

## Migracja WWA z nieuszczelnionego składowiska odpadów do wód podziemnych

*Czesława Rosik-Dulewska  
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN  
Urszula Karwaczyńska, Tomasz Ciesielczuk  
Uniwersytet Opolski*

### 1. Wstęp

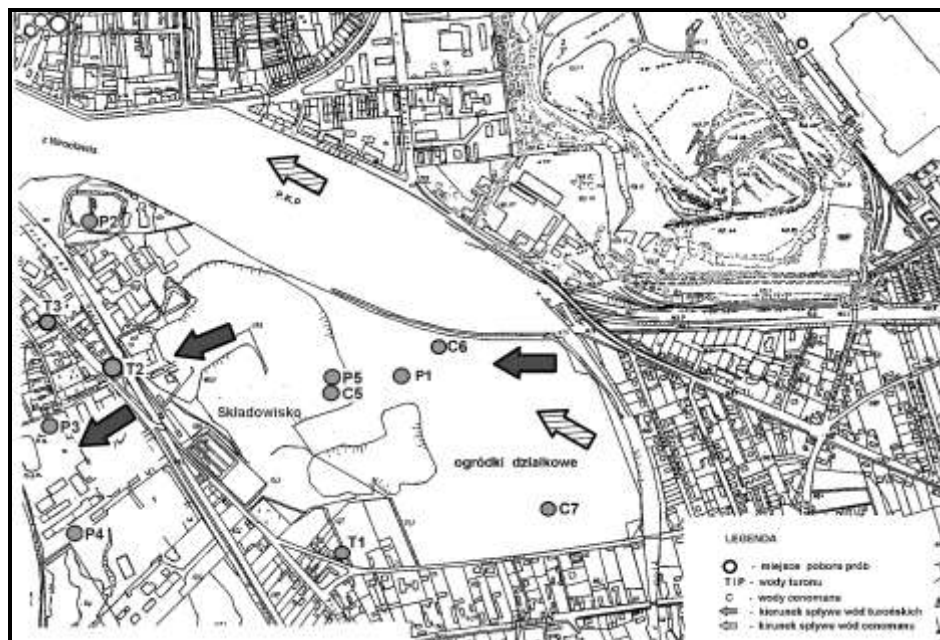
Odpady komunalne deponowane na składowiskach stanowią potencjalne zagrożenie dla środowiska wód podziemnych. [6]. Jednak w przypadku stosowania współczesnych uszczelnień to zagrożenie jest minimalizowane. Powstające odcieki które są zwykle znacznie obciążone zarówno związkami nieorganicznymi jak i organicznymi [11], są usuwane poza obręb składowiska i poddawane oczyszczaniu. Jednak gdy miejsca składowania nie uszczelniono, odcieki składowiskowe gromadzące się w spągu składowiska mogą przenikać w głąb gruntu, stanowiąc poważne obciążenie wód podziemnych. Szczególnie istotne jest to w przypadku skał spękanych i skawernowanych. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są zanieczyszczeniem szeroko rozpowszechnionym i występują w mieszaninie we wszystkich komponentach środowiska [1, 3, 10]. WWA wraz z innymi związkami organicznymi występującymi w odciekach składowiskowych mają swoje źródło w materiałach zdeponowanych na składowisku jak również powstają w czasie rozkładu materii organicznej zawartej w odpadach [2, 7÷9]. Węglowodory te jakkolwiek słabo rozpuszczalne w wodzie, mogą jednak przemieszczać się w tym środowisku z uwagi na to iż inne związki organiczne współwystępujące w odciekach pełnią niejako rolę rozpuszczalników [10]. Związki te zawarte w wodach podziemnych które mogą być wykorzystywane jako wody pitne, ze względu na swoje mutagenne oddziaływanie stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzi.

Celem prowadzonych badań było określenie migracji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zawartych w wodach odciekowych składowiska odpadów do poziomów wód podziemnych występujących w obszarze jego oddziaływania.

## 2. Metodyka

### 2.1. Teren badań

Jako obiekt badań wybrano składowisko odpadów komunalnych „Grundman” w Opolu (rysunek 1).



**Rys. 1.** Obszar badań z zaznaczonymi miejscami poboru oraz kierunkami spływu wód podziemnych

**Fig. 1.** Research area with marked sampling points and underground water flow directions

Składowisko jest zlokalizowane w nieczynnym kamieniołomie powstałym po eksploatacji margli wapienistych pozyskiwanych do wypału klinkieru. Kamieniołom był eksploatowany jako składowisko w latach 1945÷98. Na badanym obszarze występują dwa poziomy wód podziemnych – turoński i cenomański.

Poziom turoński ma charakter szczelinowy. Skałą wodonośną są margle i wapień margliste turonu, na głębokości kilku do 35m ppt. Ze względu na zmienność skał w profilu turonu szczeliny mają często niewielki zasięg i są

wypełnione materiałem ilastym, co ogranicza cyrkulację wody. Taki charakter warstwy uniemożliwia szybki przepływ wód, wraz z zanieczyszczeniami wnoszonymi wraz z odciekami z masy zdeponowanych odpadów. Zwierciadło wód tego poziomu zalega na głębokości 1,5÷2,5m ppt. i jest swobodne. Ilość płynącej wody zależy tu od spękania skały i wielkości opadów atmosferycznych.

Współczynnik filtracji dla margli wapnistych wynosi  $4,2 \times 10^{-5}$  m/s. Migracja wód w spągowych częściach turonu jest utrudniona dlatego, że zbudowane są one z margli ilastych, w których spękania i szczeliny mają ograniczony zasięg i niewielkie rozwarcie i są zazwyczaj wypełnione materiałem ilastym. Ich współczynnik filtracji wynosi  $1,7 \times 10^{-7} - 4,2 \times 10^{-9}$  m/s. Zasilanie poziomu turońskiego następuje głównie przez wody opadowe na całej powierzchni wychodni poprzez warstwę zwietrzliny oraz infiltrację z utworów czwartorzędowych. Wody tego poziomu przemieszczają się w kierunku południowo-zachodnim.

Kilkumetrową warstwę margli ilastych traktowano jako barierę uniemożliwiającą pionowe kontakty wód turonu z niżej położonym poziomem wód cenomanu.

Zwierciadło wód poziomu cenomańskiego zalega na głębokości 15÷17 metrów ppt. i jest napięte. Warstwą napinającą w stropie są margle turonu, natomiast w spągu ility kajpru. Warstwę wodonośną stanowią różnoziarniste piaskowce cenomanu o współczynniku filtracji od  $8,4 \times 10^{-4} - 2,6 \times 10^{-5}$  m/s. Zalegają one na głębokości 35÷65m ppt. Zasilanie wód tego poziomu odbywa się głównie poprzez wychodnie na skrzydłach Niecki Opolskiej. Wody tego poziomu przemieszczają się w kierunku północno-wschodnim.

Nieczynny kamieniołom był użytkowany jako miejskie składowisko odpadów od roku 1945, w którym odpady zalegają od spągu na głębokości 25 m ppt. Ostatni raz składowisko było wykorzystywane do deponowania odpadów popowodziowych w roku 1997. Powierzchnia składowiska – obecnie zrehabilitowana poprzez wyrównanie, oraz nawiezenie warstwy gleby urodzajnej i wysiew mieszanki traw, wynosi 15 ha.

## **2.2. Metody**

Na około 24 godziny przed poborem każdy piezometr był odpompowywany przez 45 minut. Próby pobierano do szklanych butelek zamykanych szlifowanym korkiem. Na miejscu poboru dokonywano utrwalenia prób metanolem, a następnie przewożono je bez dostępu światła do laboratorium. Próby ekstrahowano poprzez wstrząsanie z heksanem (Chempur-HPLC) przez 2 godziny. Ekstrakty po zateżeniu były oczyszczane przy użyciu tlenku glinu (Aldrich) na kolumnach szklanych. Zateżone eluaty analizowano metodą GC-FID (Varian 3800) na 30 metrowej kolumnie ZB-5. W każdej próbie oznaczano 16 pojedynczych związków rekomendowanych do monitoringu przez Amerykań-

ską Agencję Ochrony Środowiska (US-EPA): naftalen (NAPH), acenaftylen (ACY), acenaften (ACE), fluoren (FLU), fenantren (PHE), antracen (ANT), fluoranten (FLA), piren (PYR), benzo(a)antracen (BaANT), chryzen (CHR), benzo(b,k)fluoranten (Bb,kFLA), benzo(a)piren (BaPYR), dibenzo(a,h)antracen (DahANT), indeno(1,2,3-cd)piren (IPYR), benzo(g,h,i)perylen (BghiPER). Temperatura dozownika chromatografu wynosiła 250°C, a detektora 300°C. Program temperaturowy pieca rozpoczął się przy 100°C, utrzymywanych przez 2min, a następnie przy naroście 5°C/min osiągnęto 300°C, którą to temperaturę utrzymywano przez 10 min. Przepływ gazu nośnego (He) ustawiono na 1 ml/min. Limit detekcji wynosił 0,1÷0,5 ng dla pojedynczego związku. Do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej użyto certyfikowanych wzorców WWA (2000 µg/ml każdego związku; LGC Promochem Corporation, Teddington, UK). Ponadto obliczono stosunki stężeń WWA: ANT/(ANT+PHE), BaA/(BaA+CHR), FLA/(FLA+PYR) dla wyróżnienia związków pochodzenia petrogenicznego, ze spalania paliw płynnych oraz spalania paliw stałych [4].

### 3. Wyniki i dyskusja

Sumy zawartości 16 oznaczanych WWA w wodach podziemnych poziomu turońskiego (tabela 1) pobieranych na napływie (P-1) w okresie prowadzonych badań uległy znacznemu zmniejszeniu (z 3,32 µg/dm<sup>3</sup> w roku 1997 do 0,33 µg/dm<sup>3</sup> w roku 2006). W początkowym okresie badań (w 1997 r. po powodzi tysiąclecia) najwięcej oznaczono antracenu (1,60 µg/dm<sup>3</sup>), a następnie (w sekwencji malejącej) benzo(a)antracenu (0,82 µg/dm<sup>3</sup>), fluorantenu (0,42 µg/dm<sup>3</sup>) i fenantrenu (0,31 µg/dm<sup>3</sup>). Po dziewięciu latach zawartość powyższych związków znacznie się obniżyła (od 160 razy dla antracenu do 31 razy dla fenantrenu).

**Tabela 1.** Sumy 16 WWA w wodach podziemnych w latach 1997 i 2006 [µg/dm<sup>3</sup>]

**Table 1.** Sums of 16 PAHs in underground waters in the years 1997 and 2006 [µg/dm<sup>3</sup>]

Próba	1997	2006
P-1	3,32	0,33
P-2	9,03	0,89
P-3	4,86	0,69
P-4	5,29	0,77
P-5	8,64	0,58
C-5	-	1,08
C-6	-	0,73
C-7	8,54	0,88

‘-’ nie badano

Sumy zawartości 16 WWA oznaczanych w początkowym okresie badań w wodach pierwszego poziomu wodonośnego na kierunku spływu, były wyższe od 1,5 raza (dla P-3 – 260 m od obiektu –  $4,86 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) do około 3 razy (dla P-2 – 220 m od obiektu –  $9,03 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) w porównaniu do wód napływających, natomiast oznaczone w wodach tego poziomu ujmowanych spod czaszy składowiska były o 2,6 razy wyższe (P-5 –  $8,64 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) w porównaniu do napływających (P-1). Tak wysokie wartości notowane były w surowych odciekach składowiskowych [5] oraz ściekach [7].

W roku 2006 wszystkie sumy WWA były niższe niż w początkowym okresie badań od 15 razy (P-5 –  $0,58 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), poprzez 10 razy (P-1 –  $0,33 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , P-2 –  $0,89 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), do 7 razy (P-4 –  $0,77 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Zachowana została zasada iż wody napływające na składowisko (P-1) są znacznie czystsze niż na spływie z obiektu (tabela 1).

Wody pobierane z piezometru (P-2) usytuowanego na kierunku spływu (najbliżej składowiska) w początkowym okresie badań (tabela 2), zawierały najwięcej: chryzenu ( $8,04 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), benzeno(b,k)fluorantenu B(b,k)F ( $0,67 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) i acenaftenu ( $0,21 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), po czym w roku 2006 zawartości powyższe znacznie obniżyły się (kolejno do:  $<0,005 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,24 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $0,07 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ).

W wodach na spływie ze składowiska w różnej od niego odległości (260 m – P-3 i 270m – P-4) najwięcej w roku 1997 oznaczono: benzo(a)antracenu ( $3,69 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  – P-3), chryzenu ( $3,92 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  – P-4;  $0,97 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  – P-3), benzo(b,k)fluorantenu ( $1,17 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  – P-4), po czym w roku 2006 (tabela 3) zawartości powyższe znacznie się obniżyły, natomiast wzrosła (z pgo w P-3 i P-4) zawartość benzo(b,k)fluorantenu ( $0,30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  – P-4), naftalenu (kolejno do  $0,37 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  i  $0,14 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), fluorenu ( $0,11 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  – P-3), fenantrenu ( $0,11 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  – P-4). Podobne wartości fluorenu i fenantrenu zanotowano w odciekach ze składowisk odpadów na terenie Finlandii [7]. W wodach piezometrycznych usytuowanych na kierunku spływu – P2 – P4, poziomu turońskiego w drugiej fazie badań największy udział miał naftalen ( $18\div 82\%$ ) oraz benzo(k)fluoranten ( $6,5\div 48\%$ ).

W wodach ujmowanych spod czaszy składowiska (P-5) najwięcej w roku 1997 oznaczono chryzenu ( $7,23 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), benzo(b,k)fluorantenu ( $1,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) i antracenu ( $0,14 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), po czym w roku 2006 powyższe zawartości znacznie się obniżyły, natomiast wzrosła zawartość naftalenu (z pgo do  $0,21 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), fluorenu ( $0,08\div 0,15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) i fenantrenu ( $0,07\div 0,13 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ).

**Tabela 2.** Zawartość WWA w  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  w wodach podziemnych w roku 1997**Table 2.** PAHs content in underground waters in 1997 [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ]

Próba	NAPH	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	CHR	BaANT	B(b,k)F LA	BaPYR	Da- hANT +IPYR	B(ghi)P ER
P-1	pgo	pgo	pgo	0,001	0,311	1,604	0,425	0,032	0,077	0,825	pgo	0,049	pgo	pgo
P-2	pgo	pgo	0,207	pgo	pgo	0,058	0,054	pgo	8,040	pgo	0,666	pgo	pgo	pgo
P-3	pgo	pgo	pgo	0,016	0,085	0,098	pgo	pgo	0,969	3,692	pgo	pgo	pgo	pgo
P-4	pgo	pgo	pgo	0,048	0,139	pgo	pgo	pgo	3,924	pgo	1,172	0,003	pgo	pgo
P-5	pgo	pgo	pgo	0,083	0,073	0,140	0,041	pgo	7,229	pgo	1,009	0,065	pgo	pgo
C-5	pgo	pgo	pgo	0,076	0,034	0,266	0,178	pgo	pgo	7,061	0,914	0,013	pgo	pgo

**Tabela 3.** Zawartość WWA  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  w wodach podziemnych w roku 2006**Table 3.** PAHs content in underground waters in 2006 [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ]

Próba	NAPH	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	CHR	BaANT	B(b,k)F LA	BaPYR	Da- hANT +IPYR	B(ghi)P ER
P-1	0,05	0,02	pgo	0,05	0,07	0,01	0,03	pgo	pgo	pgo	0,10	pgo	pgo	pgo
P-2	0,26	0,02	0,07	0,12	0,13	pgo	pgo	pgo	pgo	pgo	0,24	0,04	pgo	pgo
P-3	0,37	0,02	0,04	0,11	0,08	pgo	0,03	0,01	0,03	pgo	pgo	pgo	pgo	pgo
P-4	0,14	0,02	pgo	0,09	0,11	pgo	0,01	pgo	pgo	pgo	0,30	0,04	0,04	pgo
P-5	0,21	pgo	pgo	0,15	0,13	pgo	0,09	pgo	pgo	pgo	pgo	pgo	pgo	pgo
C-5	0,21	0,03	pgo	0,29	0,23	pgo	0,02	pgo	pgo	pgo	0,30	pgo	pgo	pgo
C-6	0,12	pgo	0,01	0,07	0,06	pgo	0,02	pgo	0,02	pgo	0,29	0,03	0,11	pgo
C-7	0,10	0,02	0,02	0,09	0,08	pgo	0,02	0,02	pgo	pgo	0,11	pgo	0,42	pgo

pgo – poniżej granicy oznaczalności

W wodach drugiego poziomu wodonośnego (tabela 2) ujmowanych spod czaszy składowiska (C-5) w początkowym okresie badań najczęściej oznaczono benzo(a)antracenu ( $7,06 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), benzo(bk)fluorantenu ( $0,91 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) i antracenu ( $0,27 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), po czym w roku 2006 powyższe zawartości znacznie się obniżyły, natomiast wzrosła zawartość fluorenu (od  $0,076$  do  $0,29 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) i fenantrenu (od  $0,034$  do  $0,23 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ).

W wodach cenomańskich pobieranych na spływie ze składowiska (C-6 – oznaczonych tylko w 2006 r.) najczęściej oznaczono benzo(b,k)fluorantenu ( $0,29 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), naftalenu ( $0,12 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), dibenzo(a,h)antracenu+indeno(1,2,3-cd)pirenu ( $0,42 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Pozostałe związki WWA oznaczono na niskim poziomie (max przypadało dla fluorenu -  $0,07 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Wartości zbliżone ( $0,5 - 1,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) do uzyskanych w niniejszych badaniach uzyskano w badaniach wód podziemnych pozostających pod wpływem składowiska odpadów komunalnych [5]. W procesach fermentacji beztlenowej ilość notowanych WWA jest zmienna i w znacznym stopniu zależy od czasu trwania procesu [10], a co za tym idzie notowane zawartości poszczególnych związków należących do grupy WWA powinny być coraz niższe w funkcji czasu. Wysokie wartości obliczonych stosunków ilościowych WWA ( $0,5 - 0,93$ ), wskazują na ich antropogeniczne pochodzenie, a jako ich główne źródło można wskazać procesy spalania paliw stałych [4]. Jest to zjawisko powszechne na starych składowiskach, z uwagi na fakt deponowania tam również popiołów i żużli z palenisk domowych.

#### **4. Wnioski**

1. Sumy zawartości 16 WWA oznaczanych w wodach pierwszego poziomu wodonośnego na kierunku spływu, były wyższe w porównaniu do wód napływających na składowisko w całym okresie badawczym.
2. Oznaczone w 1997 roku wysokie stężenia WWA w wodach cenomańskich w porównaniu z wynikami analiz wykonanych w 2006 roku znacznie się obniżyły, co może wskazywać na degradację WWA 5 i 6 pierścieniowych do 2 i 3 pierścieniowych.
3. Oznaczone podwyższone zawartości niektórych WWA w wodach cenomańskich mogą świadczyć o istniejącym kontakcie hydraulicznym z wodami turońskimi zanieczyszczanymi przez przenikanie odcieków z czaszy składowiska.
4. W wodach piezometrycznych na badanym obszarze zanotowano wszystkie WWA z listy US-EPA za wyjątkiem benzo(ghi)perylenu, w w roku 1997 nie notowano także naftalenu, acenaftyleny oraz pary: dibenzo(ah)antracenu i indeno(123-cd)piren.

5. Podczas ostatnich badań stwierdzono, iż wody ujmowane spod czaszy składowiska z poziomu cenomańskiego charakteryzują się wyższą sumą WWA, niż wody turońskie.

## Literatura

1. **Ake C.L., Wiles M.C., Huebner H.J., McDonald T.J., Cosgriff D., Richardson M.B., Donnelly K.C., Phillips T.D.:** *Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater.* Chemosphere 51, 835–844, 2003.
2. **Atanassova I., Brummer G.:** Polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic and biopedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of Western Europe, Geoderma 120, 27-34, 2004.
3. **Bojakowska I.:** *Charakterystyka wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich występowanie w środowisku.* Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 405: 5-28, 2003.
4. **Brandli R.C., Bucheli T.D., Kupper D., Furrer R., Stadelmann F.X. Tarradellas J.:** *Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials - a review for field study.* Journal of Environmental Quality 34, 3 735-760, 2005.
5. **Ciesielczuk T., Kusza G., Poluszyńska J.:** *Assessment of PAHs and the total content of organic matter in landfill leachate and groundwater.* Ecological Chemistry and Engineering, 13, 11, 1225-1230, 2006.
6. **Fatta D., Papadopulos A. and Loizidou M.:** *A study on the landfill leachate and its impact on the groundwater quality of the greater area.* Environ. Geochem. and Health., , 21, 175-190, 1999.
7. **Marttinen S.K., Kettunen R.H. and Rintala J.A.:** *Occurrence and removal of organic pollutants in sewage and landfill leachates.* The Sci. of the Tot. Environ., , 301, 1-12, 2003.
8. **Sibińska I., Sidelko R.:** *Migration of aromatic hydrocarbons in municipal waste landfill.* Ekol. Tech., IX (5), 19-31, 2003.
9. **Verdin A., Sahraoui A., Newsam R., Robinson G., Durand R.:** Polycyclic aromatic hydrocarbons storage by *Fusarium solani* in intracellular lipid vesicles. Environmental Pollution 133, 283-291, 2005.
10. **Włodarczyk-Makula M., Wiśniowska E., Janosz-Rajczyk M.:** *Zawartość kancerogennych WWA w wodach nadosadowych.* Chemia i Inżynieria Ekologiczna 10, 5, 2003.
11. **Yaquot A.I.A.F.:** *Assessment and analysis of industrial waste and sludge disposal at unlined landfill sites in arid climate.* Waste management. 23, 817-824, 2003.