

Aleksandra Lewkiewicz-Małysa*, Elżbieta Konopka**

**OCENA JAKOŚCI WÓD PODZIEMNYCH
W REJONIE SKŁADOWANIA
PRZEMYSŁOWYCH ODPADÓW ORGANICZNYCH*****

1. WPROWADZENIE

Realnym zagrożeniem dla środowiska naturalnego mogą być różnorodne związki organiczne pochodzenia antropogenicznego – a wśród nich te o charakterze zanieczyszczeń trwałych (TZO). Do tej grupy związków zaliczyć można różnego przeznaczenia pestycydy, stosowane w przeszłości powszechnie i nadmiernie głównie do zwalczania niepożądanych szkodników w produkcji rolnej. Wykorzystując gospodarczo ich niewątpliwie pożądaną cechę, jaką w zamierzeniu jest selektywna toksyczność zróżnicowanej pod względem chemicznym dużej grupy związków organicznych – należy również mieć na uwadze negatywne skutki dla środowiska, a w szczególności dla ludzi. Wynikają one z naturalnej mobilności tych toksycznych związków, regulowanej obiegiem wód w obszarze zlewni. Przemieszczające się pomiędzy różnymi składnikami środowiska pestycydy podlegają biokoncentracji i bywają składnikami łańcucha pokarmowego różnych organizmów – w tym człowieka [5, 7, 11, 12, 14, 16].

Pestycydy produkowane i stosowane w przeszłości charakteryzowały się bardzo dużą trwałością – ich czas rozkładu (przemian chemicznych) szacowany był na kilka do kilkudziesięciu lat i wynosił na przykład dla DDT (azotoksu), γ -HCH i dieldryny około 10–30 lat. Niezależnie od tego, że obecnie dopuszczane są do stosowania pestycydy ulegające degradacji w czasie liczonemu w miesiącach – w wyniku kilkudziesięcioletniej, spontanicznej biodegradacji biocydów starszej generacji mogły i mogą w dalszym ciągu powstawać metabolity o nieokreślonej, w tym wyższej toksyczności.

Na terenie Polski znajduje się obecnie około 120 mogilników (z ponad 300 funkcjonujących w przeszłości), gromadzących ładunek 5÷7 Mt poprodukcyjnych odpadów pestycydowych i przeterminowanych środków ochrony roślin, z których na skutek korozji konstrukcji

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Wydział Górnictwa i Geoinżynierii AGH, Kraków

*** Praca wykonana w ramach badań własnych 10.10.190.343 i statutowych nr 11.11.100.196

może następować niekontrolowana migracja substancji toksycznych. Problem utylizacji odpadów pestycydowych ma wymiar powszechny – dlatego też niezależnie od praktyki długoterminowego, bezpiecznego składowania [19] prowadzone są badania nad doborem i skutecznością metod bezwarunkowego unieszkodliwiania [3, 4, 8, 15], ponadto poszukuje się nowych proekologicznych możliwości w zakresie ochrony roślin [18]. Przedmiotem badań toksykologicznych jest również skażone środowisko wodne: ze względu na kontrolę i ocenę zagrożenia przy wykorzystaniu bioindykatorów oraz usuwanie biocydów [9, 11, 12, 20].

Kryterium oceny prawidłowego funkcjonowania każdego obiektu, w którym deponowane są odpady niebezpieczne – w tym pestycydy – w systemie podziemnym i naziemnym (mogilniki i składowiska przyzakładowe) powinny być pozytywne wyniki prowadzonego monitoringu wód podziemnych [6, 10, 13]. Ogólnie można stwierdzić, że w latach 2000–2005 nastąpiła w Polsce pewna poprawa stanu wód w zakresie tych o najniższej jakości, jednak w dalszym ciągu około 20% badanych próbek wód podziemnych mieści się w zakresie najniższej V klasy jakości [17].

2. PODSTAWY TECHNICZNO-METODOLOGICZNE

Ocena jakości wód podziemnych migrujących w obszarze składowania m. in. toksycznych odpadów organicznych, a w szczególności pestycydowych – została dokonana na przykładzie jednego ze śląskich zakładów chemicznych. Na przestrzeni 90 lat działalności Zakładu produktami bądź substratami w różnych okresach czasu były: **DDT** ((1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorofenyl)-etan)), **HCB** (heksachlorobenzen), **HCH** (izomery 1,2,3,4,5,6-heksachlorocykloheksanu), a w szczególności: **lindan** (γ -HCH), fenitrotion (o,o-dimetylotiono-fosforan-3-metylo-4-nitro-fenylu)), **dichlorfos** (2,2-dichlorowinyl-dimetylo-fosforan), **chlorfen-winfos** (o,o-dietylo-fosforan(2,4-dichlorofenyl)-winyłu)), **metoksychlor** ((1,1,1-trichloro-2,2-bis(4'-metoksy-fenyl)-etan)), **atrazyna** (2-chloro-4-etylo-amino-6-izopropiolo-amino-1,3,5-triazyna), **tetradifon** (4-chlorofenyl-2,4,5-trichlorofenylosufonian), **aldryna** (1,2,3,4,10-heksachloro-1,4,5,8-heksahydro-egzo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftalen).

Odpady poprodukcyjne (posyntezyne) zawierające wymienione związki organiczne będące substancjami aktywnymi pestycydów, a także produkty ich rozkładu gromadzone są od dziesięcioleci na terenie centralnego składowiska odpadów, zajmującego obszar 10÷20 ha. Szacuje się, że globalna ilość zdeponowanych do tej pory odpadów wynosi około 160 Mt – wśród nich więcej niż połowę: 88 Mt stanowią te niebezpieczne pochodzenia organicznego.

Centralne składowisko odpadów organicznych składa się z siedmiu kwater, przy czym dwie z nich zostały już wypełnione odpadami i zrekułtywowane. Sukcesywnie rekułtywuje się pozostałe wypełnione już następne trzy kwatery. W chwili obecnej odpady z bieżącej produkcji deponowane są bezpiecznie w żelbetonowych dwóch komorach. W ewentualnym skażeniu środowiska poszczególne pięć obiektów może mieć zatem różny udział jakościowy i ilościowy. Dane ilościowe na temat depozytów wszystkich potencjalnie aktywnych pięciu obiektów zestawiono w tabeli 1.

Obszar składowiska umiejscowiony jest w zlewni potoku, reprezentowanej głównie przez utwory czwartorzędowe, wykształcone jako piaski o różnej granulacji, o miąższości 2,3÷16,8 m. Z tymi przepuszczalnymi utworami związane są dwa zasadnicze kompleksy wodonośne, przynależne do karbońskiego głównego zbiornika wód podziemnych, o typie szczelinowo-poro-

wym. Przepływ wód czwartorzędowych odbywa się w kierunku doliny potoku. Warstwy piaszczyste podścielane są nieprzepuszczalnymi glinami lub łąkami, o zróżnicowanej miąższości 0÷24,7 m [2].

Tabela 1

Globalne obciążenie aktywnych obiektów II–VI składowiska
ze względu na rodzaj deponowanych odpadów

Obiekt	Specyfikacja odpadów poprodukcyjnych:		
	odpady niebezpieczne [%]	odpady neutralne [%]	udział odpadów niebezpiecznych [%]
II	84,36	24,25	77,67
III	0,29	1,39	17,26
IV	0,00	1,68	0,00
V	3,30	72,68	4,34
VI	12,05	0,00	100
	100	100	

Ze względu na stopień szkodliwości produkcji i deponowanych odpadów – Zakład w ostatnim czasie przeprowadził różnorodne i skuteczne działania proekologiczne, w tym zastosowano odpowiednie zabezpieczenia techniczne, a skuteczność zabezpieczeń jest oceniana poprzez system monitoringu wód podziemnych. Sieć otworów obserwacyjnych składająca się z kilkunastu piezometrów uwzględnia topografię składowiska i znaczenie środowiskowe wszystkich obiektów, budowę hydrogeologiczną zlewni oraz zasięg migracji zanieczyszczeń – zgodnie z obowiązującymi w tej dziedzinie zasadami [1].

3. METODYKA BADAŃ ŚRODOWISKOWYCH I WYNIKI

Przedmiotem badań były wody podziemne infiltrujące w rejonie składowiska odpadów chemicznych, a w szczególności ich zanieczyszczenie związkami organicznymi, dokonane na podstawie wskaźnika ChZT i BZT₅ oraz koncentracji wybranych pestycydów, którymi były: DDT, HCH, metoksychlor, chlorfeninfos, fenitroton, dichlorfos atrazyna tetradifon. Próbkę wód podziemnych reprezentowały wybrane otwory piezometryczne sieci składającej się z kilkunastu obiektów P-1 ÷ P-18, a w szczególności: P-2, P-4, P-5, P-9, P-13 i P-14. Piezometr P-14 umiejscowiony był bezpośrednio w obrębie składowiska obok obecnie zapełnianych odpadami dwóch komór żelbetonowych, natomiast pozostałe piezometry zlokalizowane były zgodnie ze sływem wód podziemnych. Ze względu na wymienione wskaźniki zanalizowano wyniki wieloletnich badań chemicznych próbek wód podziemnych. Podstawowa charakterystyka wybranych piezometrów oraz stwierdzone najwyższe wartości występujących w wodach podziemnych zanieczyszczeń przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Zestawienie najwyższych wartości zanieczyszczeń wód podziemnych w wieloletnim cyklu monitorowania rejonu składowania odpadów organicznych

Dane techniczne piezometru			Wskaźniki zanieczyszczeń									
			[g/dm ³]		[µg/dm ³]							
Nazwa	Głębokość [m]	Poziom lustro [m]	ChZT	BZT ₅	DDT	HCH+ izomery	Metoksychlor	Chlorfenwinfos	Fenitroton	Dichlorfos	Atrazyna	Tetradifon
P-2	9,45	3,30	450	33,1	3,6	14,5	180	27,2	25,2	17,8	11,3	2,3
P-4	9,45	5,75	853	32,4	6,9	25,0	31	24,0	29,1	7,9	20,2	2,0
P-5	9,45	6,25	345	15,3	2,4	13,1	28	69,0	26,5	7,1	19,5	0,5
P-9	9,20	7,35	200	21,1	2,6	6,3	43	25,0	23,2	2,5	p,o,	0,9
P-13	9,20	6,50	112	28,2	5,8	14,1	20	16,7	20,0	p,o,	p,o,	0,5
P-14	15,0	5,00	77	–	5,4	65,9	5	56,4	4,6	138,8	23,0	7,0

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ ŚRODOWISKOWYCH

Od kilkudziesięciu lat Zakłady Chemiczne deponują około 160 Mt ton odpadów. Większość z nich zalicza się do odpadów niebezpiecznych. Toksyczny charakter wykazują przede wszystkim związki pochodzenia organicznego, a w szczególności pestycydy. W potencjalnym skażeniu środowiska mogą mieć znaczący udział stare obiekty obecnie już nie eksploatowane, a wśród nich obiekt II (tab. 1), charakteryzujący się najwyższym ładunkiem odpadów niebezpiecznych.

Na przykładzie wybranych piezometrów: P-2, P-4, P-5, P-9, P-13 i P-14 dokonano długookresowej oceny stanu wód podziemnych (tab. 2). Podstawą oceny była obecność i koncentracja składników organicznych, specyficznych dla profilu produkcji Zakładu. Ogólną zawartość substancji organicznych scharakteryzowano poprzez wskaźniki ChZT i BZT₅. Szczególnej ocenie poddano wytwarzane w Zakładzie na przestrzeni lat pestycydy, w tym również te, których produkcji już zaprzestano, a to ze względu na długi czas ich półtrwania (DDT – 8 lat). Uzyskane wyniki porównano z wartościami wskaźników określającymi jakość wód podziemnych w klasach I–V (zgodnie z w dalszym ciągu obowiązującym w Polsce Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dn. 11.02.2004).

W wodach podziemnych stwierdzono nieregularne występowanie wszystkich wytypowanych składników szkodliwych, a ich zakres stężeń podlegał znacznym wahaniom: od spora-

dycznie minimalnych ilości charakterystycznych dla wody I klasy jakości, do najczęściej występujących wartości dla jakości V klasy.

Obecność w wodach podziemnych związków organicznych pośrednio sygnalizowały podwyższone wartości ChZT: do 853 mg O₂/dm³, oraz BZT₅: do 33,1 mg O₂/dm³. Z porównania tych wartości wynika, że występujące związki organiczne trudno ulegają biodegradacji. Wskaźniki te nie występuje wprawdzie w charakterystyce badanych wód, jednak wody powierzchniowe o podobnych parametrach należą do V klasy jakości. Niezależnie zatem od wartości ChZT zanalizowano występowanie w wodach podziemnych określonych pestycydów, których wystąpienie należało brać pod uwagę ze względu na depozyt składowiska. Stwierdzane ich zawartości zmieniały się w szerokich granicach, na przestrzeni lat nie zaobserwowano zmian systemowych.

Najwyższe koncentracje zanieczyszczeń pestycydowych stwierdzone w wodach podziemnych przedstawiają się następująco:

DDT	– 6,9 µg/dm ³ ,
HCH	– 65,9,
metoksychlor	– 180,
chlorfenwisfos	– 69,
fenitrotion	– 29,1,
dichlorfos	– 138,8,
atrazyna	– 23,0,
tetradifon	– 7,0 µg/dm ³ .

Obowiązujące Rozporządzenie MŚ nie obejmuje wprawdzie tak szerokiej specyfikacji pestycydów, ale ze względu na charakter produkcji Zakładu takie podejście jest w pełni uzasadnione.

5. PODSUMOWANIE

Długoterminowe składowanie poprodukcyjnych odpadów pestycydowych stwarza możliwość przedostawania się tych toksycznych substancji do środowiska, a w szczególności do wód podziemnych. Obiekty starszej generacji nie mogą stanowić skutecznego zabezpieczenia zarówno ze względu na jakość ówczesnie użytych materiałów i wykonanie, a także na postępujący proces niszczenia. Odnosić się to może zarówno do istniejących jeszcze mogilników, jak i do omawianego przyzakładowego składowiska.

Na podstawie wyników badań chemizmu wód podziemnych migrujących w rejonie deponowania odpadów pestycydowych można stwierdzić, że koncentracje szkodliwych składników zmieniały się w szerokim zakresie: przyjmując przejściowo dla poszczególnych pestycydów wartości dla wód I–II klasy, chociaż najwyższe wartości wszystkich składników deklasowały ją do najniższej – V klasy jakości, świadczącej o nasileniu się w tym rejonie swoistych oddziaływań antropogenicznych. Zanieczyszczenia pochodzenia organicznego migrują w sposób dynamiczny: rodzaj zanieczyszczenia oraz kierunek jego rozprzestrzenienia się w terenie nie jest możliwy do przewidzenia. W ochronie wód podziemnych skutecznym być może wyłącznie system zabezpieczeń uniemożliwiający przedostawanie się toksykantów poza jakikolwiek obiekt magazynujący, tak, jak to ma miejsce w przypadku dwóch kwater, w których aktualnie deponuje się odpady poprodukcyjne.

LITERATURA

- [1] Adamek M.: *Metody badań i rozpoznawania wpływu na środowisko gruntowo-wodne składowisk odpadów stałych*. Wyd. El-Press, 2000
- [2] Aniszczuk M., Górnik M.: *Dokumentacja określająca warunki hydrogeologiczne terenu centralnego składowiska odpadów „Rudna Góra” Zakładów Chemicznych „Organika-Azot SA” w Jaworznie*. Katowice, 1998
- [3] Biziuk M. (red.): *Pestycydy, występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*. Warszawa, Wyd. N-T 2001
- [4] Biegańska J.: *Unieszkodliwianie odpadowych środków ochrony roślin metodą detonacyjnego spalania*. Z.N. PŚI Inżynieria Środowiska, 49, 2003, 7–131
- [5] Dobosz B., Jaskólecki H.: *Pozostałości pestycydów w żywności pochodzenia roślinnego*. Problemy Ekologii, 4, 2007, 187–190
- [6] Dziennik Ustaw Nr 32 z dn. 1 marca 2004. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 11 lutego 2004 w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych
- [7] Gałuszka A.: *Toksyczne związki organiczne w środowisku przyrodniczym*. Przegląd Geologiczny, 8, 2000
- [8] Gryglewicz S., Stolarska M., Piechocki W.: *Katalityczne hydroodchlorowanie pestycydów z rodziny DDT i chloropochodnych cykloheksanu*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 14, 2007, 77–88
- [9] Guz K., Doroszkiewicz W.: *Kontrola i ocena jakości wody w ochronie środowiska i zdrowia publicznego*. Ekologia i Technika, 4, 2003
- [10] Hordejuk T., Nowicki Z.: *Monitoring jakości wód podziemnych – stan obecny i zamierzenia na przyszłość*. Przegląd Geologiczny, 6, 2000
- [11] Ignatowicz-Owsieniuk K.: *Zastosowanie metod biologiczno-chemicznych do usuwania zanieczyszczeń pestycydowych z wody*. Rocznik Ochrony Środowiska, 4, 2002, 229–240
- [12] Kaleta J.: *Pestycydy w środowisku wodnym*. Z.N. PRz Budownictwo i Inżynieria Środowiska, 38, 2004, 23–37
- [13] Kazimierski B.: *Sieć stacjonarnych obserwacji wód podziemnych na terenie Polski – zasady organizacji*. Przegląd Geologiczny, 6, 2000
- [14] Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M., Winnicki T.: *Pesticides – a serious hazard to environment in Poland*. Environment Protection Engineering, 3–4, 2002, 83–94
- [15] Oleszczuk P.: *Unieszkodliwianie odpadów niebezpiecznych z zastosowaniem procesów obróbki fizyczno-chemicznej. Unieszkodliwianie odpadów zawierających związki organiczne*. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 5, 2002
- [16] Sadecka Z.: *Migracja pestycydów w środowisku*. Ekotechnika, 1, 2002, 44–46
- [17] Rocznik Statystyczny. Ochrona środowiska. Warszawa, GUS, 2006
- [18] Wolski T., Ludwiczuk A.: *Naturalne pestycydy i ich zastosowanie w ochronie roślin*. Przemysł Chemiczny, 6, 2002, 370–373
- [19] Wołkowicz S., Strzelecki R.: *Mogilniki – drogi likwidacji problemu odpadów*. Przegląd Geologiczny, 6, 2000
- [20] Załęska-Radziwił M., Łebkowska M.: *Systemy oceny zagrożenia środowiska wodnego*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 1, 2003, 7–15