

## Warunki występowania i migracji WWA w utworach czwartorzędowych w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” w Bydgoszczy

Dorota Pierri<sup>1</sup>, Mariusz Czop<sup>1</sup>, Stanisław Borczak<sup>1</sup>

Occurrence and migration of PAHs in Quaternary deposits in the area of the “Zielona” industrial waste dump in Bydgoszcz (northern Poland). *Prz. Geol.*, 65: 1144–1148.

**Abstract.** The “Zielona” industrial waste dump in the former “Zachem” Chemical Plant in Bydgoszcz city is an active source of contamination of organic and inorganic substances directly related to the complex production profile of plants. A TOC concentration of 1,600 mg/dm<sup>3</sup> has been found in the waste dump area. Inorganic substances occur also at very high concentrations, mainly Cl<sup>-</sup> (up to 11,000 mg/dm<sup>3</sup>) and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (over 7,800 mg/dm<sup>3</sup>). Specific groundwater contaminants include polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which have been found in all 13 piezometers around the waste dump. Concentrations of PAHs in the “Zielona” waste dump range from <0.08 µg/dm<sup>3</sup> to 19.10 µg/dm<sup>3</sup>, with a geometric mean of 1.08 µg/dm<sup>3</sup>. Approximately 85÷90% of total PAHs is naphthalene detected over the region at the highest concentration of 16.2 µg/dm<sup>3</sup>. Three-ring compounds, such as: acenaftien (max 1.19 µg/dm<sup>3</sup>), anthracene (0.219 µg/dm<sup>3</sup>), phenanthrene (0.650 µg/dm<sup>3</sup>) and fluorecence (0.802 µg/dm<sup>3</sup>); as well as four-ring compounds, such as: pyrene (0.14 µg/dm<sup>3</sup>), chrysene (0.042 µg/dm<sup>3</sup>), benzo(a)anthracene (0.045 µg/dm<sup>3</sup>) and strongly carcinogenic fluoranthene at a very high level of 2.76 µg/dm<sup>3</sup> have been identified in the research area. The rate of migration of PAHs in soil and water environment in the “Zielona” industrial waste dump area is very small. Therefore, PAHs occur only near the source at a distance of about 100÷200 m from it. Furthermore, numerical hydrogeological modeling indicates that sorption takes place in a non-specific manner.

**Keywords:** “Zachem”, groundwater contamination, PAH migration, Bydgoszcz city

Wody podziemne w obrębie czwartorzędowego piętra wodonośnego w północno-wschodniej części Bydgoszczy są bardzo silnie zanieczyszczone w związku z długoletnią działalnością dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” (ZCh „Zachem”). Na omawianym obszarze znajduje się łącznie nawet kilkanaście zidentyfikowanych i potencjalnych ognisk zanieczyszczeń, z których jest najgroźniejsze składowisko odpadów przemysłowych „Zielona” (Czop, Pietrucin, 2016). W okolicy tego obiektu składowano zarówno odpady stałe, jak i ciekłe, o bardzo zróżnicowanym składzie, odwzorowującym zmienny profil produkcyjny zakładów. Składowisko jest zbudowane z trzech kompleksów, odpowiednio od zachodu: 1 – Izolowane Składowisko Osadów (ISO), 2 – składowisko odpadów niebezpiecznych, przekształcone na plac spalań odpadów innych niż niebezpieczne, niebezpiecznych z produkcji specjalnych (odpadowe nitrozwiązki), a także wypalanie urządzeń i armatury wygomowanej oraz 3 – składowisko ogólnozakładowe odpadów innych niż niebezpieczne (ryc. 1).

Badania hydrogeologiczne obszaru dawnych ZCh „Zachem” w Bydgoszczy wykazały bardzo silne zanieczyszczenie środowiska gruntowo-wodnego współwystępującymi substancjami nieorganicznymi i organicznymi. W rejonie składowiska odpadów „Zielona” stwierdzono występowanie rozpuszczonych związków organicznych, wyrażonych przez ekstremalnie wysoki poziom stężeń ogólnego węgla organicznego (TOC) – nawet 1600 mg/dm<sup>3</sup>. Na bardzo wysokim poziomie występują również substancje nieorganiczne, głównie chlorki, których stężenia dochodzą do 11 000 mg/dm<sup>3</sup> oraz siarczany ponad 7800 mg/dm<sup>3</sup> (Pietrucin, 2015). Specyficznymi zanieczyszczeniami wód podziemnych na omawianym obszarze są związane z profilem produkcyjnym dawnych ZCh „Zachem” wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), których występowanie stwierdzono we wszystkich spośród 13 przebadanych piezometrów wokół składowiska „Zielona”.

Mimo że WWA wykazują silne właściwości hydrofobowe (w szczególności ciężkie WWA), związki te są często stwierdzane w środowisku wód podziemnych. Są one na ogół produktami procesów spalania oraz pirolizy zarówno antropogenicznymi, jak i związanymi z naturalnymi procesami przyrodniczymi (np. pożary, erupcje wulkaniczne). Wiele związków z grupy WWA wykazuje właściwości kancerogenne i silny efekt mutagenny. Pozostałe substancje z tej grupy mogą ponadto wzmacniać efekty oddziaływania bardziej toksycznych związków (Kubiak, 2013).

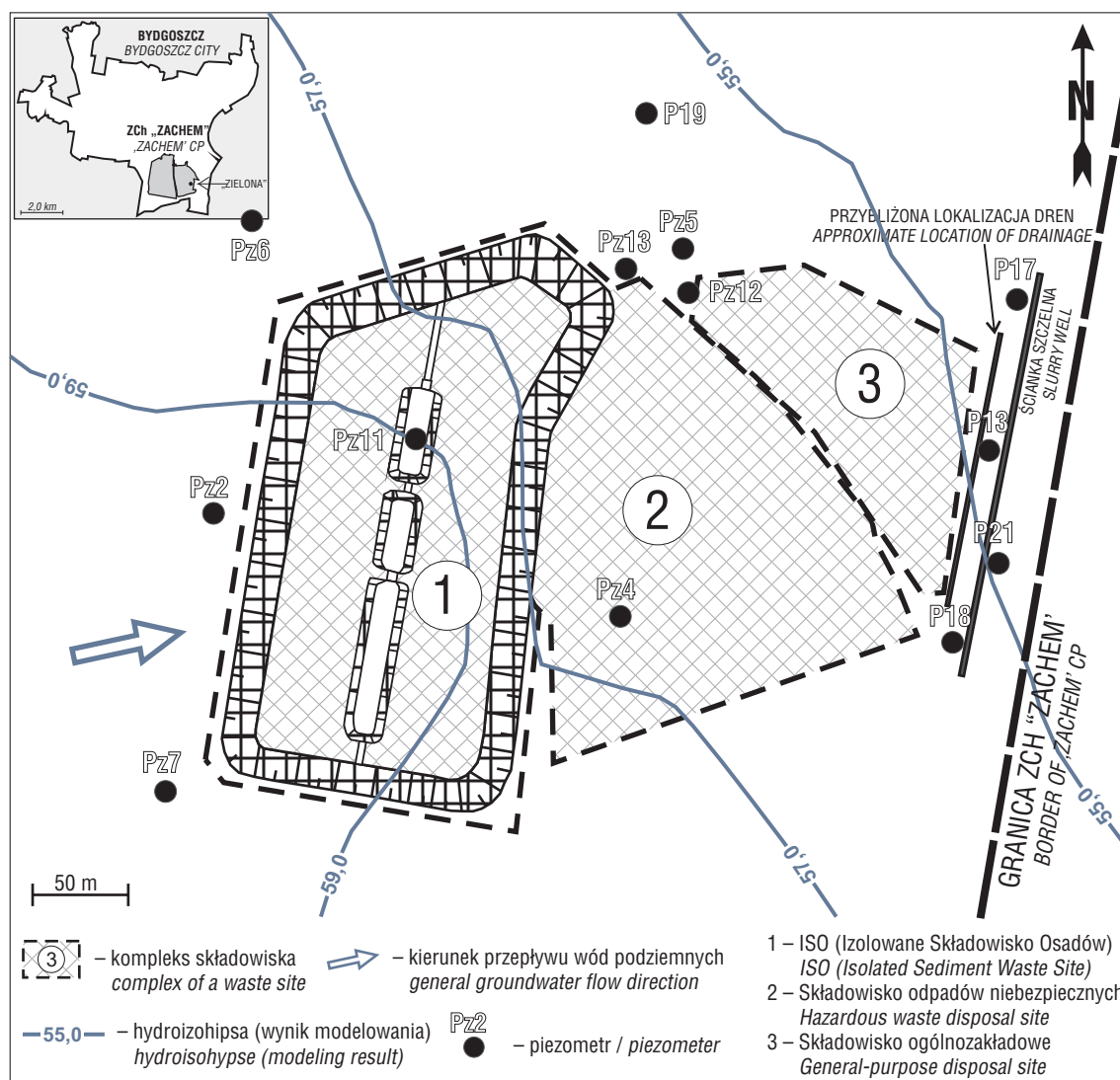
### CHARAKTERYSTYKA PIĘTRA CZWARTORZĘDOWEGO

W rejonie składowiska „Zielona” czwartorzędowe utwory wodonośne, związane z fluwioglacjalnymi piaskami drobno- i średnioziarnistymi oraz żwirami występują w zagłębieniu słabo przepuszczalnych utworów podścielających. Zwierciadło wód podziemnych ma charakter swobodny, a kierunki przepływu są częściowo determinowane przez występowanie soczewek utworów nieprzepuszczalnych oraz morfologię stropu podścielających glin zwałowych. Ogólny kierunek przepływu wód podziemnych odbywa się ku regionalnym bazom drenażu, na północny wschód do Wisły i na północ do rzeki Brdy.

Miażdżość warstwy wodonośnej w piaskach czwartorzędowych w rejonie składowiska „Zielona” sięga kilku metrów. Współczynnik filtracji tych utworów wynosi od 4,0×10<sup>-5</sup> do 1,69×10<sup>-4</sup> m/s (Narwojsz, 1989, 2007; Smarzyński, Sadowski, 2005).

Elementami zaburzającymi naturalne kierunki przepływu wód podziemnych w rejonie składowiska były: zlikwidowane ujęcie barierowe oraz przesłona przeciwna zlokalizowana na północny wschód od składowiska. Głównym mankamentem w eksploatacji ujęcia barierowego było prowadzenie drenażu wód od początku kwietnia do

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; pietruc@agh.edu.pl, mariucz@agh.edu.pl, borczak@geolog.geol.agh.edu.pl.



Ryc. 1. Mapa sytuacyjna składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”  
 Fig. 1. Location map of the “Zielona” industrial waste dump

połowy listopada, z przerwą na sezon zimowy. Na skutek tego, w okresie pozostałych miesięcy (od początku grudnia do końca marca) zanieczyszczenia, których migracja ulegała intensyfikacji w związku z funkcjonowaniem ujęcia, miały niczym nieograniczoną możliwość przemieszczania się w kierunku tarasu Wisły. Kolejnym błędem w eksploatacji ujęcia barierowego było sukcesywne ograniczanie ilości odpompowywanych wód aż ok. 1/3 początkowej ilości (tj. poniżej 40÷50 tys. m<sup>3</sup>) oraz wyłączenie dwóch z trzech studni bariery (tj. studni B oraz A<sub>1</sub>). Z tego powodu opisana instalacja nie spełniała postawionego jej zadania, jakim było zatrzymanie migracji zanieczyszczonych wód podziemnych ze składowiska odpadów „Zielona” w kierunku Wisły (Czop, Pietrucin, 2017).

W roku 2003, w związku z niesatysfakcjonującymi efektami funkcjonowania ujęcia barierowego, wykonano system drenażowy wzdłuż ul. Zielonej (przy składowisku) na terenie ZCh „Zachem” oraz szczelną przesłonę przeciwfiltracyjną (tzw. ściankę szczelną), która miała uniemożliwić migrację zanieczyszczonych wód podziemnych poza teren zakładów. Badania monitoringowe realizowane w otworach obserwacyjnych zlokalizowanych za przesłoną, na kierunku odpływu wód podziemnych, dowiodły, że

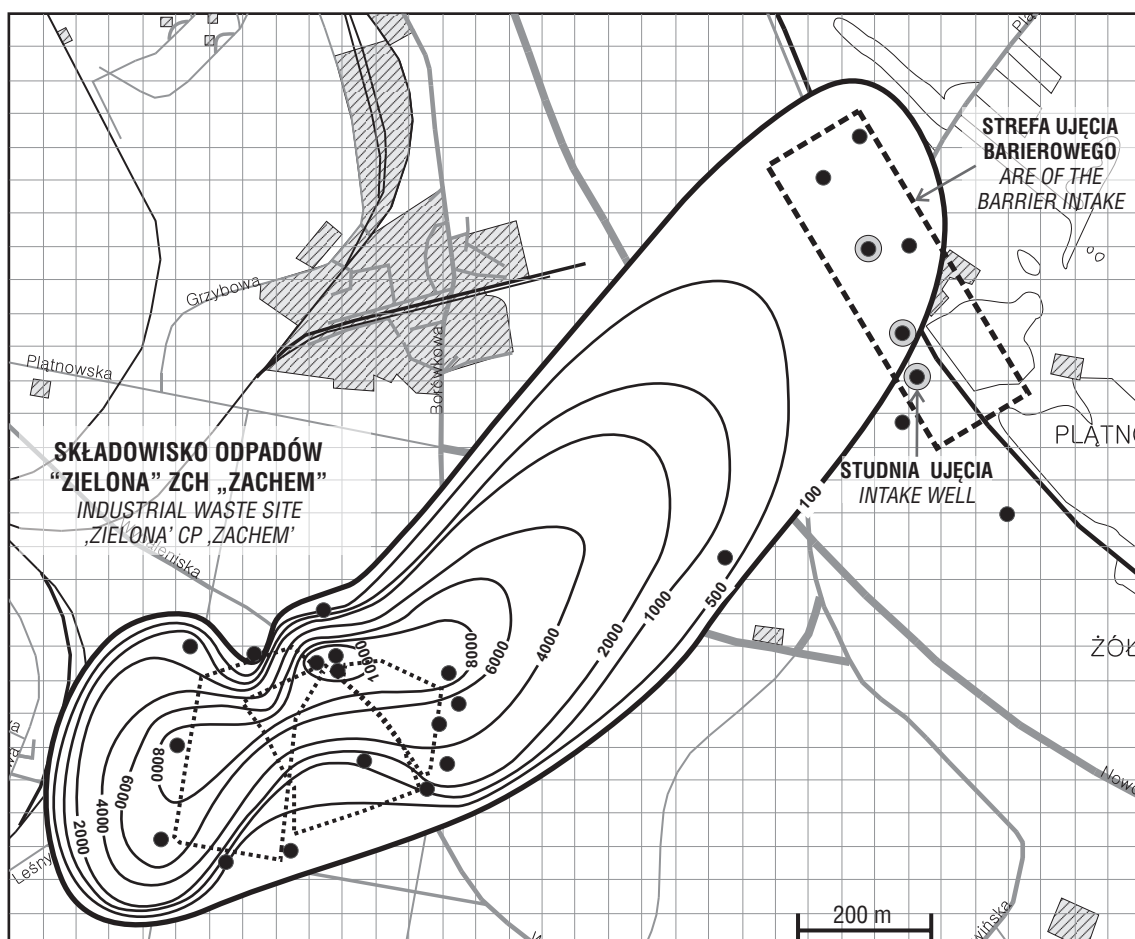
instalacja nie spełnia swojego celu. Zanieczyszczenia migrują bowiem nadal w kierunku północno-wschodnim, co sugeruje, że przesłona najprawdopodobniej nie została dogłębiona do stropu glin zwałowych i nie stanowiła skutecznej bariery dla przepływu zanieczyszczeń.

Dodatkowym mankamentem omawianej instalacji było wyłączenie w końcowej fazie jej funkcjonowania przepompowni zanieczyszczonych wód odprowadzającej ścieki z systemu drenażowego do kanalizacji ZCh „Zachem”. W takim układzie spiętrzony strumień zanieczyszczonych wód uzyskał możliwość opływania ścianki.

Pomimo działań ograniczających i/lub zatrzymujących migrację zanieczyszczeń ze składowiska „Zielona” uformowała się w jego otoczeniu rozległa chmura zanieczyszczeń, której front znajduje się w odległości ok. 1,0÷1,2 km od tego ogniska (ryc. 2).

#### WARUNKI WYSTĘPOWANIA ZANIECZYSZCZENIA WWA

Najwyższe stężenia zanieczyszczenia wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) występują w bezpośrednim otoczeniu składowiska odpadów



Ryc. 2. Zasięg chmury zanieczyszczeń substancji konserwatywnej ( $\text{Cl}^-$  – stężenia w  $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

Fig. 2. Range of contamination plume for conservative substance ( $\text{Cl}^-$  – concentration in  $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

Tab. 1. Wybrane stężenia WWA w wodach podziemnych w rejonie składowiska

Table 1. Selected PAH concentrations in groundwater in the waste dump area

Substancja Substance	Piezometr Piezometer												
	P13	P17	P18	P19	P21	Pz2	Pz4	Pz5	Pz6	Pz7	Pz11	Pz12	Pz13
Naftalen Naphthalene	3,62	2,32	0,358	0,077	4,62	0,731	0,831	0,618	0,563	0,604	16,2	0,347	0,369
Acenaften Acenaphthene	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	1,19	<0,005	<0,005
Fluoren Fluorene	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,23	<0,005	<0,005	0,802	<0,005	<0,005
Fenantren Phenanthrene	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,01	<0,005	0,025	<0,005	<0,005	0,65	0,02	0,006
Antracen Anthracene	<0,005	<0,005	0,219	<0,005	<0,005	0,019	<0,005	0,041	<0,005	<0,005	0,114	<0,005	<0,005
Fluoranten Fluoranthene	<0,005	<0,005	2,76	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,099	<0,005	<0,005
Piren Pyrene	<0,005	<0,005	0,14	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,059	<0,005	<0,005
Benzo(a)antracen Benzo(a)anthracene	<0,005	<0,005	0,045	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Chryzen Chrysene	<0,005	<0,005	0,042	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Suma WWA* Total PAHs	3,62	2,32	3,44	<0,08	4,62	0,76	0,831	0,915	0,563	0,604	19,1	0,368	0,375

jednostka stężenia / unit of concentration [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ]

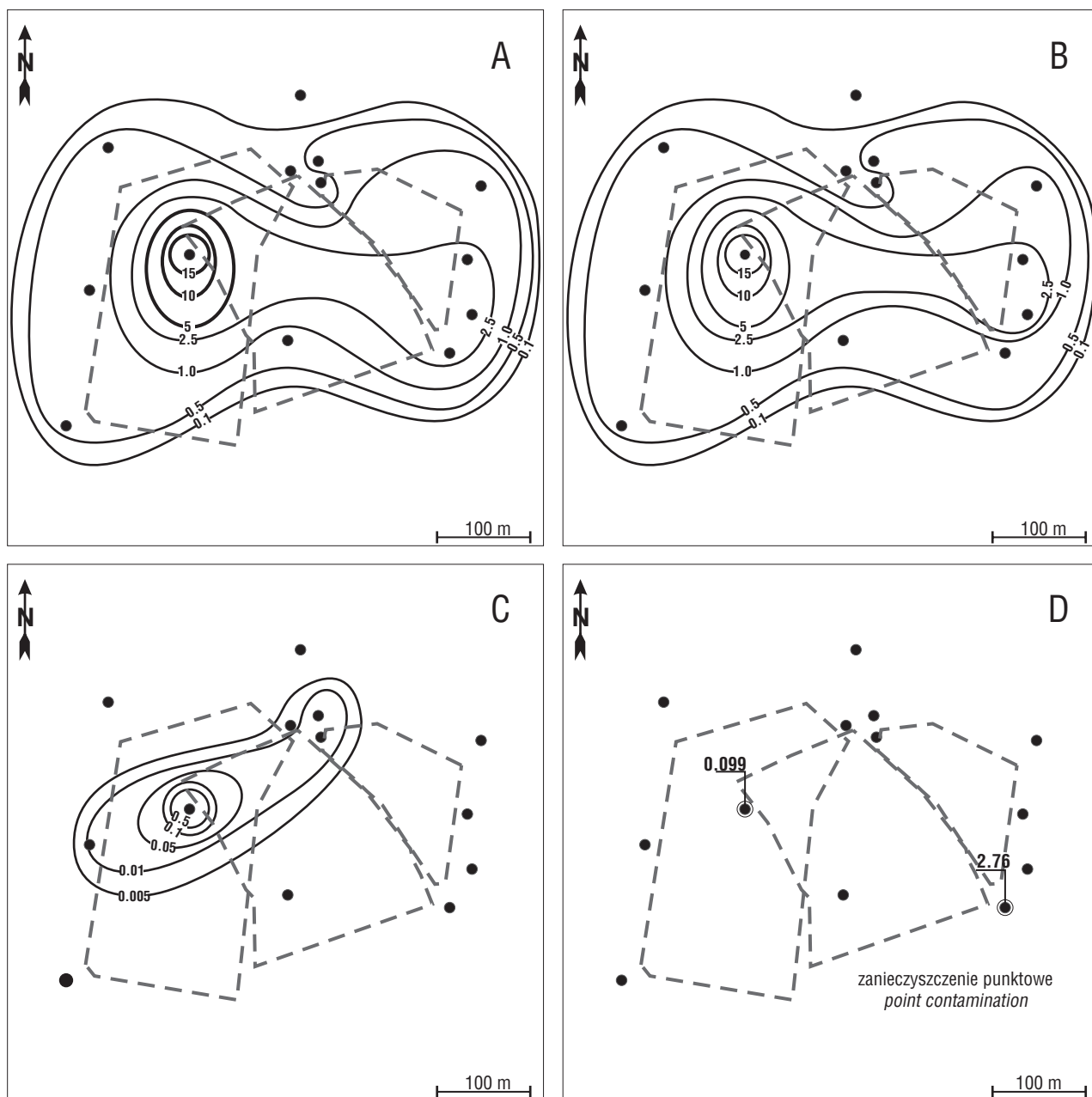
\* normatyw dla wód pitnych wynosi  $0,10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ; suma stężeń związków: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-c,d)piren / Standards for drinking water; total concentration of compounds: benzo(a)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene (Rozporządzenie, 2015)

przemysłowych „Zielona”. Związki te stwierdzono we wszystkich spośród 13 przebadanych piezometrów wokół tego składowiska (tab. 1). Analizy chemiczne wód podziemnych wykonano w akredytowanym laboratorium Wessling Polska Sp. z o.o. w Krakowie metodą chromatografii gazowej z detekcyjną spektrometrią mas (GC-MS) i obejmowały oznaczenie stężeń sumy WWA oraz 16 substancji: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno-(1,2,3-c,d)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene. W tabeli 1 zamieszczono wyniki badań tych składników WWA, które wystąpiły co najmniej w jednym badanym piezometrze w stężeniach powyżej granicy oznaczalności.

Stężenia sumy WWA w rejonie składowiska „Zielona” wahają się od granicy oznaczalności  $<0,08 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $19,10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , przy średniej geometrycznej  $1,08 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Badania hydrogeochemiczne zrealizowane w rejonie składowiska „Zielona” wykazały, że stężenia WWA (ryc. 3) w wodach podziemnych przekraczają 100-krotnie limity dla wód pitnych, dla zanieczyszczeń o niskim wskaźniku kancerogennym (USEPA, 1980).

Ok. 85÷90% sumy WWA stanowi naftalen stwierdzony na całym obszarze w rejonie składowiska, przy najwyższym stężeniu  $16,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  w zachodniej jego części.

W rejonie składowiska oznaczono również związki trójpierścieniowe: acenaften (max  $1,19 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), antracen ( $0,219 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), fenantren ( $0,650 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) oraz fluoren ( $0,802 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). W czwartorzędowych wodach podziemnych we wschodniej części składowiska oznaczono rów-



**Fig. 3.** Stężenia WWA [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ] w wodach podziemnych w rejonie składowiska „Zielona”: **A** – suma WWA; **B** – naftalen; **C** – fenantren; **D** – fluoranten

**Fig. 3.** Concentrations of PAHs [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ] in groundwater in the area of the “Zielona” waste dump: **A** – total PAHs; **B** – naphthalene; **C** – phenanthrene; **D** – fluoranthene



niez związki czteropierścieniowe: piren ( $0,14 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), chryzen ( $0,042 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), benzo(a)antracen ( $0,045 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) oraz silnie rakotwórczy fluoranten na bardzo wysokim poziomie  $2,76 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

Zanieczyszczenie wód podziemnych związkami z grupy WWA jest bezpośrednim wynikiem składowania odpadów z produkcji ZCh „Zachem” na składowisku odpadów przemysłowych „Zielona”. Źródłem zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego naftalenem są najprawdopodobniej odpady z syntezy związków chemicznych, materiałów wybuchowych, rozpuszczalników i żywic syntetycznych. Silnie rakotwórczy fluoranten pochodzi może ze spalania niskotemperaturowego, co potwierdza jego występowanie na obszarze dawnego placu spalań substancji niebezpiecznych na terenie składowiska „Zielona”.

Tempo migracji WWA w środowisku gruntowo-wodnym w rejonie składowiska „Zielona” jest bardzo małe, w związku z czym występują one tylko w najbliższym jego otoczeniu, w odległości do ok.  $100\pm 200$  m od niego. W czasie 40 lat migracji (średni czas od roku 1975) front chmury zanieczyszczeń konserwatywnych przemieścił się od ogniska na odległość  $1,0\pm 1,2$  km w kierunku terasy Wisły.

Mały zasięg migracji WWA w wodach podziemnych jest spowodowany bardzo silnym ich sorbowaniem na gruncie, gdzie stałe podziału  $K_{oc}$  osiągają poziom rzędu  $10^3\text{--}10^4$  dla WWA małocząsteczkowych oraz  $10^5\text{--}10^6$  dla wielkocząsteczkowych (ATSDR, 1995). Dodatkowo większe cząsteczki WWA znacznie trudniej przemieszczają się w przestrzeni porowej warstwy wodonośnej. Potwierdza to szerokie rozprzestrzenienie substancji 2-pierścieniowej (naftalenu), która dodatkowo występuje w najwyższych stężeniach w wodzie w rejonie składowiska „Zielona”. Wielkocząsteczkowe substancje WWA 3- i 4-pierścieniowe są stwierdzone na odpowiednio mniejszej powierzchni, aż do wystąpienia o charakterze punktowym, a ich stężenia w wodach podziemnych są niższe o kilka rzędów wielkości w stosunku do naftalenu.

Numeryczne modelowanie hydrogeologiczne wykonane dla chmury zanieczyszczeń ze składowiska odpadów „Zielona” wskazuje, że na omawianym obszarze proces sorpcji zachodzi w niespecyficzny sposób, tj. wysokie stężenia związków organicznych i nieorganicznych w wodach podziemnych powodują wyczerpanie zdolności sorpcyjnej gruntów lub prowadzą do sorbowania tylko substancji o najwyższej podatności na ten proces. W związku z powyższym pierwiastki chemiczne (np. sód  $\text{Na}^+$  i inne metale) migrują w omawianym przypadku w wodach podziemnych w warunkach zbliżonych do składników konserwatywnych.

Należy również podkreślić, że związki z grupy WWA nie ulegają wyraźnej degradacji w środowisku gruntowo-wodnym nawet w zmiennych warunkach pH-Eh (Mihelcic, Luthy, 1988). W rejonie składowiska „Zielona” jest to bardzo wyraźne, gdyż WWA występują w silnie zróżnicowanych warunkach środowiskowych przy potencjale redox od  $-90$  do  $+176$  mV oraz odczynie pH w granicach od  $5,72$  do  $8,15$ .

## PODSUMOWANIE

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zanieczyszczające czwartorzędowe piętro wodonośne w rejonie

dawnych ZCh „Zachem” w Bydgoszczy to substancje znacznie obniżające jakość wód i mające negatywny wpływ na zdrowie człowieka, nawet o charakterze rakotwórczym. Obecność substancji z grupy WWA jest ważnym elementem uwzględnionym na etapie projektu planu remediacji składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”. W związku z faktem, że WWA stwierdzono w bezpośredniej strefie wokół składowiska, a ich migracja jest możliwa w stosunku do pozostałych zanieczyszczeń współwystępujących w chmurze i nie zostały oznaczone na froncie chmury w dolinie Wisły, to ich problematyka nie jest działaniem o charakterze priorytetowym.

Mając na uwadze bardzo silną sorpcję WWA, należy się spodziewać, że bardzo duże ilości tych związków mogą być zasorbowane w obrębie fazy stałej, tj. w gruntach strefy aeracji i saturacji. Należy zatem przeprowadzić badania zanieczyszczenia gleb i gruntów tymi związkami. Wysokie stężenia WWA mogą stanowić problem na etapie prowadzenia remediacji strefy bezpośredniego otoczenia składowiska. W tym kontekście należy dokładnie rozpoznać uwarunkowania decydujące o ich występowaniu w środowisku gruntowo-wodnym.

Praca została zrealizowana w ramach badań statutowych w Katedrze Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska w Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie nr 11.11.140.797.

## SPIS LITERATURY

- ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY) 1995 – Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia.
- CZOP M., PIETRUCIN D. 2016 – Kompleksowa ocena stanu zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy wraz z określeniem wykazu działań koniecznych dla skutecznej remediacji. AGH, Kraków.
- CZOP M., PIETRUCIN D. 2017 – Projekt planu remediacji składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” S.A. w Bydgoszczy oraz remediacji środowiska gruntowo-wodnego w obszarze oddziaływania składowiska. Etap 2. AGH-RDOŚ um. Nr 1/ZP/2017, Kraków.
- KUBIAK M.S. 2013 – Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i w żywności. Probl. Hig. Epidemiol., 94 (1): 31–36.
- MIHELICIC, J.R., LUTHY R.G. 1988 – Degradation of Polycyclic Aromatic Compounds Under Various Redox Conditions in Soil-Water Systems. Appl. Environ. Microb., 54 (5): 1182–1187.
- NARWOJSZ A. 1989 – Dokumentacja hydrogeologiczna badań migracji skażeń w rejonie Zakładów Chemicznych „Organika-Zachem” w Bydgoszczy. Przeds. Geol., Warszawa.
- NARWOJSZ A. 2007 – Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów ujęć wody podziemnej z utworów czwartorzędowych na terenie Zakładów Chemicznych w Bydgoszczy. Przeds. Hydrogeo., Gdańsk.
- PIETRUCIN D. 2015 – Migracja zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w środowisku wodnym, na przykładzie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” w Zakładach Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy [pr. doktor.]. Kraków.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dn. 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. z 2015 r. poz. 1989.
- SMARZYŃSKI A., SADOWSKI O. 2005 – Ujęcie barierowe jako element systemu przejmującego zanieczyszczone wody gruntowe z rejonu składowisk przy ul. Zielonej w Bydgoszczy. Hydrogeologia Kujaw i Dolnego Powiśla. Przewodnik Sesji terenowych. UMK, Toruń.
- USEPA (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) 1980 – Health effects assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Chicago, Illinois 60604.