

Elżbieta Krajewska\*, Krystyna Niesiobędzka\*

**WPŁYW ZASOLENIA SPŁYWÓW POWIERZCHNIOWYCH  
NA WYMYWANIE METALI Z PYŁÓW ULICZNYCH DO FAZY WODNEJ**

**THE INFLUENCE OF SURFACE FLOW SALINITY ON ELUTION  
OF HEAVY METALS FROM STREET DUST TO AQUEOUS PHASE**

**Słowa kluczowe:** metale ciężkie, spływy powierzchniowe, pył uliczny.

**Key words:** heavy metals, surface flow, street dust.

*Street dust and urban runoff from Warsaw streets were determined. Samples of urban runoff were collected in winter time. Several trends were identified between concentrations of heavy metals in winter runoff and their physical and chemical properties. Conductivity was mainly influenced on concentrations of heavy metals (Zn, Cu, Pb). Increase of conductivity and also decrease of pH caused increase metal concentrations. The bath test of street dust was conducted by adding deionised water and artificial winter road runoff (1M NaCl). Heavy metals concentrations were a few time higher in NaCl than water and even natural road dust leachates. Only Zn concentration was the same. The results showed that heavy metals associated with the too first fractions (exchangeable and carbonate) are easy leachate to road runoff, especially in winter time when roads are de-ice. In effect mobile fractions of heavy metals polluted soils and surface water near the roads.*

## 1. WPROWADZENIE

Pył zdeponowany na drogach, zwany pyłem ulicznym, stanowi znaczące zanieczyszczenie środowisk miejskich. W dużych aglomeracjach o pochodzeniu pyłu ulicznego decyduje głównie komunikacja oraz emisje przemysłowe. Najpoważniejszym problemem, stanowiącym o toksyczności pyłów ulicznych, jest występowanie w nich znacznych ilości pierwiastków metalicznych. Wielokrotne obserwacje dowodzą, że ilości opadu metali wraz

---

\* *Dr Elżbieta Krajewska; e-mail: elzbieta.krajewska@is.pw.edu.pl i dr Krystyna Niesiobędzka; e-mail: krystyna.niesiobedzka@is.pw.edu.pl – Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska, ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa; tel.: 22 234 59 53.*

z pyłami są kilkakrotnie większe w przy trasach komunikacyjnych o dużym natężeniu ruchu [Murakami 2009; Banerjee 2003]. Pył uliczny ma wpływ na stan jakości innych elementów środowiska. Unoszony z jezdni pod wpływem ruchu pojazdów lub zmywany z powierzchni i przenoszony wraz ze spływami powierzchniowymi stanowi istotne źródło zanieczyszczenia metalami ciężkimi ekosystemu wodnego i glebowego [Krajewska 2003].

Spływy powierzchniowe z dróg, obciążone znaczną zawartością chlorków, zwłaszcza w okresie zimowym, zawierają także metale ciężkie w dużych stężeniach, co dowodzi wysokiej zdolności uruchamiania metali z frakcji wymiennej do fazy wodnej.

W warunkach obniżonego pH metale z frakcji węglanowej dość łatwo ulegają wymywaniu. W środowisku wielkomiejskim wartości pH wód powierzchniowych i opadowych dość często są obniżone, dlatego też bardzo prawdopodobna jest mobilizacja metali z tej frakcji do fazy wodnej. Obniżone pH gleb daje możliwość uruchamiania do roztworu glebowego metali, które wraz z pyłem przedostały się do gleb.

Nadmierna kumulacja metali ciężkich w warstwie powierzchniowej gleb stanowi jedną z podstawowych przyczyn ich degradacji chemicznej oraz zanieczyszczenia wód glebowo-gruntowych i powierzchniowych. Nagromadzenie w glebach metali ciężkich, szczególnie w formie łatwo dostępnej dla roślin, prowadzi w konsekwencji do nadmiernego ich pobierania przez rośliny i stwarzania poważnego zagrożenia dla zdrowia ludzi i zwierząt [Krajewska 2008].

## 2. MATERIAŁ BADAWCZY I ZAKRES BADAŃ

Materiał badawczy stanowiły spływy powierzchniowe z ulic Warszawy oraz odcieki mokrych pyłów ulicznych pobrane na przestrzeni lat 2006–2008. Próby pobierano w sezonie zimowo-wiosennym, podczas wiosennych roztopów. Łącznie pobrano 25 próbek spływów powierzchniowych. Roztwory pobierano do szklanych pojemników, a następnie po przesączeniu poddano badaniom określającym podstawowe wskaźniki fizyczno-chemicznego zanieczyszczenia wód, jak: pH, przewodność właściwa, stężenie jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ . Zarówno w przesączach, jak i w wysuszonym pyłe pozostałym na sączku określono stężenia metali ciężkich (Zn, Cu, Pb). Do badań wykorzystano również 25 próbek pyłów ulicznych zebranych w okresie bezopadowym, na przestrzeni trzech ostatnich lat. Próby zbierane były przez zmiatanie pyłów nylonową szczotką do szklanych pojemników, a następnie po przetransportowaniu do laboratorium, gdzie były suszone powietrznie i przesiewane przez sito o średnicy 1 mm. Na tak przygotowanym materiale przeprowadzono eksperyment wymywania metali z pyłu ulicznego za pomocą wody destylowanej oraz 1-molowego roztworu NaCl. Ekstrakcję prowadzono przez 1-godzinne mieszanie reagentów w stosunku wagowym 10 g pyłu/100 g roztworu. Ekstrakty po przesączeniu poddano analizie na zawartość cynku, miedzi i ołowiu. Oznaczenie całkowitej zawartości metali przeprowadzono również w próbkach pyłu użytego do ekstrakcji.

### 3. WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Badania odcieków mokrych pyłów ulicznych wykazały ich duże zróżnicowanie. Odcieki charakteryzował dość szeroki zakres przewodności właściwej: od wartości niskich – 203  $\mu$  S/cm do bardzo wysokich – 53 300  $\mu$  S/cm. Zważywszy, że próby pobierano w okresie pozimowym, okres poboru może tłumaczyć bardzo wysoką wartość przewodności. W niektórych punktach na ulicach mogła zalegać jeszcze sól stosowana zimą do ich odładzania, co znacznie zwiększa przewodność właściwą spływów powierzchniowych. Potwierdzają to stężenia jonów chlorkowych w badanych odciekach, których najwyższą i najniższą wartość odnotowano w tych samych próbach co wartości przewodności właściwej: najniższa 21,3 mg Cl<sup>-</sup>/l, a najwyższa 22 720 mg Cl<sup>-</sup>/l. Współczynnik korelacji pomiędzy zawartością Cl<sup>-</sup> a przewodnością właściwą wyniósł (0,97).

Niskie wartości stężenia siarczanów, jakie zanotowano w badanych odciekach, nie miały istotnego wpływu na wartość przewodności właściwej.

Odcieki pyłów mokrych charakteryzował słabo zasadowy odczyn, który wyrażają wartości pH od 7,5 do 8,2. Zauważono, że pomiędzy pH a przewodnością właściwą oraz zawartością jonów chlorkowych istnieje zależność odwrotna, o współczynnikach korelacji (-0,75). Zakresy oraz średnie wartości wskaźników zanieczyszczenia spływów powierzchniowych podano w tabeli 1.

**Tabela 1.** Wskaźniki zanieczyszczenia spływów powierzchniowych. Zakresy, średnia

**Table 1.** Contaminants of road runoff water. Ranges and mean

Wskaźnik zanieczyszczenia				
wartości wskaźników	przewodność wł. [ $\mu$ S/cm]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	pH
Minimalne	203	21	2	7,5
Maksymalne	53 300	22 720	375	8,2
Średnie	6229	2941	60	7,9

Wśród badanych odcieków najbardziej wyróżniającym się jest odciek, który charakteryzuje najniższa wartość pH, a przewodność właściwa wielokrotnie wyższa od pozostałych. W tej próbce wykryto najwyższe bądź podwyższone stężenia badanych metali.

Metalem występującym w odciekach w największych ilościach był cynk (Zn). Średnie stężenie tego metalu w próbach wyniosło 0,123 mg/l. Średnie stężenie ołowiu (Pb) było na 3-krotnie niższym poziomie i wynosiło 0,040 mg/l, miedzi (Cu) natomiast w odciekach odnotowano ponad 6 razy mniej niż cynku, ze średnim stężeniem 0,019 mg/l. Zakresy oraz średnie stężenia metali w badanych roztworach przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Stężenia metali ciężkich w spływach powierzchniowych. Zakres, średnia**Table 2.** Heavy metal concentrations in road runoff water. Ranges and mean

Wartość stężeń	Zn [mg/l]	Pb [mg/l]	Cu [mg/l]
Minimalna	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Maksymalna	0,429	0,169	0,134
Średnie	0,123	0,040	0,019

Badając odcieki pyłów mokrych zaobserwowano, że próby, które charakteryzowała najwyższa przewodność właściwa, wykazywały podwyższone wartości stężeń metali ciężkich. Wzrost przewodności spowodowany był obecnością jonów chlorkowych, które w sezonie zimowym występowały w spływach z powodu posypywania ulic solą w celu ich odlodzenia. Im wyższa była zawartość jonów chlorkowych, tym wyższe wartości stężeń metali obserwowano w spływach powierzchniowych z ulic. W odniesieniu do badanych roztworów zaobserwowano istotną zależność między stężeniem metalu w odcieku a przewodnością właściwą. Współczynnik korelacji wyniósł dla cynku – 0,60, dla ołowiu – 0,69, dla miedzi natomiast – 0,84. Współczynnik korelacji pomiędzy stężeniem Zn a zawartością jonów chlorkowych wyniósł 0,63, w przypadku ołowiu 0,73, a w przypadku miedzi 0,77. Sugerowałoby to, że posypywanie ulic solą w okresie zimowym może skutkować wymywaniem większych ilości metali przez spływy roztopowe i wprowadzaniem ich do innych elementów środowiska. Ponieważ rozpuszczalne formy metali są najbardziej mobilne, zatem przydrożne gleby czy też wody powierzchniowe, które są odbiornikami spływów powierzchniowych z ulic, są w tym okresie znacznie bardziej narażone na zanieczyszczenie metalami ciężkimi niż w innych porach roku.

Mobilność i biodostępność metali w środowisku jest przede wszystkim zależna od form fizykochemicznych, w jakich metal jest związany z pyłem. Za najważniejsze źródło przedostawania się metali do pozostałych komponentów środowiska uważa się frakcję wymienną. Metale związane z tą frakcją najłatwiej ulegają wymywaniu, stąd obecność metali w tej frakcji świadczy o ich biodostępności i mobilności. Drugą frakcją, z której bardzo prawdopodobna jest mobilizacja metali do fazy wodnej, jest frakcja węglanowa. W warunkach obniżonego pH metale obecne w tej frakcji dość łatwo ulegają wymywaniu, co świadczy o ich biodostępności i mobilności.

Na podstawie przeprowadzonych badań zauważono, że w odciekach, które charakteryzuje obniżone pH, wzrastały stężenia wymywanych metali. Dla zależności Zn/pH współczynnik korelacji wyniósł (-0,76), Cu/pH natomiast (-0,87). Obniżona wartość pH może powodować uruchamianie metali z frakcji węglanowej i znacznie podnosić jego stężenie w roztworze wodnym.

W badanych odciekach najlepiej do fazy wodnej przechodziły kolejno Zn, Pb i Cu.

Opierając się na przedstawionych spostrzeżeniach założono, że stopień wymycia metali do fazy wodnej zwiększa się wraz ze wzrostem przewodności właściwej ekstrahenta. Spływy powierzchniowe z ulic porze zimowej i wczesno-wiosennej mogą zatem stanowić znaczące źródło wprowadzania łatwo przyswajalnych form metali ciężkich do gleb i cieków wodnych, które są bezpośrednimi odbiornikami tychże spływów.

W celu potwierdzenia postawionej tezy przeprowadzono wstępne badania poddając suche pyły uliczne ekstrakcji wodą oraz 1-molowym roztworem NaCl. Stężenia metali w badanych pyłach podano w tabeli 3.

**Tabela 3.** Stężenia metali ciężkich w pyłach ulicznych. Zakresy, średnia

**Table 3.** Heavy metal concentrations in street dust. Ranges and mean

Stężenie	Zn [mg/kg·s m]	Pb [mg/kg·s m]	Cu [mg/kg·s m]
Minimalne	144,10	18,72	19,61
Maksymalne	152042	181,20	909,40
Średnie	347,87	50,53	109,05

Po 1-godzinnej ekstrakcji we wszystkich odciekach oznaczono stężenia metali, a w ekstraktach wodnych dodatkowo pH, stężenie jonów Cl<sup>-</sup> oraz przewodność właściwą. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

**Tabela 4.** Stężenia metali w wyciągu wodnym i 1 M NaCl. Zakres, średnia

**Table 4.** Heavy metal concentrations in leachates of water and 1M NaCl. Ranges and mean

Stężenia metali w wyciągu		Zn [mg/l]	Pb [mg/l]	Cu [mg/l]	Przewodnictwo wł. [μS/cm]
H <sub>2</sub> O	minimalne	0,038	0,023	0	121
	maksymalne	0,180	0,192	0,106	5000
	średnia	0,076	0,090	0,032	1250
NaCl	minimalne	0,047	0,182	0,077	76 000
	maksymalne	0,920	0,272	0,203	
	średnia	0,120	0,212	0,121	

Wyniki badań wskazują, że metale zawarte w pyłach ulicznych dość łatwo ulegają wymywaniu do fazy wodnej. W wielu wypadkach wodne ekstrakty wykazywały stężenia metali wyższe niż odnotowano w naturalnych odciekach pyłów ulicznych. Szczególnie widoczne jest to w odniesieniu do ołowiu, którego średnie stężenie odnotowane w wyciągach wodnych było ponad 2-krotnie wyższe niż w naturalnych spływach powierzchniowych. W odniesieniu do zawartości tego metalu w pyłach, stopień wymycia ołowiu wahał się na poziomie 2,4%, podczas gdy stopień wymywania miedzi wynosił 0,44%, a wymywania cynku

ok. 0,29%. Należy zauważyć, że wodne ekstrakty pyłów ulicznych, w niektórych wypadkach wykazywały dość wysokie stężenia jonów chlorkowych, a co za tym idzie wartości przewodności właściwej. Chociaż pyły do eksperymentu zbierano w sezonie letnim, to przewodność właściwa wyciągów wodnych dochodziła nawet do poziomu mniej zasolonych odcieków zimowych, co mogło wpływać na wzrost wymywalności metali.

Wykorzystując do ekstrakcji 1-molowy roztwór NaCl o przewodności właściwej 76 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  uzyskano znacznie wyższy stopień wycięcia w odniesieniu do wszystkich metali. Ołów uległ wycięciu na poziomie 5,5%, a jego stężenia w roztworze znacznie przekraczały wyniki dla ekstraktów wodnych, a także dla naturalnych odcieków. Znacznie wzrosły również stężenia pozostałych metali. Średnie stężenie miedzi i cynku w ekstrakcie NaCl wzrosło prawie 4-krotnie w porównaniu do ekstraktów wodnych. W porównaniu do naturalnych odcieków stężenie cynku dopiero w tym wypadku osiągnęło ich poziom.

Według różnych autorów mobilność metali związanych w pierwszych dwóch frakcjach (wymiennej i węglanowej) nie zawsze przedstawia się tak samo. Prawdopodobnie wynika to z indywidualnych właściwości pyłu, którego skład geochemiczny zmienia się w zależności od miejsca poboru [Achmed 2006, Jaradat 2004].

W pyłe zbieranym z ulic Hong Kongu mobilność i biodostępność metali zmniejsza się w następującym porządku:  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$ , przy czym zwykle większa jest w pyłe niż w glebie [Li 2001]. Inni autorzy pod względem mobilności i biodostępności szeregują metale w następującej kolejności  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni}$  [Charlesworth 2003]. Według jeszcze innych doniesień natomiast kolejność ta przedstawiała się następująco:  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr}$  [Tokahoglu 2006].

Zarówno w badanych pyłach i ich ekstraktach przy wycięciu i wodą i 1-molowym roztworem NaCl najlepiej do fazy wodnej przechodziły kolejno Pb, Cu, Zn.

#### 4. WNIOSKI

1. W naturalnych odciekach pyłów mokrych obserwuje się zwiększone stężenia Zn, Cu i Pb w miarę wzrostu ich przewodności właściwej oraz zmniejszenie wartości pH.
2. Wstępne wyniki badań wskazują, że poziom zasolenia ekstrahenta może mieć znaczący wpływ na wycięwanie metali do fazy wodnej. Stopień wycięcia metali z pyłu do fazy wodnej wielokrotnie się zwiększył przy ekstrakcji 1M NaCl w porównaniu do wycięwania wodą.
3. Im większa zawartość jonów chlorkowych, a co za tym idzie, im wyższa wartość przewodności właściwej spływów roztopowych, tym większe prawdopodobieństwo podwyższonych stężeń metali w odciekach.
4. W okresie zimowym zasolone spływy powierzchniowe z dróg mogą stanowić istotne źródło wprowadzanych do przydrożnych gleb i cieków wodnych zwiększonych ilości najbardziej mobilnych form metali ciężkich.

## PIŚMIENNICTWO

AHMED F., ISHIGA H. 2006. Trace metal concentrations in street dust of Dhaka city, Bangladesh. *Atmospheric Environment* 40: 3835–3844.

BANERJEE ANJU D.K. 2003. Heavy metal levels and solid phase speciation in street dust of Delhi, India. *Environmental Pollution* 123: 95–105.

CHARLESWORTH S., EVERETT M., MCCARTHY R., ORDONEZ A., DE MIGUEL E. 2003. A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in large and a small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK. *Environment International* 29: 563–573.

JARADAT Q.M., MOMANI K.A., JBAAH A-A.Q., MASSADEH A. 2004. Inorganic analysis of dust fall and office dust in an industrial area of Jordan. *All Elsevier Journals*: 139–144.

KRAJEWSKA E., WOJTKOWSKA M., NIESIĘDZKA K. 2005. Spływy powierzchniowe jako źródło zanieczyszczenia metalami ciężkimi małych cieków wodnych. Obieg Pierwiastków w Przyrodzie. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa. Monografia t. III: 174–178.

KRAJEWSKA E., NIESIĘDZKA K. 2008. Pyły uliczne jako źródło zanieczyszczenia wielkomiejskiego ekosystemu glebowego metalami ciężkimi. *Ekotoksykologia w ochronie Środowiska*. Wrocław. Materiały konferencyjne: 197–202.

LI X., POON C., LIU P.S. 2001. Heavy metal contamination of urban soils and street dust in Hong Kong. *Applied Geochemistry* 16: 1361–1368.

MURAKAMI M., NAKAJIMA F., FURUMAI H. 2009. Sorption behavior of heavy metal species by soakway sediment receiving urban road runoff from residential and heavily trafficked areas. *Journal of Hazardous Materials* 164: 707–712.

TKAHOGLU S., KARTAL S. 2006. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from Organized Industrial District in Kayseri (Turkey). *Atmospheric Environment* 40: 2797–2805.