

Marta Wardas*, Leokadia Budek*, Agnieszka Kijas*, Romana Rembalska*

Wpływ powodzi z 1997 roku na rozprzestrzenienie metali ciężkich w środowisku wód potoku Malinówka, w rejonie wysypiska odpadów komunalnych w Baryczy koło Krakowa

1. Wprowadzenie

W lipcu 1997 roku nawiedziła Polskę katastrofalna powódź, określana jako powódź tysiąclecia. Długotrwałe uporczywe deszcze intensywniej niż zwykle oddziaływały na powierzchnię ziemi. Uruchomiły one różnorodne procesy rozpuszczania i wypłukiwania związków mineralnych i organicznych z gleb, gruntów i osadów, które w szeregu przypadków stanowiły poważne zagrożenie dla środowiska, w szerokim tego słowa znaczeniu. Nie mająca precedensu sytuacja hydrologiczna stała się podstawą do wieloaspektowych badań, których celem było określenie skali i poziomu antropopresji [1, 9].

W niniejszej pracy podjęto próbę uchwycenia zmian fizykochemicznych spowodowanych przez powódź w środowisku potoku Malinówka. Badania stanowią kontynuację badań wcześniejszych, wykonanych przed powodzią w 1997 roku [3, 6]. Analizie poddano dwa komponenty środowiska potoku Malinówka: wodę i osady dennie, w których określono stężenia metali ciężkich: Cd, Cr, Cu, Pb i Zn. Sposób rozprzestrzenienia się badanych metali w środowisku wodnym Malinówki rozpatrywano uwzględniając wpływ wybranych wskaźników fizykochemicznych wody, takich jak pH, przewodnictwo elektrolityczne właściwe (PEW) oraz stężenia nieorganicznych anionów: F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} i PO_4^{3-} .

2. Charakterystyka terenu badań

Zorganizowane w 1974 roku w Baryczy wysypisko odpadów komunalnych zastąpiło liczne tzw. dzikie wysypiska. Funkcjonowały one w przeszłości w za-

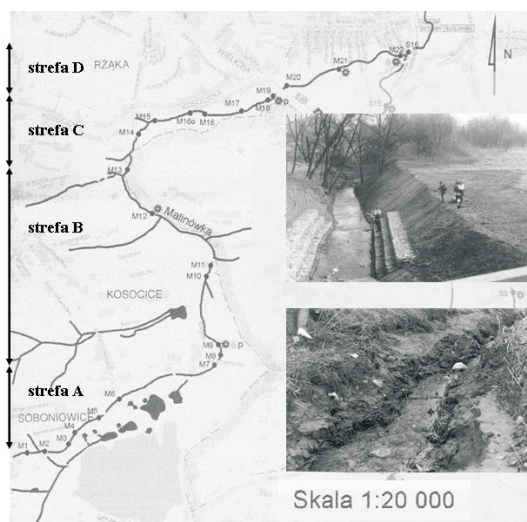
* Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

głębieniach terenowych, powstałych po eksploatacji soli kamiennej. Okres funkcjonowania wysypiska został przewidziany do 2028 roku. Niekorzystne oddziaływanie wysypiska na otaczające środowisko jest stopniowo pomniejszane. Gromadzone obecnie odpady są zgniatane kompaktorem, a codzienna około 2-metrowej miąższości warstwa odpadów jest dezynfekowana wapnem chlorowanym i przykrywana mniej więcej 20-centymetrową warstwą ziemi [3, 6, 7].

Zlewnia potoku Malinówka powyżej podstawy wysypiska obejmuje obszar 1,6 km², natomiast cała jej powierzchnia wynosi 3,4 km². Typowe przepływy wody w potoku w okolicy wysypiska odpadów wynoszą: minimalne – 5,6 dm³/s, średnie – 30,6 dm³/s, maksymalne – 2500,0 dm³/s [6, 7]. Główna, zrealizowana dopiero w latach 1999–2001, inwestycja w zakresie rozwoju kanalizacji w tym rejonie to instalacja kolektora Malinówka [8]. Szczegółowy opis terenu poddanego badaniom, uwzględniający jego topografię oraz obecność cieków zasilających potok Malinówka, znaleźć można w publikacjach wcześniejszych [3, 4].

3. Materiał i metody badań

Opróbowanie potoku Malinówka wykonano w kwietniu 1998 roku, posługując się schematem miejsc pobrania próbek stosowanym przed powodzią w 1997 roku [3, 4, 6]. W niektórych punktach zaistniała konieczność skorygowania pierwotnego schematu opróbowania. Spowodowały to powstałe, jako skutek powodzi, osuwiska czy podmycia i konieczność ich zabezpieczenia (regulacja, wzmocnienie brzegów), powodujące pewne zmiany biegu potoku (rys. 1).



Rys. 1. Schemat opróbowania potoku Malinówka – wpływ powodzi na zmianę wyglądu koryta potoku

Do badań wzięto 22 próbki wody oraz osadów dennych pobranych w tych samych miejscach. Sposób opróbowania oraz metody analityczne były analogiczne do stosowanych w badaniach poprzednich [3, 4, 6]. W wodzie oraz osadach dennych oznaczono zawartości metali ciężkich: Cd, Cr, Cu, Pb i Zn (metoda AAS), a w wodzie dodatkowo stężenia anionów: F^- , Cl^- , SO_4^{2-} i PO_4^{3-} , NO_3^- (metoda IC), jak również odczyn pH i przewodność elektrolityczną właściwą (PEW). Oznaczenie metali ciężkich w osadzie przeprowadzono na frakcji ziarnowej $< 0,063$ mm (frakcja ilasto-pylasta).

4. Omówienie wyników badań

4.1. Charakterystyka fizykochemiczna wód potoku Malinówka

Dla opisu otrzymanych rezultatów badań, ze względu na cechy morfologiczne terenu, jak również usytuowanie poszczególnych odcinków badanego potoku względem wysypiska odpadów, wyodrębniono na całej długości potoku cztery strefy (rys. 1):

- strefa A** – obejmuje część potoku nieco powyżej i w najbliższym sąsiedztwie wysypiska odpadów (próbki 1–7);
- strefa B** – to część potoku poniżej wysypiska, od ostrej zmiany kierunku z W-E na N aż do dużego zakola zwanego przełomem Malinówki [9] (próbki 8–12);
- strefa C** – to tzw. przełom Malinówki (próbki 13–18);
- strefa D** – to końcowa część potoku aż do ujścia do rzeki Serafy (próbki 19–22).

Odczyn pH

Odczyn wód potoku Malinówka zmienia się w zakresie od 7,53 (próbka 2) do 10,21 (próbka 5). Próbki 1 i 2, pobrane w strefie A nieco powyżej wysypiska odpadów, mają najniższą wartość pH (7,9; 7,53), a w próbkach (3–5) pobranych na wysokości wysypiska wartość pH jest z kolei najwyższa (odpowiednio 9,6; 9,19; 10,21). W kolejnych próbkach (strefa B, C i D) odczyn wód jest podwyższony, ale stabilny i waha się w zakresie 8,0÷8,4.

Przewodność elektrolityczna właściwa

Wartości przewodnictwa zmieniają się w zakresie od 0,44 (próbka 1) do 15,94 mS (próbka 6). Próbki pobrane z górnego odcinka potoku charakteryzują się niskim przewodnictwem (nie przekraczającym 0,5 mS). Wyjątek stanowią próbki 2 i 6 wykazujące wartości przewodnictwa odpowiednio 2,66 i 15,94 mS. Te punktowe wzrosty przewodnictwa świadczą o przeciekach solanki z zagłębień terenu sąsiadujących z korytem potoku. Wartości przewodnictwa próbek wody pobranych poniżej wysypiska wahają się w zakresie 1,50÷3,50 mS (próbki 7–22).

Metale ciężkie: Cd, Cr, Cu, Pb, Zn

Zawartości metali ciężkich oznaczane w wodach potoku Malinówka są często niższe niż praktyczna granica ich oznaczalności, w zastosowanej do badań metodzie płomieniowej AAS. Granice te są następujące (mg/dm^3): Cd – 0,01; Cr – 0,05; Cu – 0,025; Pb – 0,1; Zn – 0,01. W przypadku **kadm** tylko w próbkach 2 i 6 (strefa A) stwierdzono stężenia odpowiednio 0,018 i 0,017, w pozostałych są one niższe od $0,01 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Wynika stąd, że stwierdzone stężenia kadmu nie przekraczają wartości przyjętej dla II klasy czystości wód powierzchniowych ($0,03 \text{ mg}/\text{dm}^3$), obowiązującej do połowy 2003 roku. Zawartości **chromu** wahają się od poniżej 0,05 (w 13 próbkach) do $0,098 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (próbka 6), co pozwala na zakwalifikowanie wód potoku do III klasy czystości. Podobnie jak w przypadku chromu stężenia **miedzi** są także dość zróżnicowane i zmieniają się od wartości niższych niż $0,025$ (w próbkach 3, 13, 19, 20) do $0,155 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (próbka 18), a to ostatnie stężenie wyklucza wodę potoku z wód klasowych ($0,05 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Stężenia **ołowiu** oznaczono na poziomie niższym niż 0,1 (w 17 próbkach) do $0,265 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (próbka 5). To ostatnie stężenie jest wyższe od przewidzianych dla wód klasowych ($0,05 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Ilość **cynku** w wodzie zmienia się w zakresie od 0,111 (próbka 4) do $0,012 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (próbka 8). Pomierzone stężenia Zn w większości próbek wody są niskie i mieszczą się w granicach naturalnej zawartości cynku w wodzie: $0,00X \pm 0,0X0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ [5]. Jedynie w dwu próbkach (3 i 4) zawartości cynku są znacznie większe, odpowiednio $0,105$ i $0,111 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Może to świadczyć o oddziaływaniu pobliskiego wysypiska, jednakże nie powodującego przekroczenia norm przyjętych dla ówczesnych klas czystości wód – $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Reasumując można stwierdzić, że stężenia metali ciężkich w wodzie potoku Malinówka nie są w pełni zadowalające, ale też nie prezentują wysoce alarmującego poziomu. Ze względu na zawartość Cd, Cr i Zn są to wody odpowiednio II, III i I klasy, a w przypadku Cu tylko w jednym miejscu stwierdzono stężenie ponadnormatywne. Wyłącznie Pb występuje w stężeniach zdecydowanie ponadnormatywnych, choć przekroczenie normy, dla większości próbek, jest nie większe niż dwukrotne i tylko w przypadku jednej próbki dozwolona zawartość ołowiu została przekroczona mniej więcej 5-krotnie.

Aniony: F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} i NO_3^-

W wyniku badań chromatograficznych stwierdzono, że zawartość **fluorków** w wodach potoku Malinówka jest zróżnicowana i waha się od 0,12 (próbki 5 i 22) do $3,96 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (próbka 10). W strefie A (próbki 1–8) zawartości są niskie, w strefie B i na początku C (próbki 10–14) zawartości F^- znacznie rosną, by znowu się zmniejszyć na pozostałym odcinku potoku (próbki 15–21). Wyjątek stanowią dwie próbki w końcowej strefie D (próbki 19–21), gdzie zawartość F^- znacznie wzrasta,

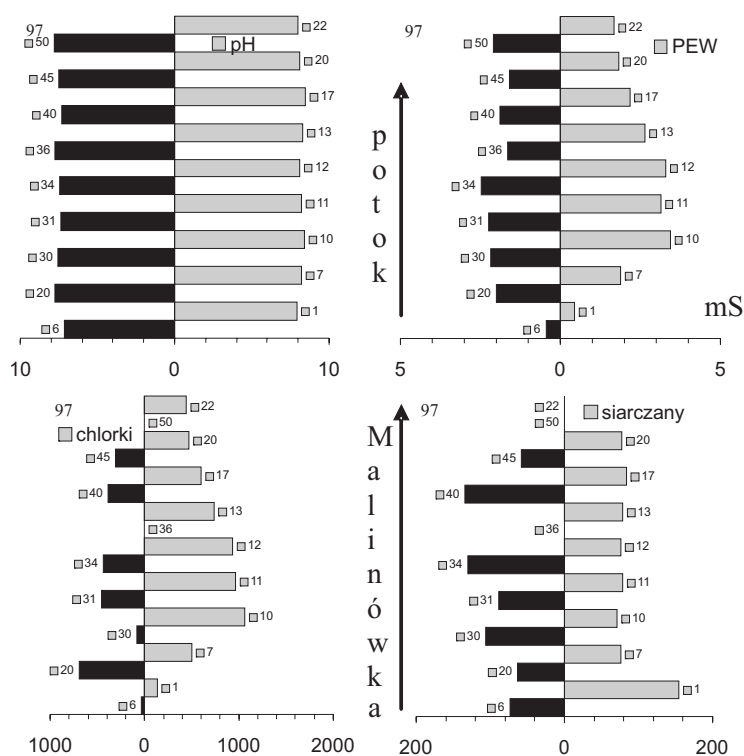
odpowiednio do wartości 1,0 i 1,5 mg/dm³. W próbkach 2 i 6 nie można było oznaczyć zawartości jonów fluorkowych ze względu na dużą zawartość węglanów – pochodzących z eluentu wykorzystywanego w metodzie IC (koincydencja linii – zakresów analitycznych). Zawartości **chlorków** w wodach Malinówki zmieniają się w zakresie 136÷11964 mg/dm³. W początkowym odcinku biegu potoku (próbki 1–9) są na ogół niskie – rzędu kilkuset mg/dm³. W dwu punktach (próbka 2 i 6) tego odcinka zarejestrowano stężenia bardzo wysokie, odpowiednio 2380 i 11 964 mg/dm³. Tak wysokie stężenie Cl⁻ to najprawdopodobniej skutek miejscowych wycieków dużej ilości solanki, związanej z eksploatacją soli kamiennej. Podobnie jak w przypadku F⁻, na przelomie strefy B i C (próbki 10–13) obserwuje się wzrost stężeń jonów Cl⁻, a na pozostałym odcinku potoku stężenia chlorków stabilizują się na poziomie rzędu 400÷600 mg/dm³. Przebieg zmienności stężenia **azotanów** kształtuje się odmiennie niż w przypadku F⁻ i Cl⁻. W początkowym biegu potoku (próbki 1–5) stężenia NO₃⁻ są tak niskie, że nie osiągają granicy oznaczalności metodą IC (0,05 mg/dm³ NO₃⁻), choć próbka 1 stanowi wyjątek, gdyż stwierdzono w niej stężenie rzędu 2 mg/dm³, najprawdopodobniej wskutek miejscowego spływu powierzchniowego materiałów nawozowych. W próbce 6, ze względu na dużą ilość chlorków, oznaczenie jonów NO₃⁻ nie było możliwe. Stężenia azotanów w obszarze poniżej wysypiska (strefy B, C i D) są na ogół wysokie i zawierają się w granicach 8÷20 mg/dm³ NO₃⁻. Jednakże w wymienionych wyżej strefach zarejestrowano też punkty (próbki 10, 12 i 19), gdzie stężenia NO₃⁻ są niewykrywalne stosowaną metodą. W przypadku **fosforanów** stwierdzono w wodzie potoku cztery miejsca o charakterze zanieczyszczeń punktowych, rozmieszczone w różnych strefach potoku. Najwyższe stężenie PO₄³⁻ (6,8 mg/dm³) zarejestrowano poniżej wysypiska (strefa B) w próbce 11. Stężenia niższe, choć znacznie zróżnicowane, napotkano w strefie A – sąsiadującej z wysypiskiem, w próbkach 3 i 5 – odpowiednio 0,5 i 3,95 mg/dm³ PO₄³⁻, jak również w dolnym biegu potoku w próbkach 18 i 19 – odpowiednio 3,08 i 0,22 mg/dm³ PO₄³⁻. Zanieczyszczenie wody potoku jonami fosforanowymi nie wskazuje na wspólne źródło z innymi badanymi jonami. Sposób rozmieszczenia zanieczyszczeń wskazuje na miejscowe wycieki związane z odpadami organicznymi. W wodach potoku Malinówka zawartość **siarczanów** zmienia się w granicach od 19 (próbka 4) do 1260 mg/dm³ (próbka 6). Należy zauważyć, że zwiększenie zawartości siarczanów w wodzie obserwuje się na odcinku na wysokości wysypiska (próbka 6) i tuż poniżej (próbka 8). Podwyższone stężenia jonów siarczanowych są najwidoczniej związane z roztworami solankowymi. W próbkach poniżej wysypiska zawartości siarczanów są ustabilizowane i zmieniają się w granicach 60÷90 mg/dm³ SO₄²⁻.

4.2. Zawartość metali ciężkich w osadach wodnych

Zawartość metali ciężkich określono we frakcji ilasto-pyłastej osadów ($< 0,063$ mm), frakcji potencjalnie kumulującej wszelkie zanieczyszczenia. Jej udział w badanych osadach zmienia się w granicach $24\div 97\%$. W początkowym odcinku potoku (próbki 1, 6 i 9) nie przekracza 60% , prawdopodobnie wskutek dość szybkiego nurtu na tym odcinku, co sprzyja wynoszeniu drobnych cząstek w dół, gdzie potok płynie już spokojniej i udział frakcji drobnej wzrasta do około 80% . Na dalszym odcinku (od próbki 15) dno potoku jest wybetonowane, co ponownie zmniejsza jego szorstkość i przyspiesza nurt, powodując, że udział frakcji drobnej spada do poziomu około 50% , a w przypadku próbki 21 nawet do 20% . Zawartość **chromu** w osadzie dennym potoku jest mało zróżnicowana i waha się od 15 (próbka 15) do 30 mg/kg (próbka 12). We wszystkich próbkach zawartość chromu jest wyższa niż naturalna zawartość w osadach rzek Polski (10 mg/kg) [2]. Według klasyfikacji Bojakowskiej [2] ze względu na koncentrację Cr osady można zaliczyć do średnio zanieczyszczonych (II klasa), choć trzeba zaznaczyć, że klasyfikacja ta dotyczy frakcji grubszej osadów ($< 0,200$ mm). Zawartość **miedzi** w osadzie potoku Malinówka jest zróżnicowana i mieści się w granicach od 18 (próbka 1) do 64 mg/kg (próbka 11). W próbkach 1, 6, 9, 15, 19 i 20 zawartości Cu są niewiele większe od naturalnej zawartości miedzi w osadach rzek Polski (20 mg/kg). W pozostałych próbkach ilość miedzi zmienia się od 32 (próbka 12) do 64 mg/kg (próbka 11). Zanieczyszczenie tego rzędu pozwala zakwalifikować osady do średnio zanieczyszczonych (II klasa). Zawartość **ołowiu** jest niewielka i zmienia się od 14 (próbka 12) do 46 mg/kg (próbka 21). Zanieczyszczenie osadów Malinówki ołowiem nie przekracza zawartości charakterystycznych dla osadów rzecznych nie zanieczyszczonych (50 mg/kg). Zawartość **cynku** waha się od 67 (próbka 1) do 183 mg/kg (próbka 11) i jest zróżnicowana na całej długości potoku. W próbkach 1, 6, 9, 12 i 20 zawartość cynku zbliżona jest do średniej naturalnej zawartości Zn w osadach rzek Polski, która wynosi 73 mg/kg. W pozostałych próbkach ilość jest porównywalna z wartością tła geochemicznego przyjętego dla osadów górnej Wisły (110 mg/kg) [11, 12]. Wyjątek stanowią próbki 11 i 21, w których zawartości cynku są wysokie i wynoszą odpowiednio 183 i 179 mg/kg. Ten gwałtowny wzrost zanieczyszczenia jest najprawdopodobniej skutkiem wycieku zarejestrowanego w tym rejonie, wprowadzającego także metale ciężkie. Podobnie, jak w przypadku Cu, stężenie w próbce 11 jest znacznie wyższe od pozostałych stężeń. Ten zanieczyszczający w tym miejscu wyciek niesie zatem duże ilości tak Zn, jak i Cu.

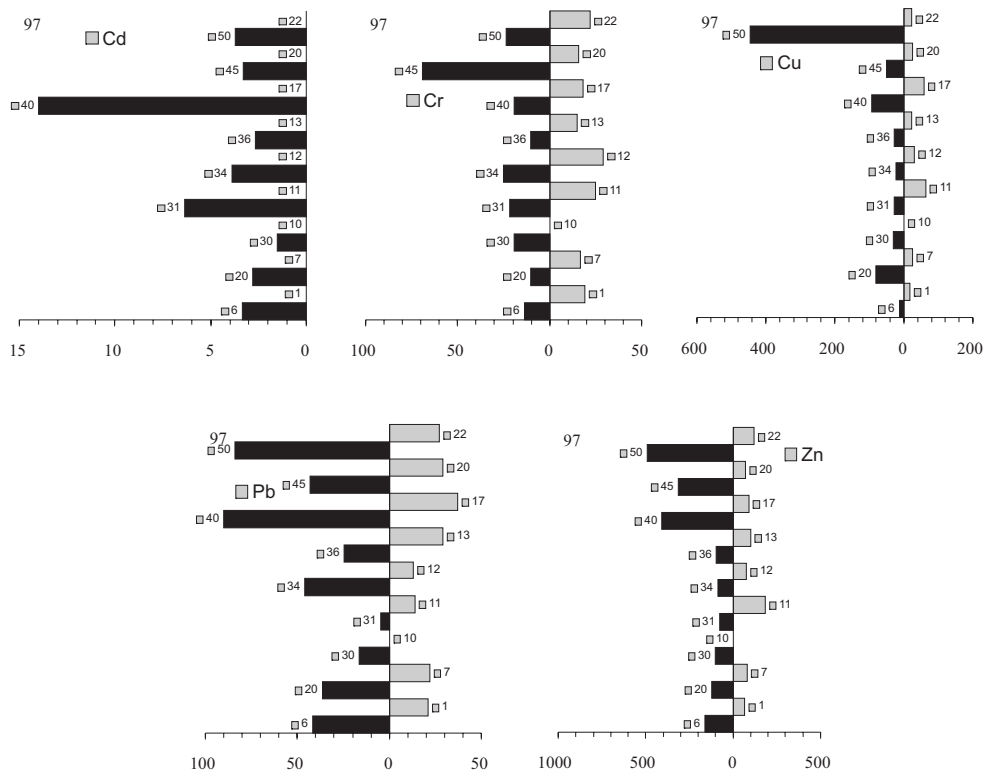
5. Porównanie zawartości metali ciężkich w środowisku wodnym potoku Malinówka przed powodzią i po powodzi (1997/1998)

Stan zanieczyszczenia środowiska wodnego potoku Malinówka, określony w roku 1998, porównano ze stanem sprzed powodzi w roku 1997. W tym celu wytypowano po 9 próbek wody i osadów dennych pobranych w różnych punktach biegu rzeki. Porównanie objęło stężenia metali ciężkich: Cd, Cr, Cu, Pb i Zn oraz parametry charakteryzujące warunki fizykochemiczne środowiska: pH, przewodnictwo elektrolityczne właściwe (PEW) oraz zasolenie reprezentowane przez stężenia anionów: F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} i PO_4^{3-} .



Rys. 2. Porównanie wartości wskaźników fizykochemicznych wody (pH, PEW – mS) oraz stężenia (mg/dm^3) Cl^- i SO_4^{2-} w wodzie potoku Malinówka przed powodzią i po powodzi 1997/1998

Na wykresach przedstawiono porównanie wartości pH, PEW oraz stężenia Cl^- i SO_4^{2-} w wodzie (rys. 2), a także metali ciężkich w osadach dennych (rys. 3). Z przedstawionych danych wynika, że po powodzi woda uległa znacznemu oczyszczeniu. Wystąpił spadek stężenia metali ciężkich, tak że woda osiągnęła standardy I lub II klasy czystości.



Rys. 3. Porównanie zawartości (mg/kg) metali ciężkich w osadach dennych potoku Malinówka przed powodzią i po powodzi 1997/1998

Niestety, wystąpiło pogorszenie stanu w zakresie zasolenia. Było ono tak znaczne, że spowodowało przesunięcie jakości wód Malinówki do pozaklasowych. Konsekwencją wzrostu zasolenia są wyższe niż przed powodzią wartości przewodnictwa (PEW).

Zaobserwowano też wzrost pH wody w stosunku do stanu sprzed powodzi. Przytoczone dane sugerują, że zanieczyszczenia metaliczne zostały wypłukane z otoczenia wysypiska i wyniesione wraz z wodą powodziową na dalsze odległości. Uruchomił się znaczny wypływ solanki, powodujący utrzymywanie się stężeń na podwyższonym poziomie. Wydaje się również, że podwyższenie pH wody potoku (w niektórych punktach nawet do wartości około 10) może sugerować przejście do wód pewnej ilości rozpuszczonego wapna, którym przesypuje się warstwy odpadów dla celów dezynfekcji. W wyniku powodzi również i osady dennie, podobnie jak woda, uległy oczyszczeniu z metali ciężkich. Generalnie, stężenia wszystkich badanych metali uległy zmniejszeniu, choć w stopniu zróżnicowanym. Należy jednak zaznaczyć, że zarejestrowano punktowe (próbka 11) znaczne zwiększenie koncentracji Zn i Cu. Jest to najprawdopodobniej skutek wycieku

zanieczyszczeń zlokalizowanych w pobliżu tego punktu. Wynik ten koresponduje z obserwowanym w tym punkcie przed powodzią znacznie podwyższonym stężeniem Zn i Cu w wodzie. Jest prawdopodobne, że silne opady powodziowe, uruchamiając wypływ wapna i równocześnie podnosząc pH wody, spowodowały unieruchomienie obu metali w osadach. Obecnie osady można zakwalifikować [2] do słabo zanieczyszczonych (ze względu na Zn, Pb i Cd) oraz do średnio zanieczyszczonych (ze względu na Cu i Cr).

Autorki niniejszej pracy serdecznie dziękują koledze dr. inż. Rafałowi Wójcikowi za pomoc w oznaczeniu anionów metodą IC.

Literatura

- [1] Adamiec E., Aleksander U., Budek L., Helios-Rybicka E., Łagan Ł., Skwarczek M., Sikora W.S., Strzebońska M., Wardas M., Wójcik R.: *Chemical Specification, Accumulation and Mobilisation of Heavy Metals in Suspended Matter and Bottom Sediments of the Odra System and its Tributaries*. Final Raport of Sub-Project 3 of the International Project, 2002, 72
- [2] Bojakowska J., Sokołowska G.: *Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych*. Przegl. Geol., vol. 46, No. 1, 1998, 49–54
- [3] Budek L., Wardas M., Kasprzyk A.: *Rozprzestrzenianie się metali ciężkich w środowisku wód powierzchniowych wokół wysypiska odpadów komunalnych w Baryczy*. Półrocznik AGH Inżynieria Środowiska, t. 5, z. 2, 2001, 397–413
- [4] Budek L., Wardas M.: *Contamination of Serafa and Malinówka Rivers (Krakow area) with heavy metals – changes after the flood of 1997*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, t. 11, nr 4–5, 2004, 286–295
- [5] Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym*. Warszawa, Wydawnictwo Geol. 1979
- [6] Kasprzyk A.: *Rozprzestrzenianie się metali ciężkich w środowisku wodnym wokół wysypiska odpadów komunalnych w Baryczy*. Kraków, Akademia Górniczo-Hutnicza 1997
- [7] <http://www.mpo.krakow.pl/barycz.html>
- [8] http://www.krakow.pl/ekologia/raport_01/czesc2.htm
- [9] Powódź 1997. Forum Naukowo-Techniczne, Ustroń k. Wisły 10–12 września 1997, IMGW, Warszawa, 554
- [10] Stanowski T.: *Przełom Malinówki*. Biuletyn Polskiego Klubu Ekologicznego, nr 9, 2001

-
- [11] Wardas M.: *Badania metali ciężkich w osadach rzecznych w rejonie Polski południowej*. [w:] Siepak J. (red.), *Problemy analityczne badań osadów dennych*, Sympozjum naukowe Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Komisja Analizy Wody, Radom – Jedlnia 2001, Poznań, 63–74
- [12] Wardas M., Budek L., Helios-Rybicka E.: *Variability of heavy metals content in bottom sediments of the Wilga River, a tributary of the Vistula River (Kraków area, Poland)*. *Appl. Geoch.*, vol. 11, 1966, 197–202