na odbiornikach. Sedymentująca w tych obiektach zawiesina stanowi nie tylko najważniejsze pod względem ilościowym zanieczyszczenie ścieków opadowych, ale dodatkowo jest nośni-

kiem innych zanieczyszczeń, m.in. metali ciężkich, które adsorbują się na powierzchni cząstek zawiesiny (Gajewska i in. 2013, Obarska-Pempkowiak i in. 2015, Ociepa i in. 2015). Źródłem metali ciężkich, np. cynku jest przede wszystkim ruch uliczny: produkty ścierania nawierzchni ulic, tarcz hamulcowych i opon, ale także dachy lub rynny posiadające metalowe elementy (ocynkowane lub z blachy miedzianej) (Polkowska i Namieśnik 2008, Tobiszewski i in. 2010, Charters i in. 2016). Istotnym źródłem metali jest również depozycja atmosferyczna (Murphy i in. 2015). W dotychczasowych badaniach (Królikowski i in. 2005) osadów pochodzących z obiektów kanalizacji deszczowej stwierdzono wyraźną zależność zawartości metali ciężkich od położenia obiektów. Osady z wpustów deszczowych zlokalizowanych w ulicach o dużym natężeniu ruchu charakteryzowały się wyraźnie wyższymi stężeniami metali niż osady z wpustów znajdujących się na ścieżce rowerowej. W bezpośrednim sąsiedztwie pasa drogowego (20-40 m) stwierdza się wysokie stężenia metali ciężkich (kadmu, miedzi, ołowiu, cynku oraz niklu) w glebach i roślinach, które maleje ze wzrostem odległości (Gawroński 2002). Oceny zawartości metali ciężkich w wodach zbiorników retencyjnych na terenie miast prowadzono m.in. w Poznaniu (Sojka i in. 2013) oraz w Kielcach (Bąk i in. 2012), wykazując obecność przede wszystkim cynku, ołowiu, miedzi i niklu. Metale ciężkie są toksyczne dla organizmów żywych, mają działanie kancerogenne i mutagenne oraz charakteryzują się zdolnością do kumulacji w łańcuchach troficznych (Ergönül i Altındağ 2014). Z tego powodu ocena zawartości metali ciężkich w osadach ze zbiorników retencyjnych na terenie zurbanizowanym jest istotna ze względu na konieczność właściwego zagospodarowania usuwanych okresowo osadów. W Polsce nie ma obecnie regulacji prawnych dotyczących jakości osadów pochodzących z kanalizacji deszczowej ani ze zbiorników retencyjnych oraz wytycznych ich oczyszczania i bezpiecznego zagospodarowania. Pomocne w ocenie jakości osadów z kanalizacji deszczowej mogą być kryteria geochemiczne opracowane przez Państwowy Instytut Geologiczny PIB (Bojakowska i Sokołowska 1998) oraz klasyfikacja niemiecka LAWA (Lander-Arbeitsgemeinschaft Wasser 1998).

Celem badań była wstępna ocena zawartości metali ciężkich: cynku, miedzi, ołowiu i kadmu w osadach dennych pochodzących z pięciu zbiorników retencyjnych zlokalizowanych na Potoku Oliwskim, będącym jednym z większych cieków na terenie Gdańska. Metale wytypo-



wano do badań na podstawie doniesień literaturowych, wskazujących na najczęstsze występowanie tych pierwiastków w spływach powierzchniowych z terenów zurbanizowanych (Królikowski i in. 2005, Göbel i in. 2007, Wei i in. 2010).

2. Metodyka badań

2.1. Charakterystyka Potoku Oliwskiego

Badania prowadzono na pięciu zbiornikach retencyjnych zlokalizowanych na Potoku Oliwskim w Gdańsku. Potok Oliwski ma długość około 10 km i jest drugim pod względem długości ciekami na terenie Gdańska. Jego źródło znajduje się w Złotej Karczmi, w pobliżu obwodnicy Trójmiasta (drogi S6), a powierzchnia zlewni całkowitej wynosi około 3050 ha. Potok posiada pięć dopływów, a jego ujście do Zatoki Gdańskiej znajduje się na plaży w dzielnicy Jelitkowo. Zlewnia Potoku ma charakter zróżnicowany: w górnym biegu są to głównie tereny leśne i rekreacyjne, zaś w biegu środkowym i dolnym koryto Potoku biegnie przez tereny o gęstej zabudowie mieszkaniowej, w pobliżu ruchliwych arterii komunikacyjnych (rys. 1). Również w swym górnym biegu Potok oraz jego dopływy narażone są na zanieczyszczenia pochodzące z ciągów komunikacyjnych (droga S6, ulica Spacerowa), a dodatkowo zlokalizowane są tu stawy rybne. Na całej swojej długości Potok pełni również funkcję odbiornika dla kanalizacji deszczowej. Na Potoku Oliwskim zlokalizowanych jest trzynaście zbiorników retencyjnych, o łącznej pojemności 70 000 m³ i łącznej powierzchni około 13,5 ha, które oprócz ochrony przeciwpowodziowej pełnią funkcję rekreacyjną.

2.2. Pobieranie próbek wody i osadów

Próbki osadów pobierano w okresie kwiecień-czerwiec 2016 roku z pięciu zbiorników zlokalizowanych na Potoku Oliwskim (3 serie badawcze). Położenie zbiorników przedstawiono na rysunku 1, natomiast w tabeli 1 podano krótką ich charakterystykę.

Próbki osadów dennych pobierano w dwóch punktach każdego ze zbiorników, zlokalizowanych w rejonie dopływu (punkt A) i odpływu ze zbiorników (punkt B). Wierzchnią warstwę osadów dennych o miąższości ok. 20-25 cm pobierano z dna za pomocą narzędzi z tworzyw sztucznych, a następnie umieszczono w plastikowych pojemnikach (pojemność



120 ml). Próbkę wody powierzchniowej pobierane były w dwóch punktach każdego zbiornika, zlokalizowanych w odległości około 1,5 m od brzegu, w pobliżu dopływu (punkt C) oraz odpływu ze zbiornika (punkt D). Próbkę wody pobierano z głębokości ok. 30-50 cm poniżej zwierciadła wody do szklanych naczyń o pojemności 1 dm³. Próbkę wody oraz osadów dennych dostarczono w warunkach chłodniczych w czasie nie dłuższym niż 4 godziny do laboratorium w celu wykonania analizy chemicznej. Współrzędne punktów pobierania próbek wody i osadów dennych przedstawione zostały w tabeli 2.



Rys. 1. Lokalizacja badanych zbiorników retencyjnych na Potoku Oliwskim
Fig. 1. Location of analyzed retention tanks on Oliwski Stream

Tabela 1. Charakterystyka badanych zbiorników retencyjnych na Potoku Oliwskim

Table 1. Characteristics of analyzed retention tanks on Oliwski Stream

| Nazwa zbiornika retencyjnego | Położenie | Powierzchnia | Pojemność retencyjna |
|------------------------------|-----------|--------------|----------------------|
| | [km] | [ha] | [m ³] |
| Nr 2 „Orłowska” | 0+920 | 0,58 | 2 900 |
| Nr 3 „Chłopska” | 1+411 | 1,20 | 6 000 |
| Nr 4 „Subisława” | 2+143 | 3,10 | 15 500 |
| Nr 5 „Grunwaldzka” | 2+819 | 1,69 | 8 450 |
| Nr 8 „Spacerowa” | 4+010 | 1,08 | 5 040 |



Tabela 2. Współrzędne punktów pobierania próbek wody i osadów dennych ze zbiorników retencyjnych na Potoku Oliwskim

Table 2. Coordinates of water sampling points and bottom sediments of analyzed retention tanks on Oliwski Stream

| Nazwa zbiornika retencyjnego | Współrzędne punktów pobierania próbek wody i osadów dennych ze zbiorników retencyjnych | | | |
|------------------------------|--|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | A: | B: | C | D |
| Nr 2 „Orłowska” | 54°25'15.5"N 18°35'17.7" E | 54°25'15.1"N 18°35'22.6"E | 54°25'14.7"N 18°35'17.5"E | 54°25'15.2"N 18°35'22.9"E |
| Nr 3 „Chłopska” | 54°25'05.4"N, 18°35'05.9"E | 54°25'03.6"N 18°35'05.9"E | 54°25'05.2"N 18°35'05.8"E | 54°25'03.1"N 18°35'00.4"E |
| Nr 4 „Subisława” | 54°24'55.7"N, 18°34'24.7"E | 54°24'56.0"N 18°34'29.3"E | 54°24'55.7"N 18°34'25.1"E | 54°24'58.8"N 18°34'34.0"E |
| Nr 5 „Grunwaldzka” | 54°24'44.8"N 18°34'01.6"E | 54°24'45.2"N 18°34'03.8"E | 54°24'44.8"N 18°34'01.7"E | 54°24'31.8"N 18°33'06.8"E |
| Nr 8 „Spacerowa” | 54°24'33.5"N 18°33'15.9"E | 54°24'32.9"N, 18°33'06.9"E | 54°24'33.5"N 18°33'15.9"E | 54°24'32.9"N 18°33'06.9"E |

2.3. Metodyka oznaczeń

W pobranych próbkach wody powierzchniowej i osadów dennych ze zbiorników retencyjnych oznaczono stężenia metali: Zn, Cu, Pb oraz Cd. Próbkę wody sączone przez sączone przez sączone szklany GF/C wyprażony w temp. 450°C. Uzyskany przesącz poddawano mineralizacji i roztworzeniu. Próbkę osadów przeniesiono do szalek Petriego, liofilizowano, a następnie poddawano mineralizacji materii organicznej na mokro i roztworzeniu. Naważkę 0,5 g próbki wysuszonego osadu umieszczano w bombach teflonowych. Następnie dodawano 2cm³ kwasu nadchlorowego oraz wygrzewano przez 4 godziny w temperaturze 130°C. Kolejno dodawano – dwuetapowo w odstępie co 2 godziny – po 3 cm³ kwasu fluorowodorowego (łącznie 6 cm³) i ponownie wygrzewano w temperaturze 110°C. Bomby teflonowe ostudzone, odkręcono i umieszczono w płaszczach metalowych na noc na maszynie grzewczej. Drugiego dnia po odparowaniu kwasu fluorowodorowego próbki przeniesiono ilościowo do parownic kwarcowych za pomocą 6M kwasu solnego. Odparowano do białych dymów, dalej pod przykryciem ogrzewano do momentu zżółknięcia. Szkiełka zegarkowe opłukano kwasem solnym i próbki odparowano bez przykrycia. Zmineralizowane próbki rozpuszczono w 10 cm³ 0,1M kwasu azotowego. Przy każdej serii



próbek poddawanych mineralizacji uwzględniano jedną próbę ślepą, która pozwalała na wykrycie ewentualnych zanieczyszczeń wprowadzonych na etapie przetwarzania próbek. Dodatkowo do analiz wykonano rozcieńczenia dziesięcio-, stu- i tysiąckrotne próbek bazowych. Naczynia stosowane podczas kolejnych etapów przygotowania próbek uprzednio trawiono w czystym spektralnie kwasie azotowym, płukano trzykrotnie w wodzie destylowanej oraz redestylowanej.

Oznaczenia metali w tak przygotowanych roztworach wykonano techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) z korekcją tła przy pomocy lampy deuterowej (Zn, Cu, Pb) oraz metodą spektrometrii mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (Cd). W technice ASS atomizację próbki przeprowadzono z wykorzystaniem atomizera płomieniowego z wykorzystaniem mieszaniny gazów acetylen- powietrze. Każdorazowo przed wykonaniem analizy danego pierwiastka sporządzano krzywą wzorcową. Kontrolę uzyskiwanych wyników przeprowadzono poprzez zastosowanie certyfikowanych wzorców o odpowiednich stężeniach badanych metali ciężkich. Granica oznaczalności dla Zn oraz Cu przy zastosowaniu techniki ASA wynosi 0,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a dla Pb 0,15 $\mu\text{g}/\text{kg}$. W przypadku Cd limit detekcji ASA wynosi 0,02 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Zadeklarowano trzykrotne powtórzenia we wprowadzaniu próbek do urządzenia. Kontrolowano precyzję pomiaru w zakresie maksymalnym do 5%. Analizę zawartości Cd w próbkach osadów, ze względu na niskie zawartości tego pierwiastka, przeprowadzono przy pomocy bardziej czułej metody - ICP-MS. Spektrometr ICP-MS wykorzystany do analizy próbek zaopatrzony jest w standardowy kwarcowy palnik ICP, nebulizer, stożki niklowe, a próbki i wzorce podawane są za pomocą pompy perystaltycznej. Spektrometr poddawany jest codziennej optymalizacji, z zastosowaniem roztworu 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ (Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ba, Ce, Pb, U) w 1% HNO_3 . System wprowadzający składa się z rozpylacza i komory mgielnej. Podczas pomiarów stosowano próbę ślepą, która jest miarą czystości stosowanych odczynników oraz warunków panujących w pomieszczeniu pomiarowym. W przypadku licznych interferencji izobarycznych i poliatomowych spowodowanych przez powstanie różnych połączeń indywidualnych pochodzących od gazu plazmowego ($^{36}\text{Ar}^+$, $^{38}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^+$ i ich dimerów), powietrza ($^{28}\text{N}_2^+$, $^{29}\text{N}_2\text{H}$, ^{14}N), wody (^{16}O , ^{17}O , H i ich kombinacji z Ar, N, C) oraz kwasów zawierających S, Cl, P (i ich połączeń z Ar, O, N, H, C) zostały one wyeliminowane poprzez wybór odpowiedniego izotopu oraz wprowadzenie ewentualnej korekty matematycznej.



3. Wyniki i dyskusja

Potok Oliwski przepływa przez atrakcyjne rekreacyjnie i turystycznie rejony Gdańska, m.in. Dolinę Radości i Park Oliwski. Jednak charakter użytkowania zlewni sprawia, że Potok narażony jest na dopływ zanieczyszczeń antropogennych. Ze względu na bezpośrednie ujście do Zatoki Gdańskiej w rejonie popularnego kąpieliska morskiego i plaży w Jelitkowie, jakość wód Potoku jest systematycznie monitorowana przez Gminę Miasto Gdańsk. Analizowane są stężenia podstawowych wskaźników zanieczyszczeń (OWO, azot ogólny, fosfor ogólny, zawiesina ogólna), brak jest analiz stężeń metali w wodach czy osadach dennych. Zgodnie z danymi publikowanymi przez Urząd Miasta (<http://www.gdansk.pl/urząd/zielony-gdansk>) wskaźnik OWO przekracza wartość graniczną II klasy, natomiast średnie roczne wartości pozostałych wskaźników fizykochemicznych nie przekraczają wartości granicznych dla I klasy jakości wód. Potwierdzają to analizy prowadzone przez Matej-Łukowicz i Wojciechowską (2017), w których stwierdzono wzrost stężeń zanieczyszczeń w wyniku opadów.

Stężenia metali w próbkach wody pobranych z pięciu zbiorników na Potoku Oliwskim przedstawiono w tabeli 3. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2016 poz. 1187) podaje kryterium zawartości metali dla wód powierzchniowych. Zgodnie z Rozporządzeniem stężenia cynku nie mogą przekraczać 1 mg/dm^3 , zaś miedzi - $0,05 \text{ mg/dm}^3$ dla I i II klasy czystości. Porównanie stężeń zmierzonych w zbiornikach na Potoku Oliwskim do wartości określonych w Rozporządzeniu wskazuje, że stężenia cynku i miedzi odpowiadały klasie czystości I i II i były wyraźnie niższe od wartości granicznych. W tym samym Rozporządzeniu określono również dopuszczalne stężenia ołowiu dla wód powierzchniowych śródlądowych. Wyróżniono w tym wypadku wartość średnią roczną stężenia ołowiu i jego związków, wynoszącą $1,2 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ oraz maksymalne stężenie dopuszczalne (chwilowe) wynoszące $14 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. W przypadku trzech punktów pomiarowych (Orłowska C, Chłopska D i Subisława D) średnie stężenia ołowiu przekraczały wartość średnią roczną określoną w Rozporządzeniu. W żadnym punkcie pomiarowym nie stwierdzono przekroczenia maksymalnego stężenia dopuszczalnego.

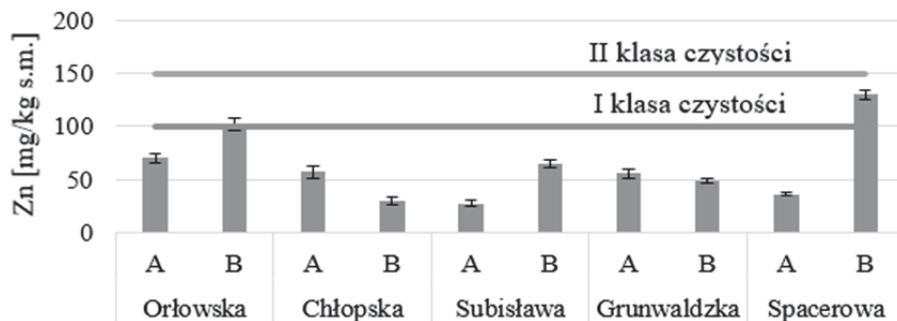


Tabela 3. Stężenia metali w próbkach wody ze zbiorników retencyjnych na Potoku Oliwskim [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]; wartości średnie \pm odchylenie standardowe
Table 3. Concentrations of metals in water samples collected from retention tanks on Oliwski Stream [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]; mean \pm standard deviation

| Punkt poboru | Pb | Cd | Zn | Cu |
|---------------|---------------|-----------------|---------------|----------------|
| Orłowska C | 1,5 \pm 0,0 | 0,02 \pm 0,00 | 2,0 \pm 0,2 | 1,3 \pm 0,1 |
| Orłowska D | 1,6 \pm 0,0 | 0,01 \pm 0,00 | 3,5 \pm 0,1 | 0,9 \pm 0,0 |
| Chłopska C | 0,8 \pm 0,0 | 0,04 \pm 0,00 | 0,1 \pm 0,0 | 0,7 \pm 0,1 |
| Chłopska D | 2,0 \pm 0,0 | 0,03 \pm 0,00 | 4,1 \pm 0,1 | 1,3 \pm 0,0 |
| Subisława C | 0,3 \pm 0,0 | 0,01 \pm 0,00 | 1,4 \pm 0,0 | 0,4 \pm 0,0 |
| Subisława D | 1,2 \pm 0,0 | 0,01 \pm 0,00 | 2,5 \pm 0,0 | 2,6 \pm 0,1 |
| Grunwaldzka C | 0,2 \pm 0,0 | 0,01 \pm 0,00 | 0,9 \pm 0,0 | 0,2 \pm 0,01 |
| Grunwaldzka D | 0,3 \pm 0,0 | 0,01 \pm 0,00 | 1,8 \pm 0,0 | 0,5 \pm 0,0 |
| Spacerowa C | 0,5 \pm 0,0 | 0,01 \pm 0,00 | 2,6 \pm 0,1 | 0,3 \pm 0,0 |
| Spacerowa D | 0,2 \pm 0,0 | 0,00 \pm 0,00 | 0,7 \pm 0,0 | 0,0 \pm 0,0 |

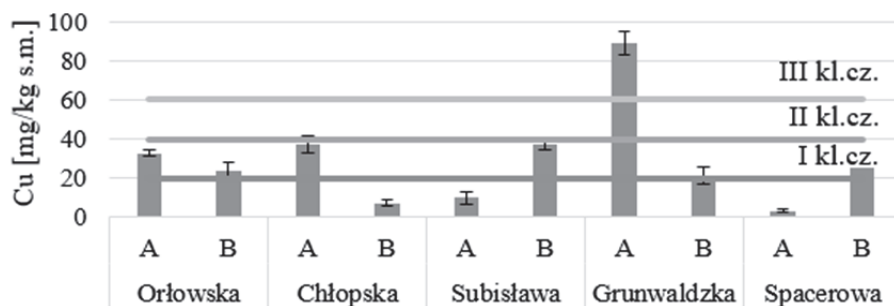
Na rysunkach 2-5 przedstawiono stężenia analizowanych metali ciężkich w osadach dennych. Dodatkowo, na każdym z rysunków pokazano wartości graniczne dla poszczególnych klas czystości według klasyfikacji osadów opracowanej przez Federalną Agencję Ochrony Środowiska (Umweltbundesamt) w Niemczech – tzw. klasyfikacja LAWA (Lander-Arbeitsgemeinschaft Wasser 1998) (tabela 4). Klasyfikacja ta dzieli wody, osady denne oraz zawiesiny na siedem klas czystości, w zależności od zawartości metali ciężkich. Klasa I charakteryzuje osady niezanieczyszczone, bez ingerencji antropogenicznej. Klasa I-II określa osady niezanieczyszczone lub z niewielką ingerencją antropogeniczną. Klasa II odpowiada osadom umiarkowanie zanieczyszczonym, a jednocześnie stanowi odniesienie dla pozostałych poziomów zanieczyszczenia. Klasa II-III określa umiarkowane do znacznego zanieczyszczenie osadów, klasa III-IV – znaczne zanieczyszczenie, klasa III-IV – bardzo silne zanieczyszczenie, klasa IV najwyższy poziom zanieczyszczenia.





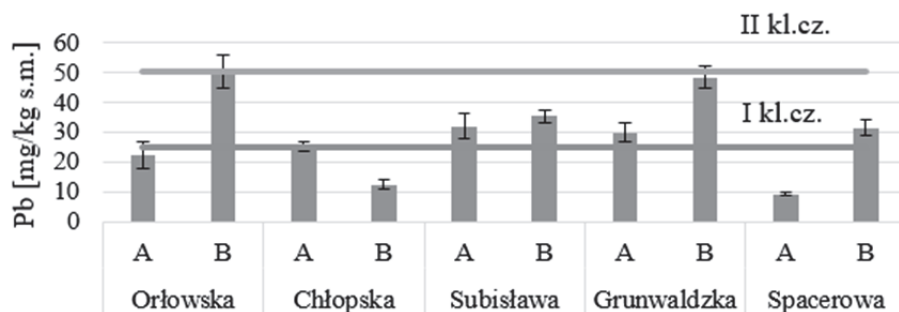
Rys. 2. Stężenia cynku w osadach dennych zbiorników retencyjnych na Potoku Oliwskim

Fig. 2. Concentrations of zinc in bottom sediments of retention tanks on Oliwski Stream



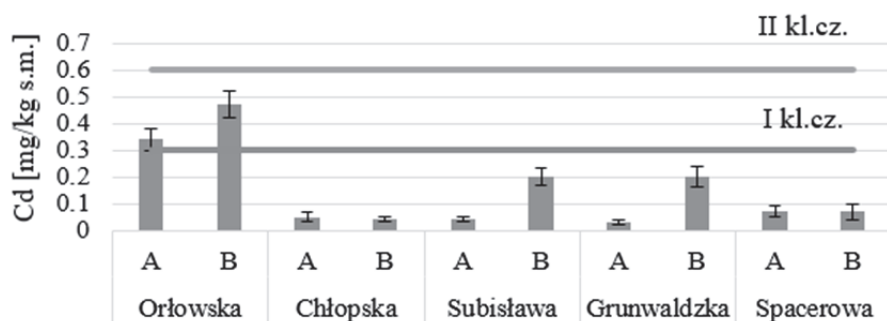
Rys. 3. Stężenia miedzi w osadach dennych zbiorników retencyjnych na Potoku Oliwskim

Fig. 3. Concentrations of copper in bottom sediments of retention tanks on Oliwski Stream



Rys. 4. Stężenia ołowiu w osadach dennych zbiorników retencyjnych na Potoku Oliwskim

Fig. 4. Concentrations of lead in bottom sediments of retention tanks on Oliwski Stream



Rys. 5. Stężenia kadmu w osadach dennych zbiorników retencyjnych na Potoku Oliwskim

Fig. 5. Concentrations of cadmium in bottom sediments of retention tanks on Oliwski Stream



Tabela 4. Stężenia Zn, Pb, Cu i Cd w [mg/kg s.m.] dla poszczególnych klas czystości osadów według klasyfikacji Lander-Arbeitsgemeinschaft Wasser (1998)

Table 4. Concentrations of Zn, Pb, Cu and Cd [mg/kg s.m.] for each quality class according to Lander-Arbeitsgemeinschaft Wasser (1998)

| Metal | Klasa czystości | | | | | | |
|------------|-----------------|------|------|--------|------|--------|-------|
| | I | I-II | II* | II-III | III | III-IV | IV |
| Cynk (Zn) | ≤100 | ≤150 | ≤200 | ≤400 | ≤800 | ≤1600 | >1600 |
| Ołów (Pb) | ≤25 | ≤50 | ≤100 | ≤200 | ≤400 | ≤800 | >800 |
| Miedź (Cu) | ≤20 | ≤40 | ≤60 | ≤120 | ≤240 | ≤480 | >480 |
| Kadm (Cd) | ≤0,3 | ≤0,6 | ≤1,2 | ≤2,4 | ≤4,8 | ≤9,6 | >9,6 |

Stężenia metali w osadach dennych na ogół kształtowały się na poziomie I lub I-II klasy czystości według klasyfikacji LAWA, co odpowiada osadom niezanieczyszczonym, bez lub z niewielką ingerencją o charakterze antropogenicznym. W przypadku ołowiu w dwóch punktach pomiarowych (Orłowska B oraz Grunwaldzka B) stwierdzono wartości na pograniczu II klasy czystości (osady umiarkowanie zanieczyszczone) (rys. 5). Oba zbiorniki położone są w pobliżu ulic o dużym natężeniu ruchu, który prawdopodobnie stanowił źródło ołowiu w osadach. Mając na uwadze przekroczone w kilku punktach pomiarowych dopuszczalne średnie roczne stężenia ołowiu w próbkach wody, można stwierdzić, że ruchliwe arterie komunikacyjne przebiegające wzdłuż Potoku Oliwskiego stanowią zagrożenie dla jakości jego wód. Z drugiej strony, archiwalne wyniki badań wód i osadów z niektórych zbiorników na Potoku Oliwskim (Kasterka i in., 2010) wskazywały na wyższe stężenia ołowiu w osadach (w granicach 16-63 mg/kg s.m.). Może to świadczyć o zmniejszeniu depozycji ołowiu wskutek postępu w dziedzinie motoryzacji, który polegał na zastosowaniu katalizatorów i benzyn bezołowiowych.

Również na pograniczu II klasy czystości kształtowały się stężenia miedzi w osadach punktach pomiarowych Chłopska B i Subisława B (rys. 4). Natomiast w punkcie pomiarowym Grunwaldzka A stężenie miedzi odpowiadało klasie II-III, co oznacza umiarkowane do silnego zanieczyszczenie osadów tym metalem.



Propozycję klasyfikacji geochemicznej osadów wodnych opracował Państwowy Instytut Geologiczny (Bojakowska i Sokołowska 1998). Klasyfikacja ta przedstawia trzy klasy czystości osadów oraz podaje wartości tła geochemicznego dla poszczególnych pierwiastków (tabela 5).

Tabela 5. Klasyfikacja osadów na podstawie kryteriów geochemicznych, zawartości metali podane w ppm [mg/kg s.m.]

Table 5. Classification of bottom sediments according to geochemical criteria, concentrations of metals in ppm [mg/kg s.m.]

| Metal | Tło geochemiczne | Klasa czystości | | |
|------------|------------------|-----------------|-------|-------|
| | | I | II | III |
| Cynk (Zn) | 48 | <200 | <1000 | <2000 |
| Ołów (Pb) | 10 | <50 | <200 | <500 |
| Miedź (Cu) | 6 | <20 | <100 | <200 |
| Kadm (Cd) | <0,5 | <1 | <5 | <20 |

Zgodnie z kryteriami Państwowego Instytutu Geologicznego (PIG) stężenia cynku, ołowiu i kadmu w osadach ze zbiorników na Potoku Oliwskim odpowiadają I klasie czystości. Stężenia kadmu we wszystkich punktach pomiarowych oraz stężenia cynku w punktach pomiarowych Chłopska A, Subisława A oraz Spacerowa B nie przekraczają wartości tła geochemicznego. Natomiast stężenia miedzi w 7. spośród 10. punktach pomiarowych (Orłowska A i B, Chłopska B, Subisława B, Grunwaldzka A i B oraz Spacerowa A) odpowiadały II klasie czystości. Stężenie miedzi w punkcie Grunwaldzka B wprawdzie mieści się w II klasie czystości osadów dennych według PIG, jednak zbliża się do górnej granicy tej klasy. Zbiornik Grunwaldzka zlokalizowany jest w dzielnicy stara Oliwa, w której część dachów wykonana jest w całości z blachy miedzianej lub posiada elementy wykonane z miedzi. Między innymi w podzlewni zbiornika, w odległości poniżej 1 km, znajduje się Archikatedra Oliwska, której dach (107 m długości, 19 m szerokości) wykonany jest w całości z blachy miedzianej. Występowanie dachów wykonanych z miedzi w obrębie podzlewni zbiornika Grunwaldzka, sugeruje związek z dość wysokimi stężeniami miedzi w analizowanych próbkach osadów, na poziomie wyraźnie wyższym niż stwierdzono w pozostałych punktach pomiarowych, których podzlewnie pozbawione są elementów miedzia-



nych pokryć dachowych. W badaniach Chartersa i in. (2016) stwierdzono wysokie stężenia miedzi w spływach z dachów Uniwersytetu w Canterbury i ich znaczący udział w ładunku miedzi odprowadzanych ze spływami powierzchniowymi ze zlewni. Z drugiej strony, według Wallindera i in. (2001) dachy wykonane z blachy miedzianej lub ocynkowanej, które są dłużej eksploatowane, pokryte są powierzchniową warstwą filmu, która chroni je przed korozją i zapobiega wymywaniu metali przez wodę opadową. Większość dachów, m.in. największy pod względem powierzchni dach Archikatedry, pokryte są wyraźnym zielonym nalotem patyny. Według badań Michelsa i in. (2017) odpływ z nowego dachu miedzianego zawierał $3630 \pm 1760 \mu\text{g Cu/dm}^3$, natomiast odpływ z dachu pokrytego warstwą filmu $1460 \pm 840 \mu\text{g Cu/dm}^3$. Pennington i Webster-Brown (2008) również stwierdziły obecność miedzi w odpływie z dachów miedzianych pokrytych patyną ($773\text{--}4000 \mu\text{g Cu/dm}^3$), choć w mniejszych stężeniach niż w odpływie z dachów nowych ($1000\text{--}6830 \mu\text{g Cu/dm}^3$). Wskazuje to, że jakkolwiek w mniejszym stopniu niż dachy nowe, dachy pokryte patyną nadal mogą być źródłem miedzi. Miedź w osadach ze zbiornika Grunwaldzka mogła również zostać zdeponowana podczas wcześniejszych remontów elementów pokryć dachowych, tym bardziej, że osady nie były usuwane przez kilka lat poprzedzających okres badawczy. Badania Chartersa i in. (2016) wykazały również wysokie stężenia miedzi w spływach z parkingów i tras komunikacyjnych, zaś punkt pomiarowy Grunwaldzka A zlokalizowany jest bezpośrednio przy jednej z najbardziej ruchliwych arterii komunikacyjnych Trójmiasta.

4. Wnioski

1. Wody pochodzące ze zbiorników retencyjnych zlokalizowanych na Potoku Oliwskim nie wykazywały podwyższonych stężeń cynku, miedzi i kadmu. W punktach pomiarowych zlokalizowanych na trzech zbiornikach stwierdzono przekroczenia średniego rocznego dopuszczalnego stężenia ołowiu według Rozporządzenia Ministra Środowiska (Dz.U. 2016 poz. 1187).
2. Stężenia cynku, ołowiu i kadmu w osadach dennych ze zbiorników retencyjnych na Potoku Oliwskim odpowiadały I lub I-II klasie czystości według niemieckiej klasyfikacji LAWA oraz I klasie czystości



według klasyfikacji Państwowego Instytut Geologicznego. Stężenia kadmu we wszystkich punktach pomiarowych oraz cynku w 3. spośród 10. punktów pomiarowych nie przekraczały wartości tła geochemicznego.

3. Stężenia miedzi w analizowanych osadach były na wyższym poziomie w odniesieniu do wartości przedstawionych w klasyfikacjach osadów niż stężenia pozostałych osadów. Najwyższe zawartości miedzi występowały w osadach ze zbiornika Grunwaldzka, zlokalizowanego w dzielnicy stara Oliwa, w której występują stosunkowo liczne pokrycia dachowe z blachy miedzianej.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach grantu GRAM przyznawanego na zasadach konkursu przez Dziekana Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej. Granty finansowane są ze środków na naukę zgodnie z Dz. U. Nr 96, poz. 615 ze zm.

Literatura

- Bąk, Ł., Dąbek, L., Ozimina, E., & Sałata, A. (2012). Ocena jakości osadów pochodzących ze zbiornika otwartego miejskiej kanalizacji deszczowej w kontekście zagrożenia dla środowiska oraz możliwości ich zagospodarowania. W M. R. Dudzińska (Red.), *Polska inżynieria środowiska: prace; [IV Kongres Inżynierii Środowiska]*. Lublin, 2, 17-25.
- Bojakowska, I., & Sokołowska, G. (1998). Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przegląd geologiczny*, 46(1), 49-54.
- Charters, F., Cochrane, T. A., & O'Sullivan, A. (2016). Predicting event-based stormwater contaminant loads from individual urban surfaces. Zaprezentowano na 11th South Pacific Stormwater Conference, New Zealand.
- Ergönül, M. B., & Altındağ, A. (2014). Heavy Metal Concentrations in the Muscle Tissues of Seven Commercial Fish Species from Sinop Coasts of the Black Sea. *Rocznik Ochrona Środowiska, (Annual Set the Environment Protection)*, 16(1), 34-51.
- Gajewska, M., Stosik, M., Wojciechowska, E., & Obarska-Pempkowiak, H. (2013). Wpływ technologii oczyszczania ścieków na spektrum rozmiarów cząstek w odplywie. *Rocznik Ochrona Środowiska, (Annual Set the Environment Protection)*, 15(11), 1191-1206.
- Gawroński, K. (2002). Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi i siarką na tle struktury funkcjonalno-przestrzennej gmin województwa małopolskiego. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 4, 379-401.



- Gdańsk – oficjalny portal miasta. (2017). <http://www.gdansk.pl/urząd/zielony-gdansk,781.html>
- Göbel P., Dierkes C., Coldewey W.G. (2007). Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of Contaminant Hydrology*, 91, 26-42.
- Kasterka, B., Kasterka, B., Ganczarek, P., & Klofczyńska, D. (2010). Badania jakości osadów dennych zbiornika Z-14 Potok Oliwski. niepublikowane.
- Królikowski, A., Garbarczyk, K., Gwoździej-Mazur, J., & Butarewicz, A. (2005). *Osady powstające w obiektach systemu kanalizacji deszczowej*. Lublin: Polska Akademia Nauk.
- Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA). (1998). Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – Chemische Gewässergüteklassifikation.
- Matej-Lukowicz, K., & Wojciechowska, E. (2017). Ocena stężenia form azotu w zurbanizowanej zlewni na przykładzie Potoku Oliwskiego. *Inżyniera Ekologiczna*, (w druku).
- Michels, H. T., Boulanger, B. B., & Nikolaidis, N. P. (2017). Copper Roof Stormwater Runoff – Corrosion And The Environment. <https://www.copper.org/environment/impact/NACE02225/>
- Murphy, L. U., Cochrane, T. A., & O’Sullivan, A. (2015). The Influence of Different Pavement Surfaces on Atmospheric Copper, Lead, Zinc, and Suspended Solids Attenuation and Wash-Off. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(8). <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2487-2>
- Obarska-Pempkowiak, H., Gajewska, M., Wojciechowska, E., & Pempkowiak, J. (2015). Storm Water Treatment in TWS. W H. Obarska-Pempkowiak, M. Gajewska, E. Wojciechowska, & J. Pempkowiak, *Treatment Wetlands for Environmental Pollution Control* (105-120). Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-13794-0_6
- Ociepa, E., Mrowiec, M., Deska, I., & Okoniewska, E. (2015). Pokrywa śnieżna jako ośrodek depozycji zanieczyszczeń. *Rocznik Ochrona Środowiska, (Annual Set the Environment Protection)*, 17(1), 560-575.
- Pennington, S. L., & Webster Brown, J. G. (2008). Stormwater runoff quality from copper roofing, Auckland, New Zealand. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 42(1), 99-108. <https://doi.org/10.1080/00288330809509940>.
- Polkowska, Ż., & Namieśnik, J. (2008). Road and roof runoff waters as a source of pollution in a big urban agglomeration (Gdansk, Poland). *Ecological Chemistry and Engineering*. 15(3), 375-385.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowi-



- skowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2016 poz. 1187). (2016).
- Rosik-Dulewska, Cz., Głowala, K., Karwaczyńska, U., Robak, J. (2008). Elution of Heavy Metals from Granulates Produced from Municipal Sewage Deposits and Fly-Ash of Hard and Brown Coal in the Aspect of Recycling for Fertilization Purposes. *Archives of Environmental Protection*, 34(2), 63-71.
- Sojka, M., Siepak, M., & Gnojska, E. (2013). Ocena zawartości metali ciężkich w osadach dennych wstępnej części zbiornika retencyjnego Stare Miasto na rzece Powie. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection)*, 15, 1916–1928.
- Suligowski, Z. (2017). Ochrona przed wodami opadowymi. Problem o znaczeniu strategicznym. *Forum Eksploatatora*, 1(88), 46-54.
- Tobiszewski, M., Polkowska, Ż., Konieczka, P., Namieśnik, J., & others. (2010). Roofing materials as pollution emitters—concentration changes during runoff. *Pol. J. Environ. Stud*, 19(5), 1019-1028.
- Wallinder, I. O., Leygraf, C., Karlén, C., Heijerick, D., & Janssen, C. R. (2001). Atmospheric corrosion of zinc-based materials: runoff rates, chemical speciation and ecotoxicity effects. *Corrosion Science*, 43(5), 809-816. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00136-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00136-0)
- Wei, Q., Zhu, G., Wu, P., Cui, L., Zhang, K., Zhou, J., Zhang, W. (2010). Distributions of typical contaminant species in urban short-term storm runoff and their fates during rain events: A case of Xiamen City. *Journal of Environmental Sciences*, 22(4), 533-539.

Investigations of Heavy Metals Distribution in Bottom Sediments from Retention Tanks in the Urbanized Watershed

Streszczenie

Potoki na terenach miejskich stanowią odbiornik dla kolektorów kanalizacji deszczowej oraz dla spływów powierzchniowych, które spłukują zanieczyszczenia z terenu zlewni. W zbiornikach retencyjnych budowanych na potokach m.in. w celu ochrony przed powodzią, następuje sedymentacja zawiesiny ogólnej, stanowiącej nośnik dla innych zanieczyszczeń, między innymi metali ciężkich. Źródłem metali ciężkich w zlewni miejskiej jest przede wszystkim ruch uliczny (wycieki paliw i płynów samochodowych, zużywanie się opon, klocków hamulcowych, ścieranie się nawierzchni drogowej), ale również spływy z dachów, pyły atmosferyczne itd. Ocena zawartości metali ciężkich w osa-



dach jest istotna z punktu widzenia dalszego zagospodarowania lub unieszkodliwiania osadów okresowo usuwanych ze zbiorników. Osady denne zdeponowane w zbiornikach retencyjnych są bardzo dobrym wskaźnikiem jakości wody i ekosystemu wodnego oraz zapisem działalności antropogenicznej. W artykule przedstawiono wyniki analiz stężeń wybranych metali ciężkich (cynk, ołów, miedź, kadm) w próbkach wody oraz osadów dennych pobieranych z pięciu zbiorników retencyjnych znajdujących się na Potoku Oliwskim w okresie od kwietnia do czerwca 2016 roku. Potoki Oliwski to jeden z najdłuższych potoków na terenie Gdańska. Potok przepływa przez Dolinę Radości, Park Oliwski, Żabiankę i uchodzi bezpośrednio do Zatoki Gdańskiej w rejonie dzielnicy Jelitkowo, słynącej z popularnej plaży i kąpieliska morskiego. W próbkach wody stężenia cynku, miedzi i kadmu były na niskim poziomie, natomiast w trzech zbiornikach stwierdzono przekroczenie dopuszczalnego średniego rocznego stężenia ołowiu według Rozporządzenia Ministra Środowiska (Dz.U. 2016 poz. 1187). Stężenia metali w osadach dennych wykazały zróżnicowanie ilościowe i przestrzenne. Stężenia cynku wynosiły od 27 do 130 mg/kg s.m., miedzi od 2,3 do 89 mg/kg s.m, zaś stężenia ołowiu od 7 do 50 mg/kg s.m, w zależności od położenia zbiornika retencyjnego i charakterystyki jego zlewni. Najwyższe stężenia miedzi odnotowano w osadach pobranych ze zbiornika retencyjnego Grunwaldzka zlokalizowanego w dzielnicy Stara Oliwa, w której stosunkowo liczne są dachy wykonane z blachy miedzianej lub posiadające miedziane elementy. W celu oceny stopnia zanieczyszczenia osadów, stężenia metali w osadach porównano do wytycznych zawartych w klasyfikacjach osadów, np. klasyfikacji osadów dennych według kryteriów geochemicznych opracowanych przez Państwowy Instytut Geologiczny oraz niemieckiej klasyfikacji LAWA (Lander- Arbeitsgemeinschaft Wasser) z 1998 roku. W odniesieniu do cynku, ołowiu i kadmu stwierdzono dobrą jakość osadów. Stężenia kadmu nie przekraczały wartości tła geochemicznego według kryteriów podanych przez Państwowy Instytut Geologiczny. Natomiast stężenia miedzi w osadach dennych kształtowały się na poziomie oznaczającym umiarkowane zanieczyszczenie.

Abstract

Streams flowing through the urbanized areas receive surface runoff which washes out pollutants from the watershed. At many streams the outlets of urban drainage systems are also located, contributing to the pollution discharged with the runoff directly to the streams. In retention tanks built on urban streams for flooding protection needs, sedimentation of total suspended solids takes place. Along with the suspended solid also the pollutants adsorbed on solid particle surfaces, including heavy metals, accumulate in the sediments. The main source of heavy metals is urban traffic (spills fuel and automotive



fluids, tire wear, brake pads, attrition of the road surface), but metals are also washed out from the roofs surfaces, deposited with dust etc. Assessment of heavy metals concentration is important for future methods of sediments disposal. Sediments deposited in the reservoirs are a very good indicator of water quality, aquatic ecosystem and also a proper track record of anthropogenic. In the article concentrations of four heavy metals: zinc, copper, lead and cadmium was analysed in water and sediment samples collected from five retention tanks along Oliwski Stream. Oliwski Stream is one of the longest streams in Gdańsk. It flows through the Valley of Joy, Oliwa Park, Zabianka and outflows directly to the Gulf of Gdańsk near the popular beach and bathing place in Jelitkowo. Concentrations of zinc, copper and cadmium in water samples were low. In case of lead the admissible mean annual concentrations were exceeded in three locations. Metals concentrations in collected sediment samples were on different levels depending on retention tank and some characteristics of its watershed. Concentrations of zinc varied from 27 to 130 mg/kg d.m., copper from 2,3 to 89 mg/kg d.m, and lead from 7 to 50 mg/kg d.m. The highest concentrations of copper were measured in the bottom sediments from retention tank Grunwaldzka situated in the district old Oliwa, which relatively high number of copper roofs. In order to facilitate the quality assessment, concentrations of heavy metals were compared to the geochemical criteria proposed by Polish Geological Institute and to the German sediment classification LAWA (Länder- Arbeitsgemeinschaft Wasser) from 1998. The concentrations of zinc, lead and cadmium were on low level, comparing with both classifications. The concentrations of cadmium did not exceed the level of geochemical background, according to Polish Geological Institute. In case of copper the moderate level of pollution was observed.

Słowa kluczowe:

klasyfikacja osadów, cynk, miedź, ołów

Keywords

sediment classification, zinc, copper, lead

