

Imię i nazwisko autora rozprawy: mgr inż. Karolina Kuklińska

Dyscyplina naukowa: Chemia

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Nowe narzędzia metodologiczne w zakresie wykonywania ocen oddziaływania na środowisko – na przykładzie zakładu utylizacyjnego odpady komunalne

Tytuł rozprawy w języku angielskim: New methodological tools in terms of environmental impact assessment – based on the waste disposal plant

Promotor:

Prof. dr hab. Lidia Wolska

Gdańsk, 2016

Składam serdeczne podziękowania:

Pani prof. dr hab. Lidii Wolskiej
za opiekę naukową, przekazaną wiedzę, wszechstronną pomoc,
a przede wszystkim za okazaną cierpliwość i wyrozumiałość,

Panu prof. dr hab. inż. Jackowi Namieśnikowi
za przyjęcie mnie do zespołu naukowego Katedry Chemii Analitycznej Politechniki
Gdańskiej i motywację do pracy,

Rodzinie i Przyjaciółom
za wsparcie i nieustającą wiarę we mnie,

Pracownikom i Doktorantom
za miłą i serdeczną atmosferę pracy.

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW	5
1. WSTĘP.....	7
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	8
2.1. Oceny oddziaływania na środowisko i zdrowie człowieka	8
2.1.1. Problemy z wykonywaniem raportów OOS dotyczących składowisk odpadów komunalnych	10
2.2. Wpływ zakładów unieszkodliwiania odpadów (ZU) na środowisko	12
2.2.1. Oddziaływanie ZU na wody powierzchniowe.....	17
2.2.2. Oddziaływanie ZU na ekosystem wód podziemnych.....	19
2.2.3. Oddziaływanie ZU na jakość powietrza	20
2.2.4. Oddziaływanie ZU na jakość gleby	27
2.3. Wpływ składowisk na zdrowie człowieka.....	28
2.4. Współczesne zakłady utylizacyjne.....	31
3. CEL I ZAKRES PRACY	35
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	36
4.1. Odczynniki, urządzenia i aparatura badawcza	36
4.1.1. Badanie próbek z wykorzystaniem metod analitycznych	36
4.1.2. Oszacowanie toksyczności próbek wód za pomocą testów ekotoksykologicznych ..	37
4.2. Procedury analityczne	39
4.2.1. Identyfikacja lotnych związków organicznych w próbkach powietrza oraz warunki prowadzenia analizy chromatograficznej.....	39
4.2.2. Badanie parametrów fizykochemicznych próbek wód	42
4.2.2.1. Identyfikacja związków organicznych w próbkach wód	43
4.2.3. Oszacowanie toksyczności próbek wód.....	45
4.2.4. Próba oceny stopnia narażenia człowieka na wybrane związki emitowane z ZUT...50	
4.3. Charakterystyka badanego składowiska odpadów komunalnych	52
4.3.1. Lokalizacja	52
4.3.2. Warunki klimatyczne, hydrograficzne i hydrogeologiczne	53
4.3.3. Działalność ZUT	56
4.4. Pobieranie próbek.....	58
4.4.1. Próbki powietrza	58

4.4.2. Próbki wód	59
4.5. Wyniki i ich omówienie	61
4.5.1. Jakość powietrza	61
4.5.1.1. Identyfikacja LZO w powietrzu w obszarze składowiska	61
4.5.1.2. Oszacowanie poziomu stężeń LZO.....	68
4.5.1.3. Analiza wskaźników zanieczyszczeń powietrza.....	75
4.5.1.4. Dyskusja źródeł pochodzenia zanieczyszczeń	77
4.5.2. Jakość wód powierzchniowych.....	81
4.5.2.1. Ocena parametrów toksykologicznych	81
4.5.2.2. Ocena parametrów fizyko-chemicznych.....	86
4.5.2.3. Identyfikacja związków organicznych.....	89
4.5.2.4. Ocena jakości wód	92
4.5.3. Jakość wód podziemnych.....	96
4.5.3.1. Ocena parametrów toksykologicznych	96
4.5.3.2. Ocena parametrów fizyko-chemicznych.....	104
4.5.3.3. Identyfikacja związków organicznych.....	114
4.5.3.4. Ocena jakości wód	121
4.5.4. Próba oceny wpływu zakładu unieszkodliwiania odpadów komunalnych (ZUT) na zdrowie człowieka.....	130
5. PODSUMOWANIE	139
6. LITERATURA.....	141
7. STRESZCZENIE.....	154
8. ABSTRACT.....	155
9. DOROBEK NAUKOWY	155
10. ZAŁĄCZNIKI.....	159

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

Skrót/akronim	Termin angielskojęzyczny	Termin polskojęzyczny
ARMAAG	-	Agencja Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej
AS	<i>Air sampling</i>	Punkt pobierania powietrza
BTEX	<i>Benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes</i>	Benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny
BZT	<i>Biochemical Oxygen Demand (BDO)</i>	Biologiczne Zapotrzebowanie na Tlen
ChZT	<i>Chemical Oxygen Demand (COD)</i>	Chemiczne Zapotrzebowanie na Tlen
CZDA	-	Czysty do analizy
DCM	<i>Dichloromethane</i>	Dichlorometan
DMA	<i>Dimethylamine</i>	Dimetyloamina
DMDS	<i>Dimethyl disulfide</i>	Disiarczek dimetylu
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i>	Kwas deoksyrybonukleinowy
EC ₂₀ , EC ₅₀	<i>Effective Concetration</i>	Stężenie efektywne substancji chemicznej, wywołujące określony efekt biologiczny stanowiący 20%, 50% jego maksymalnej wartości
GC-MS	<i>Gas Chromatography - Mass Spectrometry</i>	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrem mas
HIA	<i>Health Impact Assessment</i>	Ocena oddziaływania na zdrowie
HPA	<i>Health Protection Agency</i>	Światowa Organizacja Zdrowia
LC ₅₀	<i>Lethal Concetration</i>	Stężenie śmiertelne substancji chemicznej, powodujące śmierć 50% osobników badanej populacji
LKT	<i>Volatile Fatty Acids (VFAs)</i>	Lotne kwasy tłuszczowe
LZO	<i>Volatile Organic Compounds</i>	Lotne związki organiczne
MTBE	<i>Methyl tert-butyl ether</i>	Eter tert butyloowo-metylowy
NDS	<i>Threshold Limit Concentration</i>	Najwyższe dopuszczalne stężenie
NIST	<i>National Instytute of Standarts and Technology</i>	Narodowy Instytut Technologii i Standardów
OAS	<i>Osmotic Adjusting Solution</i>	Roztwór regulujący stężenie soli
OOŚ	<i>Environmental Impact Assessment</i>	Ocena Oddziaływania na Środowisko
OWO	<i>Total Organic Carbon (TOC)</i>	Ogólny Węgiel Organiczny
P	-	Piezometr
PBDE	<i>Polybrominated diphenyl ethers</i>	Polibromowane etery difenyłowe
PCB	<i>Polychlorinated biphenyls</i>	Polichlorowane bifenyle
PCDD	<i>Polychlorinated dibenzodioxins</i>	Polichlorowane dibenzodioxyny
PCDF	<i>Polychlorinated dibenzofurans</i>	Polichlorowane dibenzofurany
PCN	<i>Polychlorinated naphthalene</i>	Polichlorowane naftaleny
PCV	<i>Polyvinyl chloride</i>	Polichlorek winylu
PEW	<i>Conductivity</i>	Przewodność Elektrolityczna Właściwa
PFC	<i>Perfluorinated compounds</i>	Perfluorowane związki organiczne
PM	<i>Particulate matter</i>	Pył zawieszony
pH		Wykładnik aktywności jonów wodorowych
PN	-	Polska Norma
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene</i>	Politetrafluoroetylen
QI	-	Górny poziom wodonośny

QI1	-	Pierwsza warstwa górnego poziomu wodonośnego (przypowierzchniowa)
QI2	-	Druga warstwa poziomu wodonośnego (pośrednia)
QI3	-	Trzecia warstwa górnego poziomu wodonośnego (użytkowa)
RIPOK		Regionalne instalacje przetwarzania odpadów komunalnych
RS	<i>Reconstitution Solution</i>	Roztwór regeneracyjny
RTV/AGD	-	Urządzenia elektroniczne domowego użytku
SCAN	<i>Full scan</i>	Tryb przemieszczenia całego widma
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>	Rejestracja pojedynczych jonów
SOA	<i>Secendory organic aerosols</i>	Wtórne aerozole organiczne
TD	<i>Thermal Desorber</i>	Desorber termiczny
TZO	<i>Persistent organic pollutants (POPs)</i>	Trwale zanieczyszczenia organiczne
UE	<i>European Union (EU)</i>	Unia Europejska
WHO	<i>World Health Organization</i>	Światowa Organizacja Zdrowia
WP	-	Punkt pobierania próbek wody powierzchniowej w obrębie Potoku Kozackiego
WWA	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)</i>	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
ZTPO	-	Zakład Termicznego Przekształcania Odpadów
ZU	-	Zakład utylizacyjny odpadów
ZUT	-	Zakład Utylizacyjny Sp. z o.o. w Gdańsku-Szadółkach

1. WSTĘP

Rozwój przemysłu, szybki wzrost liczby ludności oraz rosnące zapotrzebowanie na coraz szerszą gamę dóbr konsumpcyjnych, sprawia że co roku odnotowuje się wzrost masy wyprodukowanych odpadów, w tym głównie odpadów komunalnych. W Polsce ilość wytworzonych odpadów komunalnych w 2014 r. wyniosła 10 330,4 tys. ton. (tj. o 8,3% więcej niż w 2013 r.), z czego ok. 44% przeznaczono do odzysku. Oznacza to, że jeden mieszkaniec Polski wytworzył 268 kg odpadów komunalnych [1].

Unieszkodliwianie i usuwanie odpadów komunalnych to jeden z największych problemów ekologicznych współczesnej cywilizacji. W wielu krajach wykorzystywane są systemy segregacji i recyklingu odpadów, a składowiska przekształcane są w nowoczesne zakłady utylizacji. Jednak nadal najbardziej popularną metodą unieszkodliwiania, również w krajach rozwiniętych gospodarczo, jest składowanie. W Polsce metodą tą unieszkodliwianych jest ponad 50% odpadów komunalnych (52,6% w 2014 r.) [1]. Popularność i powszechność stosowania tej metody związana jest głównie z niskimi kosztami budowy i eksploatacji składowiska w porównaniu do innych metod [2]. Z punktu widzenia ochrony środowiska nie jest to najlepsze rozwiązanie. Przede wszystkim składowiska zajmują duże powierzchnie, obniżają walory krajobrazu oraz są źródłem emisji m.in. nieprzyjemnych zapachów, hałasu, pyłów czy zanieczyszczeń mikrobiologicznych [3].

Kolejnym aspektem związanym ze składowaniem odpadów jest coraz większa świadomość ekologiczna ludzi oraz rosnące zapotrzebowanie na informacje na temat wpływu oddziaływania składowiska na środowisko i zdrowie. W świadomości społecznej istnieją poważne wątpliwości dotyczące wpływu składowiska odpadów na zdrowie ludzi. Spowodowane jest to często faktem, iż wraz z rozwojem i rozbudową aglomeracji miejskich, składowiska wcześniej lokalizowane z dala od miasta, teraz znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie budynków mieszkalnych. Dodatkowo, różnorodność składowanych odpadów sprawia, że niezwykle trudno jest przewidzieć jakie związki chemiczne i inne substancje mogą być emitowane do powietrza, wody i gleby, a ostatecznie jak mogą one wpływać na zdrowie ludzi. Natomiast monitoring obejmuje jedynie związki chemiczne o udowodnionej toksyczności i substancje oczekiwane jako emitowane ze składowiska. Niedostateczna wiedza i brak informacji nieuchronnie prowadzą do nieporozumień oraz nieufności względem proponowanych sposobów zagospodarowania odpadów i w konsekwencji do protestów społecznych.

Istnieje zatem konieczność pogłębienia wiedzy na temat aspektów środowiskowych i zdrowotnych związanych z funkcjonowaniem współczesnych zakładów utylizacyjnych oraz opracowanie nowych narzędzi metodologicznych w zakresie wykonywania Ocen Oddziaływania na Środowisko (OOS) przeprowadzanych dla składowisk odpadów komunalnych, które obecnie zamieniają się w zakłady utylizacji/przetwarzania odpadów (ZU), czy też w regionalne instalacje przetwarzania odpadów komunalnych (RIPOK). Nowe procedury (narzędzia) pozwolą na przeprowadzenie kompleksowej i wielokierunkowej analizy stanu środowiska wokół takich zakładów, uwzględnienie złożoności systemu zagospodarowywania odpadów, wprowadzenie, oprócz instrumentalnych metod analitycznych, innych narzędzi (np. testy ekotoksykologiczne) niezbędnych do opisu i oceny poziomu uciążliwości związanych z funkcjonowaniem składowiska oraz pozwolą na oszacowanie ryzyka skutków zdrowotnych dla ludzi mieszkających w pobliżu składowisk.

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. Oceny oddziaływania na środowisko i zdrowie człowieka

Ocena oddziaływania na środowisko (OOS) powstała jako narzędzie wdrażania koncepcji zrównoważonego rozwoju. Jej istotą jest przewidywanie potencjalnych zagrożeń planowanych inwestycji, które mogą znacząco wpływać na środowisko, a następnie przeciwdziałać im bądź ograniczać. Ocena oddziaływania na środowisko należy do najszybciej rozwijających się zapobiegawczych instrumentów ochrony środowiska. Dotychczas OOS wprowadzono w ponad 100 krajach [4]. Ich jakość ma indywidualny i specyficzny charakter, który zależy od poziomu zaawansowania cywilizacyjnego kraju, w którym są wykonywane.

Wiadomo, że praktycznie każda działalność materialna człowieka ma bezpośrednio lub pośrednio wpływ na środowisko. Z kolei środowisko ma istotny wpływ na jakość życia i poczucie satysfakcji z zaspokojenia potrzeb ludzi, zaś zdrowie jest podstawowym elementem rozwoju każdego człowieka. Według Światowej Organizacji Zdrowia (ang. *World Health Organization*, WHO) zdrowie jest stanem pełnego dobrostanu fizycznego, psychicznego i społecznego, a nie tylko brakiem choroby czy niedomagania. WHO podaje także, że wśród czynników oddziałujących na zdrowie człowieka, czynniki środowiskowe stanowią ok. 20%. Zalicza się tu czynniki chemiczne (substancje chemiczne), fizyczne (hałas,

promieniowanie, drgania), biologiczne (mikroorganizmy) oraz przestrzenne i społeczne [5]. Jakość żywności, która w sposób bezpośredni zależy od stanu środowiska, uwzględniana jest w kategorii „styl życia”. Dlatego tak ważne jest uświadomienie sobie istniejących powiązań pomiędzy powyższymi elementami i poprawienie warunków zdrowotnych życia. Tak zrodziła się idea wprowadzenia oceny planowanych działań oraz już istniejących pod kątem ich wpływu na zdrowie człowieka. Umożliwia ona oszacowanie prawdopodobieństwa wystąpienia negatywnych skutków zdrowotnych u człowieka lub w populacji w wyniku narażenia na określone, szkodliwe czynniki środowiskowe [6]. Wyzwaniem jest jednak odpowiedź na pytanie jak powinna wyglądać prawidłowa ocena oddziaływania na zdrowie i kiedy powinno się ją przeprowadzać.

Ocena Oddziaływania na Zdrowie (ang. *Health Impact Assessment*, HIA) jest definiowana jako połączenie procedur, metod i narzędzi, które mają na celu łagodzenie negatywnych i wzmocnienie pozytywnych skutków projektu lub polityki, które mogą oddziaływać na zdrowie populacji [7]. Tym samym w ramach HIA promuje się ideę zrównoważonego rozwoju, w której centralne miejsce zajmuje zdrowie człowieka. Ocena oddziaływania na zdrowie jest pomocna w podejmowaniu decyzji, ponieważ dostarcza decydentom, inwestorom i społeczeństwu naukowo uzasadnionych informacji w postaci raportu o potencjalnym narażeniu na szkodliwe dla zdrowia substancje chemiczne oraz czynniki fizyczne, biologiczne, psychologiczne i socjalno-społeczne związane z planowanym przedsięwzięciem. HIA jest narzędziem, które nie narzuca żadnych rozwiązań, a tylko wskazuje prawdopodobne skutki planowanego przedsięwzięcia. Wdrożenie HIA może przynieść wymierne korzyści w postaci rozszerzenia zakresu ochrony zdrowia ludzi, zmniejszenia liczby zachorowań oraz zmniejszenia kosztów związanych z leczeniem [8].

Pierwsze oceny oddziaływania przedsiębiorstw na zdrowie zaczęły powstawać w latach 90-tych XX wieku, głównie w Kanadzie, gdzie HIA została włączona do istniejącej procedury sporządzania OOS [9] oraz w Australii [10] i Nowej Zelandii [11]. W Europie, szczególnie aktywne w rozwoju i wykorzystaniu oceny oddziaływania na zdrowie, były następujące kraje: Wielka Brytania, Irlandia, Niemcy, Holandia i Szwecja [12]. W 1999 roku na konferencji w Gothenburgu (Szwecja), która odbyła się pod patronatem Biura Regionalnego Światowej Organizacji Zdrowia dla Europy, uzgodniono i opracowano dokument, w którym przedstawiono główne założenia i drogi podejścia do sporządzania Oceny Oddziaływania na Zdrowie [13]. Za główny cel obrano promowanie zdrowia populacji, co powinno wpływać z poszanowania czterech podstawowych wartości: demokracji i szerokiego uczestnictwa, równości społecznej, zrównoważonego rozwoju oraz etycznego wykorzystania dowodów

[14]. W 1997 roku w artykule 152 Traktatu Amsterdamskiego zapisano, że „opracowywane i wdrażane programy, polityki oraz działania Wspólnoty powinny zapewniać wysoki poziom ochrony zdrowia ludzkiego, w celu poprawy stanu zdrowia publicznego, zapobiegania chorobom oraz likwidacji źródeł zagrożeń dla ludzkiego zdrowia”. Na podstawie tego artykułu Komisja Unii Europejskiej wywodzi, iż niezbędne jest przeprowadzanie oceny oddziaływania na zdrowie [7]. Natomiast ujednolicenie polityki i terminologii przyczyni się do rozwijania praktyki wykonywania oceny ryzyka zdrowotnego.

W Polsce oceny oddziaływania na środowisko wykonywane są dopiero od kilkunastu lat i ograniczają się jedynie do weryfikacji spełniania zapisów wynikających z norm jakości środowiska. Przyjęcie ustawy „o dostępie do informacji o środowisku i jego ochronie oraz o ocenach oddziaływania na środowisko” z dnia 9 listopada 2000 roku [15] spowodowało, że z początkiem 2001 roku zaczęły obowiązywać regulacje prawne zgodne z prawodawstwem Unii Europejskiej i konwencjami międzynarodowymi. Zobligowało to również Polskę do konieczności sporządzania ocen oddziaływania na środowisko planowanych przedsięwzięć. Natomiast wymóg uwzględniania w OOS oceny oddziaływania na zdrowie ludzi wszedł w życie w 2005 roku, kiedy to wprowadzono poprawkę do ustawy o ochronie środowiska [16]. Jednak w literaturze polskiej nie ma zbyt wiele informacji na temat oceny ryzyka zdrowotnego [17-21]. Nie ma także danych na temat praktycznego zastosowania oceny wpływu na zdrowie, czy to w odniesieniu do zakresów stosowania (polityka, projekt) czy podmiotów, które zleciły taką ocenę, oraz nie ma określonych standardów jak taką ocenę sporządzić. Brak takich informacji jednoznacznie skutkuje tym, że ocena ryzyka zdrowotnego nie jest praktycznie wykonywana.

2.1.1. Problemy z wykonywaniem raportów OOS dotyczących składowisk odpadów komunalnych

W Polsce przez wiele lat nie było uregulowań prawnych dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji oraz warunków prowadzenia monitoringu składowiska. Budowano je bez uszczelnienia, drenażu odcieków, odprowadzania biogazu, ukształtowania bryły i przykrycia. Często były one zlokalizowane na terenach sprzyjających migracji zanieczyszczeń do wód gruntowych, takich jak wyrobiska po eksploatacji gliny, kruszywa czy żwiru. Dopiero w 1985 roku pojawiło się pierwsze uregulowanie prawne [22], w którym składowisko odpadów zostało uznane za inwestycję szczególnie szkodliwą dla środowiska i zdrowia ludzi. Natomiast w 1998 r. powstało rozporządzenie dotyczące szczegółowych

zasad usuwania, wykorzystywania i unieszkodliwiania odpadów [23]. Niestety rozporządzenie to dotyczyło jedynie składowisk odpadów niebezpiecznych. Wraz z przystąpieniem do Unii Europejskiej, Polska została zobowiązana do uregulowania stanu prawnego w zakresie gospodarki odpadami. Obecnie obowiązującym dokumentem prawnym w sprawie składowisk odpadów jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 30 kwietnia 2013 r. [24]. Rozporządzenie to określa „szczegółowe wymagania dotyczące lokalizacji, budowy i prowadzenia składowisk odpadów, jakim odpowiadają poszczególne typy składowisk odpadów oraz zakres, czas i częstotliwość oraz sposób i warunki prowadzenia monitoringu składowiska odpadów”.

Aktualnie można zaobserwować znaczące przemiany zachodzące w obszarze zagospodarowywania odpadów. Składowiska zamieniają się w przedsiębiorstwa zajmujące się segregacją i utylizacją odpadów, a na ich terenie powstają nowe instalacje do segregacji odpadów, ich recyklingu, kompostowania czy spalania, oraz instalacje do odprowadzania biogazu i inne. W przypadku zakładów zagospodarowywania odpadów o mocy przerobowej wystarczającej do przyjmowania i przetwarzania odpadów z obszaru zamieszkałego przez co najmniej 120 000 mieszkańców i spełniający wymagania najlepszej dostępnej techniki lub technologii, mamy do czynienia z regionalnymi instalacjami do przetwarzania odpadów komunalnych (RIPOK) [25]. Wszystkie instalacje muszą być tak zaprojektowane i obsługiwane, aby nie wywierały znaczącego wpływu na środowisko. Zmiany te, na każdym etapie, wymagają przeprowadzenia procedury Oceny Oddziaływania na Środowisko.

Obecnie wykonywane raporty OOS nie uwzględniają wszystkich aspektów i obszarów, na które może oddziaływać składowisko. Nie obejmują kompleksowej i wielokierunkowej analizy stanu środowiska wraz z możliwymi stratami środowiska oraz parametrów bytowo-psychologicznych związanych z estetyką krajobrazu, takich jak [26, 27]:

- parametry fizyczne, niektóre parametry chemiczne, parametry biologiczne oraz bytowo-psychologiczne;
- stopień dyspersji emisji ze składowisk w ujęciu lokalnych warunków meteorologicznych i topograficznych;
- minimalizacja skutków środowiskowych wynikająca z awarii zastosowanych technologii, instalacji czy modernizacji składowiska;
- ryzyko dla zdrowia człowieka narażonego na ekspozycję zanieczyszczeń ze składowiska (pyły, odory, gazy, bioaerozole);

- identyfikacja nowopowstałych związków wynikająca z zastosowania nowych technologii i materiałów wykorzystywanych do wytwarzania produktów;
- identyfikacja emisji zanieczyszczeń związana z transportem odpadów.

Bardzo ważne jest prowadzenie badań ukierunkowanych na identyfikację i inwentaryzację wszystkich aspektów wynikających z funkcjonowania składowisk odpadów. Prawidłowo przeprowadzona ocena oddziaływania składowisk powinna:

- uwzględniać złożoność systemu gospodarowania odpadami;
- integrować wiedzę interdyscyplinarną, czyli oprócz metod analitycznych obejmować inne narzędzia (np. badania toksykologiczne i epidemiologiczne) do opisu uciążliwości związanych z funkcjonowaniem składowisk;
- umożliwiać oszacowanie skutków zdrowotnych ludzi mieszkających w sąsiedztwie składowiska;
- uwzględniać parametry bytowo-psychologiczne związane z estetyką krajobrazu i jakością życia ludzi mieszkających w pobliżu składowiska.

Przy sporządzaniu raportów OOS dla składowisk odpadów komunalnych/zakładów unieszkodliwiania odpadów, należy wziąć pod uwagę również czynnik czasu, gdyż określa on szybkość i intensywność przemian fizykochemicznych zachodzących na takim obiekcie. Nawet gdy wyniki przeprowadzonych badań nie wykazały negatywnego wpływu na środowisko, to nie oznacza, że takiego wpływu nie ma. Wyniki przedstawiają jedynie stan środowiska w danym momencie z uwzględnieniem analizowanych parametrów. Na każdym etapie funkcjonowania składowiska (planowanie, budowanie, eksploatacja, zamykanie i rekultywacja) zachodzą przemiany o różnej intensywności. Oznacza to, że emitowane są zanieczyszczenia o odmiennym charakterze i różnym natężeniu, a tym samym inny jest stopień oddziaływania na środowisko.

2.2. Wpływ zakładów unieszkodliwiania odpadów (ZU) na środowisko

W chwili obecnej, pomimo istnienia wielu nowoczesnych zakładów unieszkodliwiania odpadów (ZU), na terenie których dokonuje się ciągłego monitoringu środowiskowego, zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz terenu oraz które są tak zaprojektowane, aby nie wywierały znaczącego wpływu na otoczenie, to składowanie odpadów może nadal stanowić poważne zagrożenie. Związane jest ono głównie z ilością, zróżnicowaniem i zmiennością przyjmowanych odpadów, zastosowanych technologii do ich unieszkodliwiania oraz

lokalizacją zakładu. W **Tabeli 1** przedstawiono możliwe źródła i emisje zanieczyszczeń oraz potencjalny wpływ takich zakładów na środowisko i zdrowie człowieka.

Wiedza na temat niekorzystnego oddziaływania ZU na środowisko i zdrowie człowieka jest nie pełna. Prowadzone badania oraz rozwój nowych technik analitycznych ujawniają coraz więcej problemów wynikających z zagospodarowywania odpadów i funkcjonowania ZU.

W wyniku reakcji zachodzących w złożu masy odpadowej do środowiska uwalniane jest szerokie spektrum związków chemicznych, w tym niebezpiecznych, toksycznych i mutagennych (np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), benzen, toluen, ksyleny, metale ciężkie, produkty degradacji ksenobiotyków) w stosunku do zwierząt i ludzi [30]. Natomiast stosowanie coraz to nowszych materiałów opakowaniowych, środków przeciwpalnych, antygrzybiczych czy dodatków i ulepszaczy do żywności sprawia, że niezwykle trudno jest przewidzieć jakie nowe związki chemiczne i inne substancje mogą być emitowane ze składowiska. W ostatnich latach na terenie składowisk zidentyfikowano takie niebezpieczne związki jak: perfluorowane związki organiczne (PFC) [31-33], polibromowane etery difenyłowe (PBDE) [34, 35] czy chlorowane dioksyne/furany [36]. Przykładowo związki z grupy PBDE mają tendencję do bioakumulacji w tkankach organizmów żywych, mogą wpływać na poziom hormonów tarczycy, tyroksyny (T4) i trijodotyroniny (T3) w organizmie i tym samym prowadzić do zaburzenia równowagi hormonalnej organizmu [37, 38]. W związku z czym nieznaną ilość substancji oraz nowosyntetyzowanych (nowopowstających) związków chemicznych, często o bardzo wysokiej aktywności biologicznej, może być wmywana z kwatery składowania odpadów wodami infiltrującymi (odciekami), co stanowi potencjalne zagrożenie nie tylko dla jakości wód podziemnych ale także dla organizmów w niej bytujących. Największe zagrożenie stwarzają związki chemiczne łatwo rozpuszczalne w wodzie, których biodostępność, a więc zdolność wnikania do organizmu jest zwykle duża. Natomiast w przypadku nieodpowiednio zabezpieczonego składowiska lub złego nadzoru nad przebiegającymi w nim procesami, substancje mogą negatywnie wpływać na następujące obszary:

a) środowisko nieożywione:

- zagrożenie dla jakości wód powierzchniowych i podziemnych – infiltracja odcieków do warstw wodonośnych i depozycji mokrej;
- zagrożenie dla jakości powietrza – zanieczyszczenie pyłem, gazem składowiskowym, bioaerozolem, mikroorganizmami;

Tabela 1. Możliwe źródła, drogi narażenia oraz potencjalny wpływ zanieczyszczeń emitowanych z zakładów unieszkodliwiania odpadów na zdrowie ludzi i środowisko [28,29].

Źródło	Drogi narażenia	Emisja zanieczyszczeń	Potencjalny wpływ na	
			Zdrowie człowieka	Środowisko
Kwaterna składowania odpadów	<ul style="list-style-type: none"> - świeżo zdeponowane odpady; - składowane odpady 	<ul style="list-style-type: none"> - pył zawieszony, kurz - bioaerozole, mikroorganizmy (np. grzyby, pleśnie); - odory (np. aldehydy, ketony); zanieczyszczenia organiczne (np. dioksyny, WWA); - metale (np. Hg, As, Cg, Cu, Pb, Zn, Co, Mg) 	<ul style="list-style-type: none"> - zatrucia bakteryjne; - reakcje alergiczne; - podrażnienie gardła; - ból głowy; - nudności; - zmęczenie; - senność; - nowotwory skóry, płuc; - choroby układu oddechowego (np., astma); 	<ul style="list-style-type: none"> - zakwaszenie gleby; - fitotoksyczność (np. zahamowanie wzrostu roślin, ograniczenie fotosyntezy); - zwiększenie zawartości metali w powierzchniowej warstwie gleby - zanieczyszczenie wód gruntowych i powierzchniowych
Gaz składowiskowy	<ul style="list-style-type: none"> - spalanie gazu składowiskowego 	<ul style="list-style-type: none"> - CH₄, CO₂, H₂S, SbH₃, AsH₃; - niemetanowe lotne związki organiczne - lotne związki organiczne (np. dioksyny, WWA); - pył zawieszony 	<ul style="list-style-type: none"> - ból głowy; - podwyższone ciśnienie krwi; - nudności; - wymioty; - trudności w oddychaniu; - choroby układu oddechowego (np., astma); - podrażnienie błon śluzowych nosa, oczu; - nowotwory płuc, skóry; 	<ul style="list-style-type: none"> - zakwaszenie gleby; - fitotoksyczność (np. zahamowanie wzrostu roślin, ograniczenie fotosyntezy);
Kompostownia	<ul style="list-style-type: none"> - rozdrabnianie i usypywanie odpadów; - przerzucanie odpadów 	<ul style="list-style-type: none"> - mikroorganizmy (np. grzyby, pleśnie); - odory; - pył zawieszony; - CH₄, CO₂, N₂O 	<ul style="list-style-type: none"> - choroby zakaźne; - zatrucia bakteryjne; - podrażnienie gardła; - ból głowy; - nudności; - wymioty; - zmęczenie; 	<ul style="list-style-type: none"> - zakwaszenie gleby; - fitotoksyczność ; - niskie ryzyko na florę, faunę i powietrze; - potencjalnie podwyższona zawartość metali w glebie

Tabela 1. Ciąg dalszy.

<p>Spalarnia odpadów</p>	<ul style="list-style-type: none"> - spalanie odpadów; - magazynowanie odpadów 	<ul style="list-style-type: none"> - pył zawieszony; SO₂, NO_x, N₂O, HCl, HF, CO, CO₂, dioksyny, furany, WWA, LZO, odory, hałas 	<ul style="list-style-type: none"> - trudności w oddychaniu; - podrażnienie dróg oddechowych (np. skurcz oskrzeli); - choroby układu oddechowego (np. astma); - podrażnienie błon śluzowych nosa, oczu; - nowotwory płuc, skóry 	<ul style="list-style-type: none"> - zakwaszenie gleby; - fitotoksyczność (np. zahamowanie wzrostu roślin, ograniczenie fotosyntezy); - zwiększenie zawartości metali w powierzchniowej warstwie gleby
<p>Recykling odpadów</p>	<ul style="list-style-type: none"> - składowanie odpadów; - sortowanie odpadów 	<ul style="list-style-type: none"> - odory, pył zawieszony, hałas 	<ul style="list-style-type: none"> - ból głowy; - nudności; - wymioty; - senność; - trudności w oddychaniu 	<ul style="list-style-type: none"> - niski wpływ na florę, faunę, glebę i powietrze
<p>Odcieki</p>	<ul style="list-style-type: none"> - studzienki odciekowe 	<ul style="list-style-type: none"> - dioksyny, WWA, metale ciężkie (As, Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Mg) 	<ul style="list-style-type: none"> - zatrucia - nowotwór płuc, skóry 	<ul style="list-style-type: none"> - zanieczyszczenie wód
<p>Transport odpadów</p>	<ul style="list-style-type: none"> - ruch pojazdów; - sprzęt obsługujący składowisko; - wycieki paliwa 	<ul style="list-style-type: none"> - CO₂, SO₂, NO_x, LZO, pył, odory, hałas, 	<ul style="list-style-type: none"> - ból głowy; - nudności; - reakcje alergiczne, 	<ul style="list-style-type: none"> - zakwaszenie gleby; - fitotoksyczność (np. zahamowanie wzrostu roślin, ograniczenie fotosyntezy); - zwiększenie zawartości metali w powierzchniowej warstwie gleby

- zagrożenie dla jakości gleb – przedostawanie się związków niebezpiecznych do gleby przez depozycję mokrą;
- b) florę i faunę:
- możliwość roznoszenia chorób przez drobnoustroje żerujące na hałdach odpadów na inne organizmy, a w ostateczności na człowieka;
- c) zdrowie człowieka:
- reakcje alergiczne i choroby związane z ekspozycją na związki chemiczne, bioaerozole, odory emitowane ze składowiska;
 - obniżenie jakości życia u osób mieszkających w pobliżu składowiska;
- d) relacje społeczne i gospodarcze:
- obniżenie walorów krajobrazowych i estetycznych terenu, na którym zlokalizowane jest składowisko;
 - obniżenie jakości życia związane z działalnością składowiska;
 - możliwość wystąpienia konfliktów społecznych.

Szybkość migracji zanieczyszczeń zależy również od rodzaju i jakości naturalnej izolacji, którą jest grunt. Dlatego przy projektowaniu ZU należy zwrócić szczególną uwagę na właściwości mechaniczne (rozmiar cząstek) gleby, skład mineralogiczny gruntu, jego zdolności sorpcyjne i obecność spękań [39].

O niekorzystnym oddziaływaniu na środowisko mówi się w momencie pojawienia się negatywnej zmiany w środowisku, która może wystąpić w wyniku przeniknięcia szkodliwej substancji do powietrza, wody lub gruntu. Substancja ta może występować w składzie surowym odpadu bądź może powstawać w wyniku szeregu przemian biochemicznych i fizykochemicznych zachodzących w masie składowanych odpadów. Podstawowe procesy biochemiczne, którym podlegają odpady to [39-41]:

- hydroliza i fermentacja materii organicznej prowadząca do powstania kwasów humusowych,
- bakteryjny rozkład materii organicznej w warunkach tlenowych i beztlenowych do kwasów organicznych, a w ostateczności do gazów: metan (CH_4) i di tlenek węgla (CO_2),
- wiązanie metali i metaloidów w organizmach bakteryjnych,
- procesy metylacji rtęci i innych metali ciężkich przez mikroorganizmy.

Natomiast wśród podstawowych procesów fizykochemicznych, wyróżnia się:

- rozkład związków organicznych prowadzących do powstania CO_2 i rozerwanie połączeń organicznych N, S, P oraz powstanie form nieorganicznych NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ,
- przemiany związków nieorganicznych prowadzące do powstania trwałych połączeń odpowiedzialnych za rozpuszczalność związków, np. przemiana wodorotlenków metali w tlenki, siarczki, krzemiany, węglany.

Ocena jakości środowiska przy użyciu wyłącznie standardowych metod analitycznych ma pewne ograniczenia. Przede wszystkim nie wszystkie związki organiczne mogą być zidentyfikowane, ponieważ za pomocą klasycznych technik analitycznych oznacza się pojedyncze związki lub grupy związków, a w środowisku ten sam pierwiastek może występować w różnej postaci. Ponadto na podstawie przeprowadzonych badań uzyskujemy informację jedynie o poziomie stężeń danego związku. Uzyskane wyniki nie mogą stanowić źródła informacji o możliwych wzajemnych oddziaływaniach występujących między substancjami, takich jak [42].

- addytywność - sumowanie się oddziaływań toksycznych poszczególnych związków;
- synergizm - znaczący wzrost siły oddziaływania (toksyczności), większego niż wynikałoby to z zsumowania indywidualnych oddziaływań poszczególnych związków;
- antagonizm - osłabienie, znoszenie wzajemnych oddziaływań związków.

Podjęte działania mające na celu zapobieganie i/lub ograniczanie wpływu składowiska na środowisko, polegały na wprowadzeniu uregulowań prawnych obejmujących:

- etapy lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia poszczególnych typów składowisk [43];
- uwzględnienie warunków zabudowy i zagospodarowania terenu [44];
- przeprowadzenie procedury OOS na każdym etapie budowy, modernizacji składowiska czy wdrożenia nowych metod przetwarzania odpadów [45].

2.2.1. Oddziaływanie ZU na wody powierzchniowe

Pomimo, iż wody powierzchniowe są rzadziej narażone na bezpośrednie zanieczyszczenie będące wynikiem kontaktu z odpadami, to składowisko może stanowić potencjalne zagrożenie również dla nich. Pogorszenie stanu i jakości wód powierzchniowych

może nastąpić przede wszystkim w wyniku bezpośredniego kontaktu z odciekami lub poprzez dopływ zanieczyszczonego odciekami strumienia wody podziemnej [46]. Najczęściej ma to miejsce w przypadku niewłaściwie eksploatowanego bądź nieprawidłowo zabezpieczonego składowiska przed wodami infiltrującymi [47]. Wówczas ocieki mogą wydostać się z rowów melioracyjnych i opaskowych, a tym samym mogą zagrażać wszystkim ciekom wodnym zlokalizowanym na terenie składowiska, które zasilają większe strumienie wodne. Poważnym zagrożeniem mogą być również zbiorniki retencyjne na ocieki. Przy nieodpowiedniej kontroli poziomu wody, awariach instalacji oczyszczających może dochodzić do ich przelewania. W efekcie może nastąpić długotrwałe i trudne do usunięcia zanieczyszczenie środowiska wodnego [48].

Kontakt wody powierzchniowej z odciekami stanowi poważne zagrożenie nie tylko dla organizmów w niej bytujących, ale także dla zdrowia i życia ludzi. Skala tego zagrożenia zależy od składu i ilości ocieku oraz od odległości składowiska od źródła wody [47]. W przypadku przedostania się odcieków do wód powierzchniowych może dojść m.in. do:

- eutrofizacji zbiornika wodnego w następstwie przedostania się amoniaku [49];
- wyczerpania tlenu w zbiorniku wodnym w wyniku przedostania się rozpuszczonego węgla organicznego i substancji odżywczych [50, 51];
- akumulacji żelaza (III) w skrzelach ryb [52];
- zwiększenia biodostępności i toksyczności żelaza (II) [53];
- zanieczyszczenia ujęcia wody pitnej, np. jonem amonowym (NH_4^+) i ksenobiotykami [54].

Ponadto ocieki transportują także metale ciężkie i inne związki o charakterze rakotwórczym i mutagennym (np. związki z grupy WWA, PCB). Zawierają również substancje chemiczne, które w podwyższonych stężeniach odpowiedzialne są za powstanie tzw. stresu chemicznego, a w ostateczności powodują zaburzenie równowagi chemicznej w ekosystemie [55, 56].

Składowisko odpadów może także oddziaływać na wody powierzchniowe poprzez depozycję suchą i moką. W konsekwencji może to doprowadzić do zakwaszenia wody, ponieważ substancje gazowe (przede wszystkim tlenki siarki i azotu) reagując z wodą zawartą w atmosferze ulegają przemianie w kwasy siarkowy (IV i VI) i azotowy (III i V).

2.2.2. Oddziaływanie ZU na ekosystem wód podziemnych

Najbardziej narażone na zanieczyszczenie odciekami składowiskowymi są wody podziemne, a dokładnie płytko występujące zwierciadła wód i wody gruntowe (oddzielone od powierzchni terenu strefą aeracji) [57, 58]. Substancje szkodliwe, migrujące do wód podziemnych, mogą powodować zakłócenie naturalnych procesów, wpływając na ich skład, długotrwałe skażenie oraz mogą być transportowane na znaczne odległości, w ostateczności powodując zanieczyszczenie zbiornika wodnego wykorzystywanego do celów konsumpcyjnych i rekreacyjnych [59]. W zależności od warunków geologicznych strefa skażenia może sięgać od 20 do ponad 40 m w głąb gruntu [60, 61].

Stopień zanieczyszczenia wód podziemnych zależy od [62]:

- ilości i składu odpadów,
- ładunku zgromadzonych zanieczyszczeń,
- rozwiązań technicznych zastosowanych do odprowadzania odcieków,
- naturalnej struktury podłoża i jego zabezpieczenia, stanowiącą warstwę izolacyjną,
- zdolności do samooczyszczania się ekosystemu,
- prędkości przepływu wód podziemnych.

Aby prawidłowo zabezpieczyć poziomy wodonośne przed skażeniem, przed rozpoczęciem budowy zakładu utylizacyjnego czy jego modernizacją, należy przeprowadzić szczegółowe badania hydrogeologiczne, które ocenią poziom wód podziemnych, kierunek spływu, ich czystość oraz warunki gruntowe.

Wpływ zakładów unieszkodliwiania odpadów na jakość wód podziemnych można ocenić na podstawie monitoringu odcieków oraz wód podziemnych przepływających przez teren ZU. Do najczęstszych objawów związanych z zanieczyszczeniem wód podziemnych przez składowisko można zaliczyć wzrost twardości, utlenialności i mineralizacji wody, zmiany organoleptyczne, obecność rozpuszczonych gazów (np. NH_3 , CO_2 , CH_4 , H_2S), zanieczyszczeń jonowych (np. CO_3^{2-} , NO^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), kwasów organicznych, aldehydów, alkoholi, związków fosforu, wzrost wartości BZT, ChZT oraz obecność licznych bakterii. W próbkach wód podziemnych można również zidentyfikować mikroskładniki pochodzące z rozkładu substancji organicznych oraz domieszek odpadów przemysłowych, takie jak: B, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn, Ag, As, Ba, Ge, Mo, Li oraz lantanowce [63-68]. Szczególnie uciążliwe dla środowiska wodnego są metale ciężkie. Ich toksyczne właściwości negatywnie wpływają na naturalną równowagę

biologiczną, hamują procesy samooczyszczania wód oraz wykazują zdolność do bioakumulacji w organizmach żywych.

Dla środowiska wodnego bardzo niebezpieczne są odpady zawierające siarczki. Związki powstałe w wyniku redukcji związków siarki, mogą uczestniczyć w procesach utleniania, który prowadzi do powstania kwasu siarkowego. Powoduje to bardzo silne zakwaszenie wody osiągające niekiedy wartości pH 2-2,5 [39].

Mniej niebezpieczne dla wód podziemnych są odpady mineralne, które nie podlegają procesom bakteriologicznym. Jednak coraz częściej w analizowanych próbkach wód podziemnych oznacza się na coraz wyższym poziomie stężeń związki organiczne, w tym związki z grupy WWA czy PCB. Pomimo, iż zaliczane są one do związków słabo rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w wodzie, to mogą ją zanieczyszczać przez zaadsorbowanie się na cząstkach stałych, które przedostają się do wód. Również występowanie licznych związków organicznych w odciekach, które mogą działać jak rozpuszczalniki, sprzyjają zwiększeniu rozpuszczalności węglowodorów aromatycznych w wodzie. W efekcie są one transportowane na znaczne odległości i stwarzają zagrożenie dla organizmów żywych, ze względu na silne właściwości mutagenne [39].

Wody podziemne mogą być również zanieczyszczone bakteriologicznie. W ramach prowadzonego mikrobiologicznego monitoringu składowiska badana jest liczebność bakterii z grupy *coli* oraz termotolerancyjnych bakterii z grupy *coli*. Do bakterii grupy *coli* należą szczepy *Escherichia coli*, *Enterobacter cloacae*, *Citrobacter freundii*, *Klebsiella*. Ich obecność świadczy o świeżym zanieczyszczeniu wody odchodami pochodzenia ludzkiego, zwierzęcego, ściekami, glebą lub gnijącym materiałem roślinnym. W dostępnej literaturze znajdują się liczne doniesienia potwierdzające obecność bakterii w wodach podziemnych położonych w pobliżu składowisk odpadów komunalnych. Stwierdzono obecność następujących bakterii: mezofilne, psychrofilne, wskaźnikowe z grupy *coli*, paciorkowce kałowe, *Clostridium perfringens* [69]. *E. coli*, *Klebsiella*, *Pseudomonas*, *Proteus*, *Enterobacter* [70].

2.2.3. Oddziaływanie ZU na jakość powietrza

Jednym z efektów gromadzenia odpadów jest emisja do atmosfery szerokiego spektrum zanieczyszczeń, w tym lotnych związków organicznych (LZO), pyłowych i mikrobiologicznych [71-73] oraz emisja hałasu powodowanego przez transport samochodowy i sprzęt obsługujący zakład unieszkodliwiania odpadów [74, 75]. Zwykle

emisja odbywa się w sposób niezorganizowany i niekontrolowany. Zanieczyszczenie powietrza nie ogranicza się jedynie do miejsca jego powstawania, czyli terenu zakładu unieszkodliwiania odpadów, ale do znacznie większego obszaru, który zależy od m.in. wielkości emisji zanieczyszczeń, wysokości źródła emisji, ukształtowania terenu czy różny wiatrów.

Zakłady unieszkodliwiania odpadów mogą być źródłem uwalniania m.in. metanu, węglowodorów aromatycznych (toluen, styren, ksilen), związków siarki (siarkowodór, tiole), terpenów, amin, alkoholi (butanol), aldehydów, ketonów czy lotnych kwasów tłuszczowych (kwas octowy, masłowy) [76-80]. LZO są również prekursorami powstawania smogu fotochemicznego, a dodatkowo niektóre z tych zanieczyszczeń charakteryzują się nieprzyjemnym zapachem i/lub właściwościami toksycznymi [81]. Emisja LZO stanowi poważny problem społeczny, ponieważ coraz częściej ZU znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie osiedli mieszkaniowych. Nieprzyjemne zapachy (odory) są przyczyną dyskomfortu i skarg ludności, ponieważ przyczyniają się m.in. do [82]:

- obniżenia jakości życia lokalnej społeczności,
- pogorszenia jakości środowiska naturalnego,
- utraty możliwości normalnego użytkowania nieruchomości i funkcjonowania przedsiębiorstw.

Gaz składowiskowy

Głównym zanieczyszczeniem emitowanym do powietrza ze składowiska odpadów komunalnych jest gaz składowiskowy, tzw. biogaz [83]. Jest to produkt końcowy procesów hydroliz, rozkładu i fermentacji odpadów organicznych. Skład wytwarzanego biogazu zmienia się w zależności od rodzaju oraz fazy degradacji odpadów. Zazwyczaj składa się z metanu (ok. 65%) i ditlenku węgla (35%) oraz niewielkiej ilości innych gazów (N_2 , O_2 , H_2 , H_2S) [84]. Natomiast ilość powstającego biogazu zależy od formy, kształtu i wysokości składowiska, zastosowanych rozwiązań technologicznych, warunków meteorologicznych, składu i wilgotności odpadów oraz zastosowanej izolacji podłoża [40].

Niekiedy na powierzchni bądź wewnątrz masy odpadowej, w wyniku zachodzących procesów (np. z połączenia metanu z powietrzem), może dojść do pożaru lub wybuchu. W powstającym dymie mogą być identyfikowane i oznaczane różne związki, w tym związki toksyczne takie jak dioksyny i furany. [39].

Bioaerazol

Odpady komunalne są źródłem powstawania aerozoli biologicznych i stanowią poważny element zanieczyszczenia powietrza. Terminem bioaerazol określa się drobne kropelki płynu lub drobne cząstki materii stałej, na których osadzone są mikroorganizmy [85]. Ilość mikroorganizmów w bioaerozolach zależy m.in. od czynników klimatycznych (temperatury, wiatru, opadów atmosferycznych), braku pokrywy roślinnej, warunków składowania odpadów i ruchu ulicznego [86]. Dostępne w literaturze wyniki badań świadczą o występowaniu mikrobiologicznego obszaru zanieczyszczenia powietrza (ok. 100 – 300 m) w otoczeniu składowisk odpadów komunalnych [85].

Uwalniany aerazol biologiczny ze składowisk w wyniku sił grawitacyjnych opada i gromadzi się na powierzchni gleby, roślin, a wraz z wodą może migrować do głębszych warstw gleby. Niektóre mikroorganizmy zachowują żywotność przez długi okres czasu [87]. Do najbardziej przystosowanych form należą ziarniaki, które mają stosunkowo małą powierzchnię komórki oraz bakterie wytwarzające barwniki i śluzy, które stanowią dla nich dodatkowy czynnik chroniący [88].

W bioaerozolach szczególną uwagę należy zwrócić na drobnoustroje, występujące w postaci przetrwalników, zarodników, konidii, fragmentów grzybni, wirusów i bakterii, które mogą stwarzać niebezpieczeństwo chorobotwórcze dla zdrowia ludzi oraz zwierząt. Mogą one powodować reakcje alergiczne (katar, podrażnienie błon śluzowych i układu oddechowego, kaszel, zmiany skórne), zatrucia bakteryjne, choroby zakaźne, a także zaostrzenie objawów astmy. Rozwój niektórych mikroorganizmów patogennych jest przyczyną bardzo wielu groźnych chorób takich jak: wady wrodzone i niska masa ciała u noworodków, zaburzenia czynności wątroby, dolegliwości neurologiczne i choroby nowotworowe (np. rak wątroby, płuc). Ponadto niektóre gatunki grzybów pleśniowych wytwarzają bardzo toksyczne metabolity, tzw. miktotoksyny [89]. Długotrwały kontakt człowieka, zwłaszcza dzieci i osób starszych oraz zwierząt z gatunkami wytwarzającymi najgroźniejsze miktotoksyny takie jak: aflatoksyna – *Aspergillus flavus*, czy ochratoksyna A – *Aspergillus ochraceus*, może doprowadzić do miktotoksykozy, czyli ostrego lub przewlekłego zatrucia organizmu [89, 90]. Przykładowo w powietrzu pobranym z terenu ZU zidentyfikowano m.in. bakterie z rodzaju: *Enterobacter*, *Salmonella*, *Cytophaga* czy grzyby: *Penicillium*, *Mucor*, *Fusarium* [91].

W ustawodawstwie Polskim i Unii Europejskiej istnieją rozporządzenia [92, 93] i dyrektywy [94], które zwracają uwagę na aerazol biologiczny emitowany z obiektów

komunalnych. Mimo, że przepisy zawierają wykaz niebezpiecznych mikroorganizmów z podaniem ich szkodliwości, to odnoszą się jedynie do pracowników składowisk odpadów komunalnych. W przypadku ludzi mieszkających w pobliżu składowisk wciąż nie ma ogólnie akceptowalnych kryteriów oceny narażenia na czynniki biologiczne.

Pył zawieszony

Jednym z najważniejszych zanieczyszczeń emitowanych ze składowisk odpadów komunalnych jest pył zawieszony (PM). Jest to mieszanina cząstek stałych zawieszonych w powietrzu [95, 96]. Cząstki pyłu powstają na składowisku podczas [97]:

- składowania, przetwarzania i zagęszczania odpadów;
- transportowania odpadów;
- spalania gazu składowiskowego.

Pył zawieszony ze składowisk może być przenoszony w powietrzu na znaczne odległości. Zależy to od prędkości wiatru, wilgotności i temperatury powietrza oraz ukształtowania terenu, a także wielkości cząstek. Emisję pyłów ze składowiska można ograniczyć poprzez zwilżanie kwater składowania odpadów.

W pyłe zawieszonym wyróżniamy frakcje o ziarnach powyżej 10 μm i pył drobny poniżej 10 μm (PM_{10}). Budowa nosa i gardła człowieka pozwala na zatrzymywanie większych cząstek pyłu. Mniejsze przedostają się do górnych dróg oddechowych, następnie do płuc i oskrzeli. Jednak najgroźniejsze dla zdrowia są frakcje o średnicy poniżej 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$). Są one tak drobne, że w organizmie człowieka przedostają się do rejonów wymiany gazowej, czyli do oskrzelików oddechowych, przewodów pęcherzykowych i płucnych, a stamtąd mogą bezpośrednio przeniknąć do krwi [97, 98]. Pył $\text{PM}_{2,5}$ może powodować choroby układu oddechowego, astmę, alergię, zawały serca i przedwczesne zgony.

Na cząstkach emitowanych ze składowisk mogą być zaadsorbowane związki organiczne, między innymi z grupy WWA i PCB, dioksyny oraz metale, takie jak: jak arsen, kadm, chrom, kobalt, miedź, ołów i mangan [97]. Może to wpłynąć na zwiększenie toksyczności pyłu zawieszonego [99, 100].

Do groźnych związków z grupy WWA zaadsorbowanych na cząstkach pyłu można zaliczyć benzo(a)piren, dibenzo(ah)antracen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten oraz dibenzo(ae)piren, ze względu na ich rakotwórcze właściwości [101]. Bardzo niebezpieczne dla zdrowia człowieka są również nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, które są jeszcze bardziej mutagenne i kancerogenne w porównaniu ze

związkami z grupy WWA [102, 103]. Do powietrza dostają się w wyniku emisji spalin (głównie z silników Diesla oraz spalinowych) oraz w wyniku reakcji chemicznych związków z grupy WWA z tlenkami azotu zachodzących w fazie gazowej.

Kolejną groźną grupą związków przenoszoną na powierzchni pyłu zawieszonego są dioksyny, a w szczególności polichlorowane: dibenzodioksyny (PCDD), dibenzofurany (PCDF), bifenyle (PCB) i naftaleny (PCN). Związki te również wykazują właściwości rakotwórcze, mutagenne i teratogenne. Drogą łańcuchów troficznych mogą kumulować się w organizmie człowieka [104, 105].

Odory

Zakłady unieszkodliwiania odpadów komunalnych należą do obiektów, których uciążliwość zapachowa dla lokalnej społeczności jest dość znaczna. Emisja nieprzyjemnych zapachów ma miejsce z całego obszaru zakładu. Jej uciążliwość zależy od sposobu zagospodarowania odpadów i terenu oraz od fazy w jakiej dana partia odpadów się znajduje, jak i od warunków meteorologicznych [106]. Przede wszystkim uciążliwość zapachowa związana jest z obecnością mikroorganizmów w odpadach. Biorą one udział w obiegu związków węgla, siarki i azotu, a pod wpływem przemian powstają substancje zapachowe (np. merkaptany, siarkowodór) [107]. Za powstawanie nieprzyjemnych zapachów odpowiedzialne są również związki organiczne, takie jak: tiole, sulfidy, aminy, kwasy karboksylowe, aldehydy i ketony. Najczęściej odory powstają podczas kompostowania odpadów komunalnych. Próg wyczuwalności zapachowej dla znacznej liczby związków emitowanych ze składowisk jest bardzo niski i w zależności od stężenia może mieć zapach od słodkiego do gorzkiego po gryzący. W przypadku oddziaływań wielu substancji zapachowych, może występować synergizm, maskowanie lub neutralizacja bodźców zapachowych, co sprawia, że wskazanie czynnika lub czynników decydujących o zapachu mieszaniny jest niemożliwe. Ograniczenie emisji nieprzyjemnych zapachów, np. z kompostowni jest możliwe poprzez hermetyzację procesu. Zamknięte hale ułatwiają dezodoryzację [108]. Kolejnym potencjalnym źródłem odorów, powstających na składowisku odpadów, jest spalanie biogazu. W tym przypadku również najczęstszą metodą usunięcia zapachów jest dezodoryzacja gazów odlotowych. W **Tabeli 2** zestawiono przykładowe związki emitowane ze składowiska i ich progi wyczuwalności.

Tabela 2. Związki o charakterze odoroczynnym emitowane ze składowisk i ich próg wyczuwalności [109, 110].

Związek	Wzór	Próg wyczuwalności zapachu S_{PWW} [mg/m^3]	Zapach
Związki zawierające azot			
Amoniak	NH_3	3,68	ostry, gryzący
Metyloamina	CH_5N	0,0258	rybi
Trimetyloamina	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	0,00108	rybi, amoniakalny
Trietyloamina	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	0,3788	rybi, amoniakalny
Pirydyna	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	0,276	nieprzyjemny, drażniący
Związki zawierające siarkę			
Siarkowódór	H_2S	0,0113	zgniłych jaj
Siarczek dimetylu	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	0,00595	gnijących warzyw, czosnku
Siarczek dietylu	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$	0,015	nieprzyjemny, gnijących warzyw
Disiarczek dietylu	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$	0,0136	wydzieliny skunksa, czosnku
Metanotiol	CH_4S	0,002	gnijącej kapusty, czosnku
Etanotiol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	0,00196	gnijącej kapusty
Propanotiol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$	0,00316	wydzieliny skunksa, czosnku
Kwasy karboksylowe			
Kwas propionowy	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	0,108	ostry, nieprzyjemny, zjełczałego tłuszczu
Kwas masłowy	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0,0147	zjełczałego masła, potu
Kwas walerianowy	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,0212	nieprzyjemny, słodki

S_{PWW} -stężenie, przy którym zapach jest wyczuwany przez 50% grupy reprezentatywnej dla populacji

Emisja odorów ze składowiska odpadów przyczynia się do obniżenia jakości życia lokalnej społeczności. Ekspozycja na nieprzyjemne zapachy może powodować nudności, bóle głowy, senność jak i bezsenność, zmęczenie, niepokój, problemy z koncentracją, brak apetytu czy też stres [97, 111].

W Polsce zagadnienie zapachowej jakości powietrza nie jest jeszcze unormowane pod względem metodycznym i prawnym, pomimo, że próby prawnego uregulowania tej kwestii zostały już podjęte na początku lat 90-tych XX w. W 1997 r. została przyjęta Krajowa Strategia Zmniejszenia Zapachowych Uciążliwości, która w ostateczności nie została zrealizowana. Kolejne próby wprowadzenia uregulowań prawnych miały miejsce w 2008 r. i w 2011 r. Obecnie istnieją jedynie przepisy zawarte w różnych dokumentach prawnych (ustawa Prawo Ochrony Środowiska art. 362 ust.1, art. 363, rozporządzenia Ministra Środowiska: Dz. U. z 2015 r. poz. 625, z późn. zm., Dz. U. z 2015 r. poz. 469, z późn. zm., Dz. U. z 2013 poz. 21, z późn. zm., Dz. U. z 2013 r. poz. 523, Dz. U. z 2015 r. poz. 257), które pozwalają w mniejszym lub większym stopniu na podejmowanie działań ukierunkowanych na zmniejszenie uciążliwości zapachowej. Głównym problemem w zwalczaniu uciążliwości odorowych jest brak ustawy, która by regulowała kryteria oceny

uciążliwości zapachowej, ujednoliciła metodykę badań emisji odorantów oraz ich uciążliwego oddziaływania. [112]. Brak przepisów normujących oddziaływanie substancji zapachowych powoduje brak skutecznych decyzji nakazujących ograniczenie emisji substancji uciążliwych zapachowo i nieskuteczność organów ochrony środowiska w zakresie zwalczania odorów. Pomimo tego problematyka oddziaływania na otoczenie substancji zapachowych jest uwzględniana w ocenach środowiskowych składowisk odpadów komunalnych [113].

Obecnie najczęściej do oceny emisji substancji zapachowych stosuje się normę PN-EN 13725 „Jakość powietrza – Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej“. W Polsce funkcjonuje ona od 2005 r. w wersji angielskojęzycznej, a od 2007 r. w wersji polskojęzycznej. Jednak nie odnosi się ona do sposobu oceny uzyskanych wyników, jak i nie ustala dopuszczalnych wartości dla substancji zapachowych w powietrzu.

Jak poważnym problemem w Polsce jest uciążliwość zapachowa może świadczyć ilość skarg i wniosków zgłaszana do Powiatowych i Wojewódzkich Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej czy Inspektoratu Ochrony Środowiska. Ponad 50% wszystkich zgłoszeń dotyczy uciążliwości zapachowej. Z analiz przeprowadzonych przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska wynika, że w latach 2010 – 2015 Inspekcja Ochrony Środowiska rozpatrzyła [114]:

- w 2010 r. – 517 skarg dotyczących uciążliwości zapachowej (45,6%) na 1134 skarg z zakresu zanieczyszczenia powietrza,
- w 2011 r. - 738 skarg dotyczących uciążliwości zapachowej (56,1%) na 1316 skarg z zakresu zanieczyszczenia powietrza,
- w 2012 r. - 869 skarg dotyczących uciążliwości zapachowej (65,7%) na 1323 skarg z zakresu zanieczyszczenia powietrza,
- w 2013 r. - 1002 skarg dotyczących uciążliwości zapachowej (74,7%) na 1342 skarg z zakresu zanieczyszczenia powietrza,
- w 2014 r. - 841 skarg dotyczących uciążliwości zapachowej (56,9%) na 1477 skarg z zakresu zanieczyszczenia powietrza,
- w 2015 r. - 982 skarg dotyczących uciążliwości zapachowej (59%) na 1664 skarg z zakresu zanieczyszczenia powietrza.

2.2.4. Oddziaływanie ZU na jakość gleby

Gleby położone na terenie składowiska odpadów komunalnych oraz w jego pobliżu są narażone na zanieczyszczenie substancjami chemicznymi oraz gazowymi, pyłowymi i mikrobiologicznymi. Najbardziej niebezpieczne są odcieki, które charakteryzują się bogatym wachlarzem związków, w tym związków toksycznych. Mogą być one źródłem zanieczyszczenia gleb przez metale ciężkie, takie jak: kadm, ołów, cyna, miedź, cynk. W przypadku nieodpowiednio zabezpieczonego zakładu unieszkodliwiania odpadów lub położonego na przepuszczalnym podłożu, istnieje duże ryzyko skażenia wód podziemnych. Natomiast gdy ZU jest położony na glebach związanych o dobrze rozwiniętym kompleksie sorpcyjnym, stopień zanieczyszczenia wód podziemnych jest minimalny, gdyż następuje wiązanie metali ciężkich i tym samym ograniczenie ich migracji [115]. Przemieszczanie się metali w głąb gleby zależy m.in. od:

- odczynu pH, składu granulometrycznego gleby [116];
- właściwości danego metalu (wartościowości, promienia jonowego, stopnia uwodnienia, liczby koordynacyjnej w stosunku do tlenu);
- obecności innych metali i ich stężenia [117];
- obecności anionów i wilgotności gleby [118].

Z masy odpadowej mogą być również wymywane trwale zanieczyszczenia organiczne (TZO), takie jak: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i polichlorowane bifenyle. Związki te charakteryzują się odpornością na biodegradację oraz wykazują właściwości mutagenne i kancerogenne. Związki z grupy WWA mogą dostać się do gleb również w wyniku emisji spalin samochodów dostarczających odpady na składowisko, ścierania opon gumowych, asfaltu, niekompletnego spalania odpadów w wysokiej temperaturze oraz w wyniku depozycji mokrej i suchej. Na podstawie stosunków stężeń poszczególnych związków z grupy WWA możliwa jest identyfikacja źródła ich emisji na pochodzenie petrogeniczne (przedstawianie się ropy naftowej i jej produktów do środowiska) i pirogeniczne (procesy spalania). Związki z grupy PCB są związkami, które nie występują naturalnie w środowisku. Ich obecność spowodowana jest działalnością człowieka. Pomimo, że produkcja tych związków jest zabroniona to nadal można je zidentyfikować w następujących odpadach:

- kondensatorach (w pralkach, zmywarkach, suszarkach do włosów);
- transformatorach;

- z remontów mieszkań (wykładziny, płyty izolacyjne);
- z cięcia i złomowania samochodów;
- tworzyw sztucznych;
- farb drukarskich i inne.

Źródłem zanieczyszczenia gleb mogą być mikroorganizmy, często szkodliwe i niebezpieczne dla otoczenia. W próbkach gleby pobranej na terenie i wokół składowiska stwierdzono obecność [119]:

- bakterii mezofilnych: *Bacillus*, *Clostridium*, *Corynebacterium*, *Enterococcus*, *Salmonella*, *Staphylococcus* i *Streptococcus*;
- bakterii patogennych i potencjalnie patogennych: *C. perfringens*, *Salmonella* i *Staphylococcus*;
- promieniowców;
- grzybów.

Na obecność mikroorganizmów w glebie wpływa m.in. pora roku. W lecie odnotowuje się większą liczbę mikroorganizmów niż zimą. Wyższa temperatura sprzyja proliferacji (intensywnemu namnożeniu) bakterii [120]. Istotna też jest odległość od składowiska. Bakterie najliczniej występują w pobliżu składowiska, głównie w warstwie powierzchniowej gleby [121].

Zanieczyszczenie gleby wpływa negatywnie na rośliny, a dokładnie na zakłócenie procesu asymilacji. Poprzez system korzeniowy rośliny z zanieczyszczonej gleby pobierają wraz ze składnikami pokarmowymi również substancje toksyczne. W zależności od rodzaju i gatunku rośliny, charakteryzują się one różnym stopniem przyswajania i kumulowania zanieczyszczeń. Ze względu na dużą odporność na przyswajanie toksyn, w fitoremediacji wykorzystywana jest np. wierzba [122]. Z kolei kapusta wykazuje zdolność do kumulowania metali ciężkich w liściach [123].

2.3. Wpływ składowisk na zdrowie człowieka

Ocena wpływu składowisk na zdrowie człowieka jest procesem złożonym, który wymaga wnikliwej analizy oraz uwzględnienia relacji pomiędzy stanem zdrowia a jakością środowiska. Składowisko odpadów może oddziaływać na zdrowie okolicznych mieszkańców poprzez wszystkie elementy środowiska (powietrze, wodę i glebę). Problemy zdrowotne mogą wystąpić na każdym etapie zagospodarowywania odpadów, tj. transportowania,

przenoszenia, przetwarzania lub unieszkodliwiania. Dodatkowo pomiar emisji zanieczyszczeń ze składowiska przysparza szereg trudności, ponieważ zanieczyszczenia występują w szerokim zakresie stężeń, w tym w ilościach śladowych. Ponadto występują różne drogi narażenia – bezpośrednie i pośrednie. Do bezpośrednich dróg narażenia zalicza się wdychanie szkodliwych substancji emitowanych podczas segregacji odpadów, przerzucania pryzmy, spalania odpadów. Natomiast do pośrednich dróg narażenia zalicza się np. spożycie zanieczyszczonej wody lub żywności. Problemem jest także migracja ludności z i do terenów położonych w pobliżu składowisk [124].

Wystąpienie negatywnych skutków zdrowotnych u ludzi mieszkających w pobliżu zakładów unieszkodliwiania zależy od [125, 126]:

- składu, rodzaju, stopnia rozdrobnienia i właściwości fizyko-chemicznych odpadów,
- sposobu zagospodarowania odpadami,
- sposobu eksploatacji, zastosowanych technologii i zabezpieczeń składowiska,
- topografii terenu,
- warunków hydrogeologicznych i aktualnych warunków meteorologicznych,
- rzeczywistego narażenia populacji w miejscu zamieszkania,
- struktury demograficznej,
- potencjału zdrowotnego mieszkańców,
- stylu życia (np., palenie tytoniu, niewłaściwa dieta)
- statusu ekonomiczno-społecznego.

Narażenie ludzi na działanie substancji uwalnianych z obiektów unieszkodliwiania odpadów może wykazywać charakter narażenia ostrego, i ma to miejsce w przypadku wystąpienia poważnej awarii powodującej krótkoterminowe narażenie na wysokie stężenia substancji potencjalnie niebezpiecznych, bioaerozol i pyły albo charakter narażenia przewlekłego, gdy wiąże się to z długoterminowym narażeniem na niskie stężenia tych substancji [127].

Wyniki niektórych badań epidemiologicznych, dotyczących wpływu emisji zanieczyszczeń ze składowisk na zdrowie ludzi, wykazują istnienie związku pomiędzy chorobami człowieka a bliskością składowiska lub długością pobytu w pobliżu takiego miejsca. W badaniach tych stwierdzono zwiększone ryzyko wystąpienia wad wrodzonych płodu, nowotworów [128-131], masy urodzeniowej u noworodków [132] czy uszkodzenia DNA limfocytów [133] u ludzi narażonych na związki (ksenobiotyki) emitowane ze składowisk. Na podstawie wyników badań przeprowadzonych we Włoszech stwierdzono, że

na obszarach na których spalano toksyczne i przemysłowe odpady oraz składowano nielegalnie odpady, nastąpił wzrost umieralności z powodu nowotworów nerki, wątroby, żołądka, płuc, opłucnej i pęcherza moczowego [134]. Natomiast w Anglii, Szkocji i Walii przeprowadzono badania dotyczące zwiększonej zachorowalności na nowotwory pęcherza moczowego, wątroby, dróg żółciowych, mózgu i białaczki u osób dorosłych i dzieci. Wyniki badań nie wykazały zwiększonego ryzyka zachorowalności u osób mieszkających w pobliżu składowisk odpadów [135].

Z kolei długotrwała ekspozycja na uciążliwe zapachy i substancje toksyczne emitowane ze składowisk przyczynia się do wystąpienia u ludzi następujących dolegliwości: bóle głowy, podrażnienia oczu i gardła, senność jak i bezsenność, nudności, wymioty, zmęczenie, niepokój, problemy z koncentracją, brak apetytu czy też stres [78, 136-138].

Najbardziej narażoną grupą osób na związki uwalniane ze składowiska są pracownicy zajmujący się zbieraniem, sortowaniem i zagospodarowywaniem odpadów. U pracowników sortowni odpadów zaobserwowano nasilenie ostrych objawów górnych dróg oddechowych (np. kichanie, uczucie blokady nosa, napadowy wodnisty katar) [139]. Natomiast u pracowników zajmujących się ręcznym sortowaniem odpadów stwierdzono objawy zespołu toksycznego wywołanego pyłem organicznym, choroby alergiczne skóry i oczu, alergicznego nieżytu błony śluzowej i nosa, astmy oskrzelowej, alergicznego zapalenia pęcherzyków płucnych oraz grzybic układu oddechowego [140].

W większości opublikowanych prac nie udało się jednak znaleźć istotnych dowodów na istnienie związku przyczynowo-skutkowego pomiędzy emisją zanieczyszczeń ze składowiska a zachorowalnością ludzi mieszkających w pobliżu. Głównym problemem w ocenie wpływu składowiska na zdrowie ludzi było brak możliwości dokładnego określenia bezpośredniego źródła narażenia na czynniki szkodliwe [141] bądź niewystarczające lub niekompletne dane [142, 143]. Tylko w nielicznych przypadkach zaobserwowano występowanie niekorzystnych skutków zdrowotnych u ludzi, a za najbardziej niebezpieczną strefę uważa się obszar w obrębie 2-3 km od składowiska [144].

Niekompletność lub brak informacji na temat wpływu składowisk na zdrowie ludzi powoduje gwałtowne sprzeciwy i protesty społeczeństwa wobec budowy takich obiektów czy ich modernizacji (np. budowa instalacji do spalarni odpadów czy innych urządzeń służących do unieszkodliwiania odpadów). W wyniku rosnącej presji opinii publicznej coraz częściej podejmowane są badania epidemiologiczne, uwzględniające wywiad chorobowy badanych osób oraz badania toksykologiczne, które mogą potwierdzić bądź zaprzeczyć występowaniu

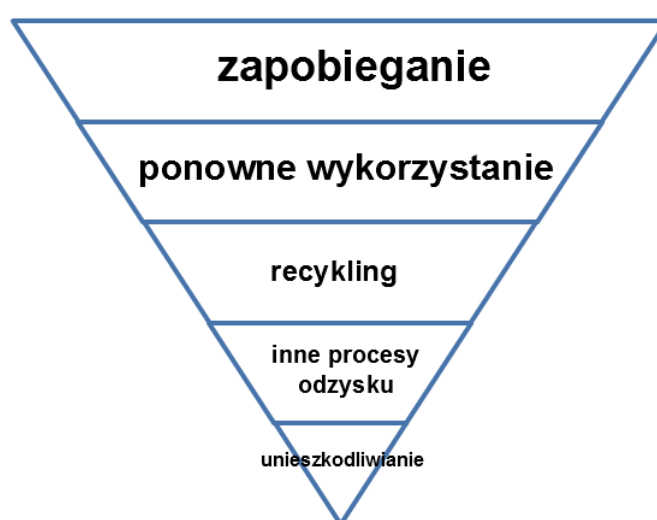
potencjalnie niekorzystnych skutków zdrowotnych wśród mieszkańców, których źródłem są procesy prowadzone na składowisku.

2.4. Współczesne zakłady utylizacyjne

Pierwsze składowiska odpadów miały formę dołów, do których były wrzucane śmieci, a po ich zapelnieniu były zasypywane ziemią. Często formę dołów pełniły puste studnie, lasy, jeziora, rzeki albo po prostu były wyrzucane na ulice, co zaśmiewało miasta i okolice. Z obawy o zdrowie publiczne oraz ze względów estetycznych, w Atenach ok. V w p.n.e. wydano pierwsze zarządzenie dotyczące gromadzenia odpadów w wyznaczonych miejscach, co wiązało się z powstaniem pierwszych zorganizowanych składowisk [145]. Natomiast w średniowieczu, odpady, w tym odchody ludzkie były wyrzucane z mieszkań bezpośrednio na ulice. Zapewniało to idealne warunki do rozmnażania się gryzoni i rozprzestrzeniania się chorób, określanych wspólnie mianem „chorób z brudu”, takich jak: dżuma, cholera tyfus, czerwonka. Najpierw w Wielkiej Brytanii, a później w kolejnych krajach Europy, wprowadzono przepis nakazujący właścicielom posiadłości do ustawiania w swoich domach skrzyń, w których przechowywane będą odpady do momentu wywiezienia ich przez odpowiednie służby. Miało to na celu utrzymanie czystości i porządku w obejściu budynku. Dopiero w oświeceniu zauważono związek pomiędzy zanieczyszczeniem miast a zachorowalnością. Zaczęły powstawać służby sanitarne i specjalne przedsiębiorstwa do oczyszczania miasta, np. w Warszawie istniał „Tabor Miejski” powołany przez Marszałka Wielkiego Koronnego Franciszka Bielińskiego [146]. Wprowadził on również całkowity zakaz wyrzucania śmieci na ulice. W okresie rewolucji przemysłowej głównym problemem były fabryki, które produkowały ogromne ilości odpadów przemysłowych.

Pomysłodawcą utworzenia składowiska w obecnej formie była administracja stanu Kalifornia. Od 1935 roku odpady zaczęto składować w specjalnie wyznaczonym do tego celu dole, który był okresowo przykrywany. Amerykańskie Stowarzyszenie Inżynierów w 1959 roku opublikowało wytyczne dotyczące tworzenia sanitarnych składowisk odpadów. Odpady miały być zagęszczane i codziennie przykrywane warstwą ziemi, aby ograniczyć emisję nieprzyjemnych zapachów i populację gryzoni [147]. W kolejnych latach zadbano o to, aby składowiska miały odpowiednie systemy ochronne i zabezpieczające w postaci różnego rodzaju uszczelnień, drenaży oraz były zlokalizowane w miejscach oddalonych od zabudowań mieszkalnych.

Obecnie składowiska odpadów, które zaczynają być określane jako zakłady unieszkodliwiania odpadów, są tak zaprojektowane, aby ograniczyć ich negatywny wpływ na zdrowie człowieka i środowisko. Na ich terenie powstają instalacje do ujmowania i oczyszczania odcieków czy gazu składowiskowego, co umożliwia kontrolowanie i ograniczenie emisji zanieczyszczeń do wody, powietrza i gleby. Z kolei rozwój miast związany m.in. ze zwiększeniem populacji ludzi stworzył potrzebę utworzenia systemu zagospodarowywania odpadów. Zarządzanie odpadami powinno opierać się na założeniach zawartych w dyrektywie 2008/98/WE. Sprowadza się ono do pięciu, ułożonych hierarchicznie działań, które zostały przedstawione na **Rysunku 1**.



Rysunek 1. Hierarchia postępowania z odpadami zgodnie z dyrektywą 2008/98/WE.

Najważniejszymi elementami w/w struktury są zapobieganie powstawaniu odpadów, czyli ograniczenie ich wytwarzania, przygotowanie do ponownego użycia oraz ponowne przetworzenie odpadów, w tym materiału organicznego. Hierarchia postępowania z odpadami jest wytyczną dla państw członkowskich UE przy tworzeniu systemów gospodarki odpadami.

Celem działania współczesnych zakładów utylizacyjnych jest zastępowanie praktyk składowania odpadów na składowisku zaawansowanymi metodami ich unieszkodliwiania. Stosowane są metody biologicznego i termicznego przekształcania odpadów, z i bez odzysku energii połączone z selektywną segregacją i sortowaniem.

Kompostowanie

Do najpopularniejszych biologicznych metod odzysku odpadów organicznych zalicza się kompostowanie. Proces ten polega na rozkładzie substancji organicznych przez mikro- i makroorganizmy w odpowiedniej temperaturze, wilgotności i obecności tlenu, w celu

otrzymania kompostu. Proces kompostowania zachodzi w czterech fazach: mezofilnej, termofilnej, psychrofilnej i dojrzewania [148]. W początkowej fazie kompostowania, tzw. fazie mezofilnej, w temperaturze 25 - 45°C następuje bardzo szybki wzrost mikroorganizmów, które rozkładają substancje organiczne. W efekcie w emitowanych gazach występują aldehydy, alkohole, estry kwasów karboksłowych, ketony, sulfidy i terpeny. W fazie termofilnej zachodzi dalszy, bardzo szybki rozkład substancji organicznych, któremu towarzyszy wzrost temperatury do ok. 65°C. Podczas tego etapu kompostowania do powietrza uwalniane są ketony, sulfidy, terpeny, tiole, NH₃ i CO₂. Wysoka temperatura przyspiesza rozkład białek, tłuszczów i złożonych węglowodorów. W fazie psychrofilnej zwanej również, ze względu na spadek temperatury do 20 - 30°C, fazą ochładzania, zachodzi degradacja opornych substancji chemicznych, głównie celulozy i hemicelulozy. Następuje zmniejszenie objętości kompostu. W ostatniej fazie kompostowania, która może trwać nawet kilka miesięcy, dochodzi do stabilizacji i dojrzewania kompostu. Powstają substancje próchniczne i w efekcie tworzy się stabilny humus [149-151].

Można wyróżnić dwa systemy kompostowania:

- kompostowanie otwarte, czyli kompostowanie na wolnym powietrzu (pryzmy);
- zamknięte systemy kompostowania.

Najczęściej stosowanym sposobem kompostowania jest kompostowanie na wolnym powietrzu w pryzmach z okresowym mieszaniem odpadów. W **Tabeli 3** zestawiono podstawowe informacje o sposobach kompostowania odpadów organicznych.

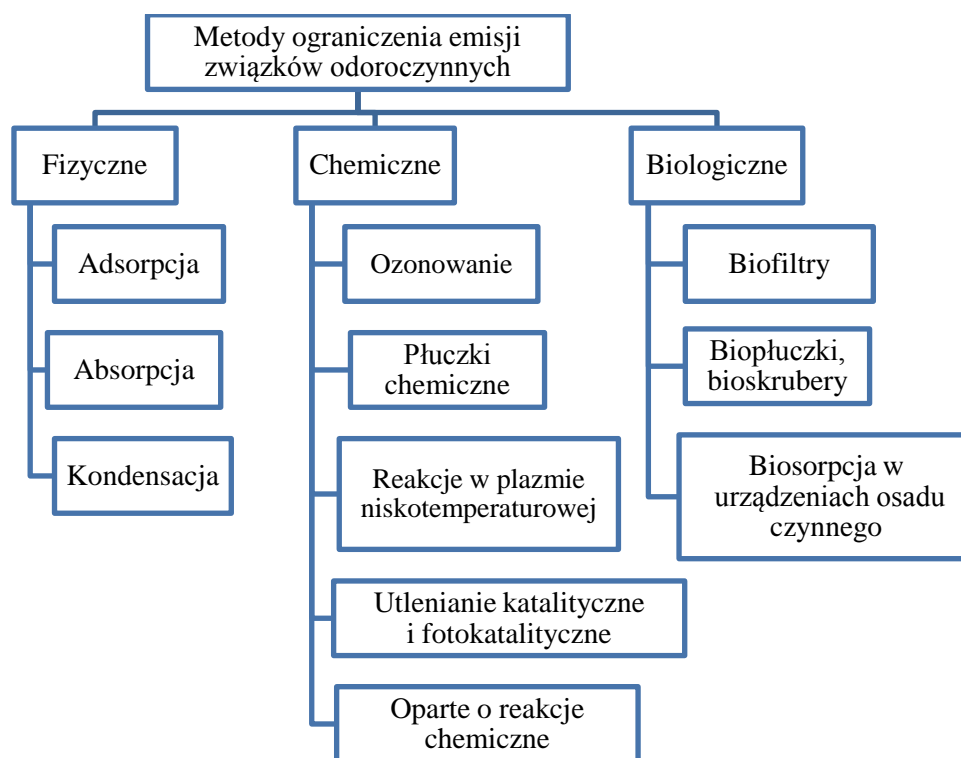
Tabela 3. Informacje literaturowe na temat wad i zalet sposobów kompostowania odpadów organicznych [152].

Rodzaj kompostowania	Zalety	Wady
Otwarte	<ul style="list-style-type: none"> • niskie koszty inwestycyjne • niskie koszty eksploatacyjne • prosta technologia • możliwość ciągłego rozbudowania instalacji 	<ul style="list-style-type: none"> • problemy z emisją odorów • zapotrzebowanie na dużą powierzchnię • dłuższy okres gnicia • uzależniony od warunków atmosferycznych (w przypadku braku zadaszenia)

Tabela 3. Ciąg dalszy.

Zamknięte	<ul style="list-style-type: none"> • precyzyjne kontrolowanie procesu • ograniczenie emisji odorów • krótszy okres gnicia • niezależność od warunków atmosferycznych • możliwość odzysku i użytkowania ciepła z instalacji 	<ul style="list-style-type: none"> • wysokie koszty inwestycyjne • wysokie koszty eksploatacyjne
------------------	---	--

Głównym problemem związanym z kompostowaniem odpadów organicznych jest emisja odorów. W celu ograniczenia ich emisji stosowane są metody fizyczne, chemiczne i biologiczne. Na **Rysunku 2** przedstawiono podział metod ograniczenia emisji związków odoroczynnych.



Rysunek 2. Podział metod ograniczenia emisji związków odoroczynnych [152].

Kompostownia jest również źródłem emisji zanieczyszczeń mikrobiologicznych do powietrza, w skład których wchodzi m.in. bakterie (ok. $4,0 \times 10^8$ jtk/g s.m. bakterii) i grzyby (ok. $1,5 \times 10^5$ jtk (g s.m. grzybów)). W zależności od fazy procesu, w jakiej znajduje się kompost, można zidentyfikować bakterie mezofilne i termofilne (np. *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Clostridium*), promieniowce np. (*Amycolata*, *Micromonospora*, *Nocardiopsis*) oraz grzyby pleśniowe (np. *Humicola insolens*, *Chaetomium thermophile*, *Aspergillus fumigatus*) [91].

3. CEL I ZAKRES PRACY

Zakład unieszkodliwiania odpadów komunalnych jest obiektem o szczególnym znaczeniu dla ochrony środowiska. Obecnie stosowane technologie zabezpieczenia składowisk odpadów nie pozwalają na całkowite wyeliminowanie migracji zanieczyszczeń do poszczególnych elementów środowiska. Dlatego bardzo ważne jest identyfikowanie i monitorowanie aspektów środowiskowych w otoczeniu takich obiektów. Ocena realnego zagrożenia wynikającego z obecności mieszaniny różnych zanieczyszczeń (ze względu na szerokie spektrum związków, ich poziomy stężeń i formy specjacji) w środowisku jest niezwykle skomplikowana [153]. Przy użyciu chemicznych i fizycznych metod analitycznych oraz testów toksykologicznych możliwa jest pełniejsza ocena rzeczywistego stanu ekosystemu, a przede wszystkim ocena wpływu ektotoksyn na organizmy żywe, w tym na zdrowie człowieka.

Głównym celem pracy jest próba określenia charakteru i wielkości oddziaływania na środowisko i zdrowie ludzi zakładu unieszkodliwiania odpadów komunalnych w oparciu o wyniki analiz próbek powietrza oraz wyniki analiz fizyko-chemicznych i ekotoksykologicznych próbek wód powierzchniowych i podziemnych.

Próbki gleby były badane w ramach równoległe realizowanego doktoratu mgr inż. Almy Melnyk. Za zgodą autorki, wyniki Jej pracy będą wykorzystane w rozdziale dotyczącym próby oceny wpływu zakładu unieszkodliwiania odpadów komunalnych na zdrowie człowieka.

Realizacja głównego celu niniejszej rozprawy doktorskiej obejmuje następujące zadania:

- próbę identyfikacji lotnych związków organicznych (LZO) w próbkach powietrza pobranych z terenu zakładu unieszkodliwiania odpadów i terenów przyległych;
- oznaczenie toksyczności ostrej i chronicznej próbek wód powierzchniowych i podziemnych;
- ocenę jakości ekotoksykologicznej badanych próbek wód;
- próbę identyfikacji związków organicznych w próbkach wód;
- ocenę zależności występujących między toksycznością a wynikami analiz chemicznych próbek wód;
- próbę oceny wpływu zakładu unieszkodliwiania odpadów komunalnych na zdrowie człowieka.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Odczynniki, urządzenia i aparatura badawcza

4.1.1. Badanie próbek z wykorzystaniem metod analitycznych

W trakcie realizowania części doświadczalnej rozprawy doktorskiej wykorzystywane były następujące elementy:

a) Odczynniki:

- dichlorometan (czystość 99,8% CZDA) firmy *Sigma- Aldrich* (USA);
- aceton (czystość 99,8% CZDA) firmy *Fluka Analytical* (USA);
- azot (N₂) do odparowania nadmiaru rozpuszczalnika z ekstraktów firmy *Spawmet* (Polska);
- silanizowana wata szklana firmy *SUPELCO* (USA),
- woda dejonizowana;
- woda wodociągowa;
- 4-bromofluorobenzen o stężeniu 25000 µg/ml firmy *Supelco* (USA);
- mieszanina wzorcowa 13 związków z grupy LZO w metanolu (stężenie każdego ze związków 2000 µg/mL) firmy *Supelco* (USA);
- metanol (czystość 99,8%) firmy *Merck* (Niemcy);
- gazy do chromatografii: hel, powietrze firmy *Linde Gaz* (Polska).

b) Aparatura:

- wytrząsarka laboratoryjna firmy *Elpan* typu 357 (Polska),
- chromatograf gazowy (*Agilent Technologies 7890*) sprzężony z detektorem mas (*Agilent Technologies 5975C*) z jonizacją elektronową (USA);
- zestaw do odparowania nadmiaru rozpuszczalnika w strumieniu gazu obojętnego (N₂) firmy *J. T. Baker* (USA);
- kolumna chromatograficzna ZB-5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm firmy *Phenomenex* (USA);
- elektroda pH–metryczna EPP-3 firmy *Elmetron* (Polska);
- elektroda konduktometryczna;
- dejonizator wody Millipore, *Milli-Q Water Purification System* (USA);

- desorber termiczny firmy *Unity Markes International* (USA);
- chromatograf gazowy (*Agilent Technologies 6890*) sprzężony ze spektrometrem mas (*Agilent Technologies 5873 Network*) (USA);
- kolumna chromatograficzna HP-5, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm firmy *Agilent Technologies* (USA);
- rurki wypełnione sorbentem typu Tenax Ta firmy *Markes* (Wielka Brytania);
- przyrząd do pobierania próbek powietrza *AKZA-I* (Polska).

c) Wyposażenie dodatkowe:

- fiołki o pojemności 2 ml do automatycznego podajnika firmy *Agilent Technologies* (USA) z membranami uszczelniającymi wykonanymi z PTFE oraz nakrętkami z tworzywa sztucznego;
- szklane inserty o poj. 250 µl firmy *Agilent Technologies* (USA);
- folia uszczelniająca *Parafilm[®]M* firmy *Pechiney Plastic Packaging* (USA);
- szklane pipety pasterowskie o poj. 2,5ml firmy *Brand* (Niemcy);
- szklane pipety o poj. 10 ml firmy *Brand* (Niemcy);
- butelki ze szkła borokrzemianowego o poj. 1 l.

4.1.2. Oszacowanie toksyczności próbek wód za pomocą testów ekotoksykologicznych

Do przeprowadzenia badań ekotoksykologicznych próbek wód przy użyciu biotestów wykorzystano następujące akcesoria:

a) Odczynniki:

- testy bakteryjne do pomiaru toksyczności ostrej *Microtox[®] Acute Toxicity Test* firmy *Strategic Diagnostics Inc.* (USA), złożone z:
 - liofilizowanych bakterii bioluminescencyjnych (*Microtox[®] Acute Reagent*),
 - roztworu regeneracyjnego (*Microtox[®] Reconstitution Solution*),
 - 2 % roztworu NaCl do sporządzania rozcieńczeń (*Microtox[®] Diluent*),
 - 22 % roztworu NaCl do nastawiania optymalnego stężenia soli dla komórek bakteryjnych (*Microtox[®] Osmotic Adjusting Solution*);
- mikrobiotesty *Thamnotoxkit FTM* do pomiaru toksyczności ostrej firmy *Microbiotestes Inc.* (Belgia), w skład których wchodzi:
 - fiołki z cystami skorupiaka *Thamnocephalus platyurus*;

- mikrobiotesty *Phytotoxkit FTM* do pomiaru toksyczności chronicznej firmy *Microbiotestes Inc.* (Belgia), w skład których wchodzi:
 - fiolki z nasionami roślin *Sorghum saccharatum*;
- niegazowana woda źródłana *Żywiec Zdrój* (w **Tabeli 4** przedstawiono deklarowaną przez producenta zawartość składników mineralnych).

Tabela 4. Zawartość składników mineralnych w niegazowanej wodzie źródłanej *Żywiec Zdrój*.

Skład chemiczny	Zawartość [mg/l]
anion wodorowęglanowy	131,06
anion fluorkowy	0,07
kation magnezowy	5,62
kation wapniowy	41,69
kation sodowy	9,65
suma składników mineralnych	230

b) Aparatura:

- analizator *Microtox[®] Model 500* firmy *Strategic Diagnostics Inc.* (USA).

c) Wyposażenie dodatkowe:

- automatyczne pipety o pojemności 0,2 ml, 1 ml, 5 ml firmy *Brand* (Niemcy);
- polipropylenowe końcówki do automatycznych pipet;
- szklane kuwety firmy *Strategic Diagnostic Inc.* (USA);
- polistyrenowe szalki Petriego;
- polistyrenowe wielostudzienkowe płytki testowe;
- polistyrenowe płytki testowe (210 x 155 x 8 mm);
- polistyrenowe mikropipety do przenoszenia organizmów;
- lampa oświetlająca o natężeniu 300 lux;
- folia uszczelniająca *Parafilm[®] M* firmy *Pechiney Plastic Packaging* (USA);
- filtry papierowe o wysokiej czystości (8,7 x 12,5 cm, grubość 0,54 mm);
- wata bawełniana (100%) firmy *Bella* (Polska);
- szklane fiolki o pojemności 11 ml;
- cyfrowy aparat fotograficzny firmy *Sony Cyber-shot* (Japonia).

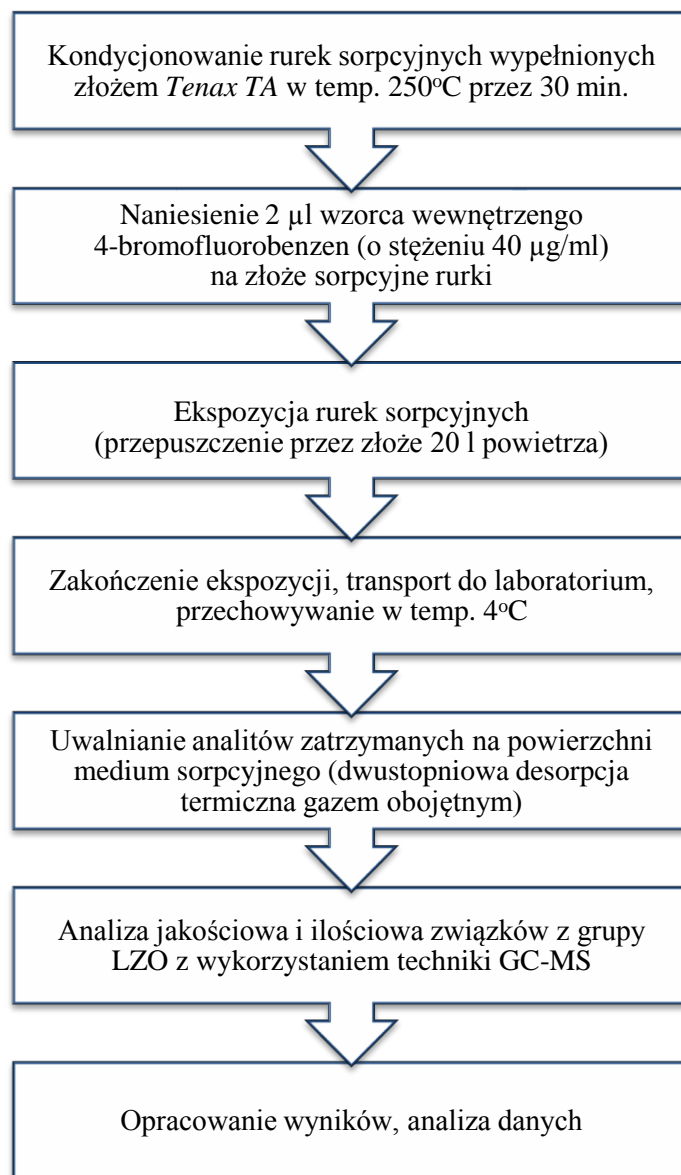
4.2. Procedury analityczne

4.2.1. Identyfikacja lotnych związków organicznych w próbkach powietrza oraz warunki prowadzenia analizy chromatograficznej

Próbki powietrza o obj. 20 l pobierano przy wykorzystaniu techniki bezpośredniej sorpcji analitów na złożu stałego sorbentu (*Tenax TA*). Anality zaadsorbowane na medium sorpcyjnym uwalniano za pomocą techniki desorpcji termicznej połączonej z chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrią mas. Proces desorpcji termicznej przeprowadzono wykorzystując desorber termiczny *Unity 2 Markes International (Markes International Limited, Wielka Brytania)*. Do rozdzielania chromatograficznego wykorzystano chromatograf gazowy *Agilent Technologies 6890* sprzężony ze spektrometrem mas *Agilent Technologies 5873 Network* z jonizacją elektronową pracujący w trybie SCAN (31-500 Amu).

W celu uwolnienia analitów zatrzymanych na złożu sorpcyjnym, rurkę wykonaną ze stali nierdzewnej (89 mm x 6,4 mm) umieszczono w komorze desorbera termicznego i ogrzewano w temperaturze 280°C przez 20 minut. Anality uwolnione pod wpływem temperatury były uwalniane i przenoszone w strumieniu gazu desorbującego (hel, 45 ml/min) do mikropułapki sorpcyjnej zawierającej złożo sorbentu *Tenax TA* (37 mg) i *Carbotrap* (27 mg). Temperatura mikropułapki w fazie desorpcji z rurki sorpcyjnej wynosiła 1°C. W drugiej fazie desorpcji termicznej, po balistycznym ogrzaniu mikropułapki sorpcyjnej do temperatury 300°C, anality były przenoszone strumieniem gazu nośnego z mikropułapki na czoło kolumny chromatograficznej. Przenoszenie analitów odbywało się w trybie pracy dozownika z podziałem strumienia (1:10).

Schemat procedury analitycznej zastosowanej do wykrycia i oznaczenia lotnych związków organicznych (LZO) w powietrzu pobranym na terenie i w pobliżu ZUT przedstawiono schematycznie na **Rysunku 3**.



Rysunek 3. Schemat procedury analitycznej oznaczania związków z grupy LZO w powietrzu pobranym na terenie i w pobliżu ZUT.

Szczegółowe informacje dotyczące warunków prowadzenia procesu uwalniania analitów zatrzymanych na złożu sorpcyjnym oraz warunków procesu rozdzielania chromatograficznego zostały przedstawione w **Tabeli 5**.

Tabela 5. Warunki prowadzenia procesu uwalniania analitów zatrzymanych na złożu sorpcyjnym oraz procesu rozdzielania chromatograficznego.

Parametr	Wartość parametru
System dozowania	Dozownik z podziałem strumienia (<i>split</i>)
Dwustopniowa desorpcja termiczna	280°C przez 20 min., 300°C przez 5 min.
Gaz nośny	Hel – 45ml/min

Tabela 5. Ciąg dalszy.

Temperatura złącza	300°C (TD-GC)
Kolumna	HP-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Detektor	<i>Agilent Technologies 5873</i> z jonizacją elektronową pracujący w trybie SCAN
System integrujący	MSD ChemStation
Program temperaturowy	50°C przez 5 min; 50-150°C (7°C/min); 250°C (15°C/min) przez 10 min.

Identyfikację związków z grupy LZO przeprowadzono na podstawie danych literaturowych, porównania otrzymanych widm mas z widmami mas znajdującymi się w bibliotece widm NIST (NIST/EPA/NIH. Mass Spectral Library Version 2.0 d. 2005) oraz przez porównanie czasów retencji wybranych związków z grupy LZO z czasami retencji mieszaniny wzorcowej 13 związków z grupy LZO.

W celu oszacowania ilościowego stężenia związków z grupy LZO w próbkach pobranego powietrza wykorzystano metodę wzorca wewnętrznego oraz zależność opisywaną za pomocą Równania 1:

$$mA_p = mW_p \cdot \frac{pA_p}{pW_p} \quad /1/$$

gdzie:

mA_p – masa analitu w próbce rzeczywistej,

mW_p – masa wzorca wewnętrznego w próbce rzeczywistej,

pA_p – pole powierzchni pików analitu w próbce rzeczywistej,

pW_p – pole powierzchni wzorca wewnętrznego w próbce rzeczywistej.

W celu kontroli i zapewnienia jakości uzyskanych wyników podjęto następujące działania:

- z każdego punktu były pobierane dwie próbki;
- podczas każdej tury pomiarowej używano dwóch rurek sorpcyjnych jako rurek odniesienia (tło), które były odizolowane od powietrza zewnętrznego, aby wyeliminować błędy w interpretacji wyników i analizie ilościowej;
- po każdej analizie, losowo wybrane rurki sorpcyjne poddano drugiej desorpcji termicznej w celu sprawdzenia czy wszystkie związki zostały uwolnione z sorbentu.

4.2.2. Badanie parametrów fizykochemicznych próbek wód

Zgodnie z obowiązującymi przepisami, ZUT ma obowiązek prowadzenia monitoringu i oceny wpływu eksploatacji składowiska na parametry fizyko-chemiczne próbek wód podziemnych i powierzchniowych. Na zlecenie ZUT analizę próbek wodnych przeprowadziło Laboratorium Badań Środowiskowych akredytowane przez Polskie Centrum Akredytacji. W próbkach wód powierzchniowych i podziemnych oznaczano następujące parametry:

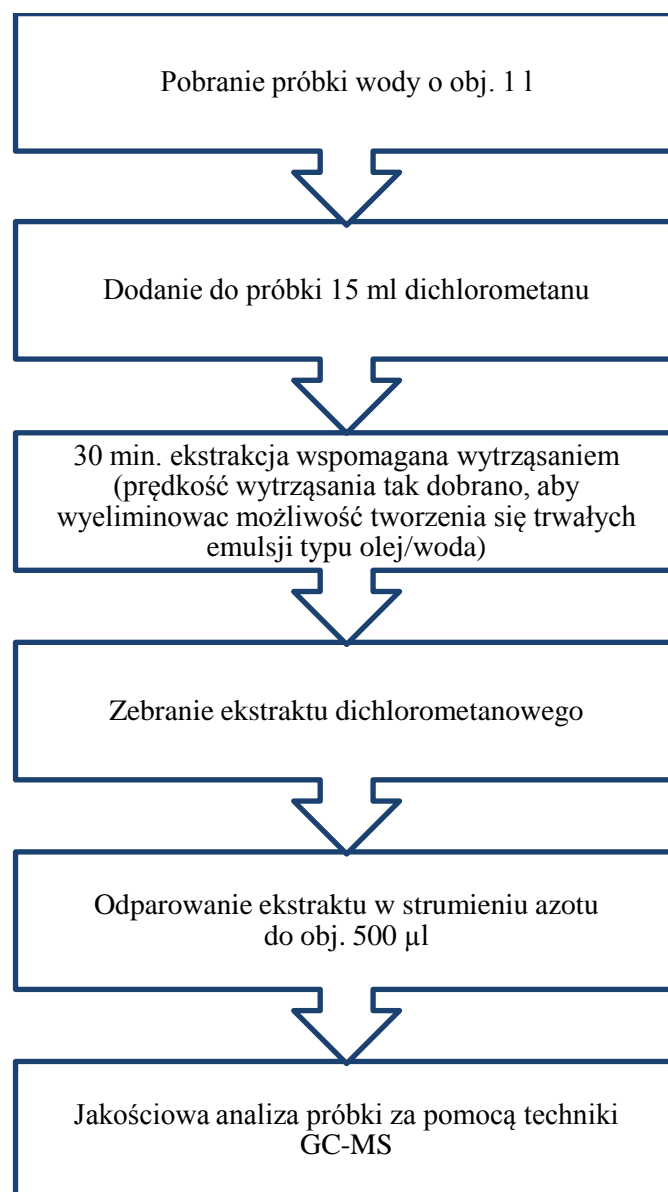
- przewodność elektrolityczna właściwa (PEW) (20°C) metodą konduktometryczną zgodnie z normą PN-EN 27888:1999;
- ogólny węgiel organiczny (OWO) metodą miareczkową zgodnie z normą PN-EN 1484:1999;
- odczyn (pH) metodą potencjometryczną zgodnie z normą PN-EN ISO 10523:2012;
- barwa metodą spektrofotometryczną zgodnie z normą PN-EN ISO 7887:2002;
- mętność metodą nefelometryczną zgodnie z normą PN-EN ISO 7027:2003;
- zapach metodą sensoryczną zgodnie z normą PN-EN 1622:2002;
- biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅) metodą elektrochemiczną zgodnie z normą PN-EN 25814:1999 i PN-EN 1899-1:2002;
- chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) metodą miareczkową zgodnie z normą PN-ISO 6060:2006;
- fenole lotne metodą spektrofotometryczną zgodnie z normą PN-ISO 6439:1994;
- ekstrakt eterowy metodą wagową zgodnie z normą PN-C-04573-01:1986;
- twardość ogólna metodą miareczkową zgodnie z normą PN-ISO 6059:1999;
- zasadowość metodą miareczkową zgodnie z normą PN-EN ISO 9963-1:2001;
- chlorki, siarczany, azotany, azotyny metodą chromatografii jonowej zgodnie z normą PN-EN ISO 1034-1:2009;
- amon metodą spektrofotometryczną zgodnie z normą PN-C-04576-4:1994;
- azot ogólny metodą spektrofotometryczną zgodnie z normą PN-C-04576-4:1994, PN-EN 25663:2001;
- żelazo ogólne metodą spektrofotometryczną zgodnie z normą PN-ISO 6332:2001;
- ołów, miedź, nikiel, kadm metodą spektrometrii absorpcyjnej atomowej z kuwetą grafitową zgodnie z normą PN-EN ISO 15586, metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej zgodnie z normą PN-ISO 8288:2002 metoda A;

- cynk metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej zgodnie z normą PN-ISO 8288:2002 metoda A;
- chrom (VI) metodą spektrofotometryczną zgodnie z normą PN-C-04604-08:1997;
- chrom ogólny metodą spektrometrii absorpcyjnej atomowej z kuetą grafitową zgodnie z normą PN-EN ISO 15586;
- mangan metodą spektrofotometryczną zgodnie z normą PN-C-04590:1992;
- sód i potas metodą płomieniowej emisyjnej spektrometrii atomowej zgodnie z normą PN-ISO 9964-3:1994;
- magnez metodą miareczkową zgodnie z normą PN-ISO 6059:1999;
- wapń metodą miareczkową zgodnie z normą PN-ISO 6059:1999;
- Σ siarczków i siarkowodoru metodą jodometryczną zgodnie z normą PN-C-04566-3:1974;
- zawiesiny metodą wagową zgodnie z normą PN-EN 872:2007+Ap1:2007;
- benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluoranten, dibenzo(ah)antracen, indeno(1,2,3-cd)piren metodą chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną zgodnie z normą PAF/PB-07, Ed. 5 z dn. 2012-10-16;
- Σ WWA metodą obliczeniową;
- rtęć zgodnie z normą PAF/PB-10, Ed. 1 z dn. 2012-08-01;
- substancje rozpuszczone metodą wagową zgodnie z normą PN-C-04541:1971;
- sucha pozostałość metodą wagową zgodnie z normą PN-C-04541:1987;
- utlenialność metodą miareczkową zgodnie z normą PN-EN ISO 8467:2001.

Wyniki analiz fizyko-chemicznych były udostępnione przez ZUT.

4.2.2.1. Identyfikacja związków organicznych w próbkach wód

Do izolacji zanieczyszczeń zawartych w próbkach wód powierzchniowych i podziemnych zastosowano technikę ekstrakcji typu ciecz-ciecz. Ekstrakcję przeprowadzono dwukrotnie przy użyciu dichlorometanu (DCM). Schemat procedury analitycznej przedstawiono na **Rysunku 4**.



Rysunek 4. Schemat procedury przygotowania ekstraktów dichlorometanowych z próbek wód powierzchniowych i podziemnych.

Uzyskane ekstrakty poddano analizie chromatograficznej z wykorzystaniem techniki GC-MS z jonizacją elektronową pracującą w trybie SCAN (31-500 Amu). Identyfikację związków przeprowadzono na podstawie danych literaturowych oraz przez porównania uzyskanych widm mas z widmami mas substancji wzorcowych dostępnych w bibliotece widm mas – NIST.

Warunki pracy chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas oraz typ kolumny chromatograficznej zostały dobrane w oparciu o dane literaturowe oraz wcześniejsze własne doświadczenia. Podstawowe parametry pracy układu GC-MS wykorzystywanego w badaniach zestawiono w **Tabeli 6**.

Tabela 6. Warunki pracy układu GC-MS w trakcie badań ekstraktów wodnych.

Parametr	Wartość parametru
System dozowania	Dozownik z podziałem / bez podziału strumienia z automatycznym podajnikiem próbek <i>Agilent Technologies 7683B</i>
Objętość dozowanej próbki	3 µl
Gaz nośny	Hel – 70 kPa
Temperatura złącza	300 °C
Kolumna	ZB – 5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Detektor	<i>Agilent Technologies 5975C</i> z jonizacją elektronową pracujący w trybie SCAN
System integrujący	MSD ChemStation
Program temperaturowy	40°C przez 2 min; 40-120°C (5°C/min); 120-280°C (8 °C/min); 280 °C przez 7 min

4.2.3. Oszacowanie toksyczności próbek wód

Do oceny toksyczności badanych próbek wód powierzchniowych i podziemnych pobranych wokół składowiska odpadów komunalnych zastosowano biotesty, w których wykorzystano organizmy na różnych poziomach troficznych. Były to destruenci (bakterie w teście *Microtox*[®]), konsumenci (skorupiaki w teście *Thamnotoxkit F*TM) oraz producenci (rośliny w teście *Phytotoxkit F*TM). Wybrano te testy toksykologiczne ponieważ:

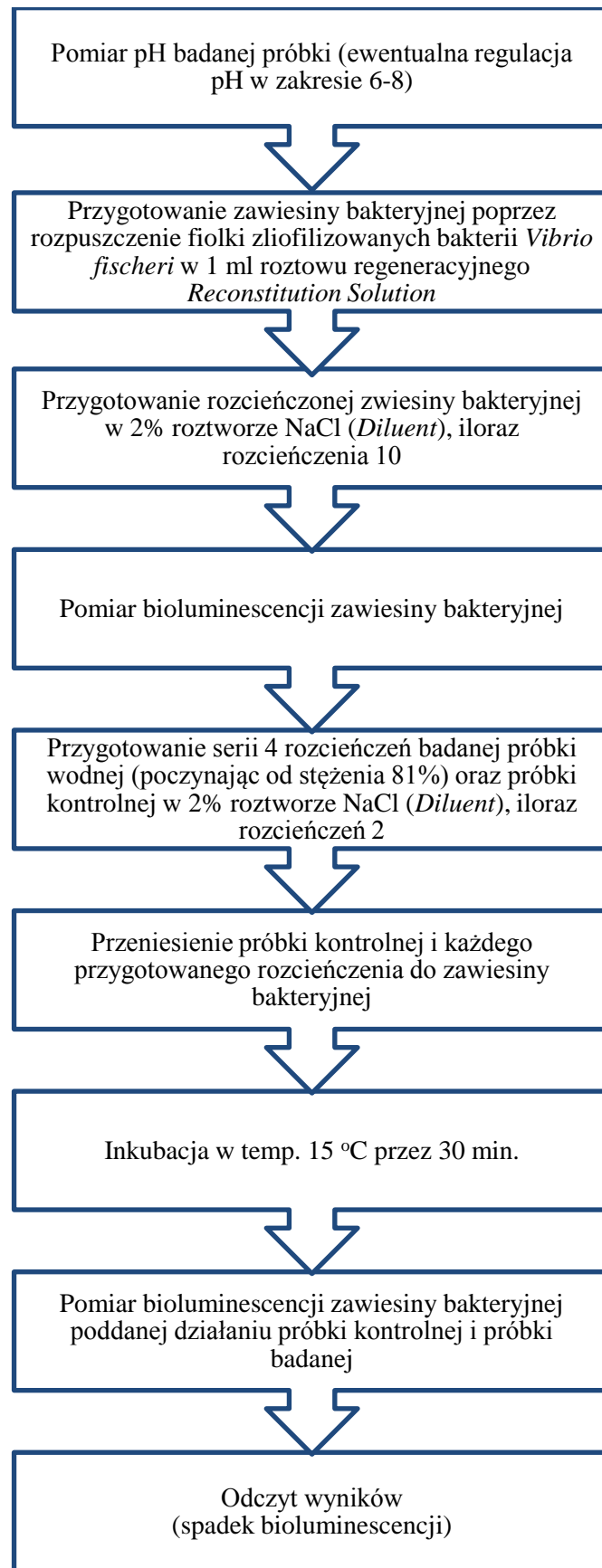
- test *Microtox*[®] jest od ponad 40 lat najczęściej wykorzystywanym testem ekotoksyczności, stąd w literaturze można znaleźć wiele prac pozwalających na dyskusję uzyskanych wyników;
- test *Thamnotoxkit F*TM jest bardzo czuły na obecność substancji toksycznych w próbkach wodnych;
- test *Phytotoxkit F*TM z wykorzystaniem rośliny jednoliściennej *Sorghum saccharatum*, jako przedstawiciela roślin wyższych.

Najważniejsze informacje, które charakteryzują zastosowane biotesty zestawiono w **Tabeli 7**.

Tabela 7. Charakterystyka biotestów wykorzystywanych podczas badań toksyczności próbek środowiskowych pobranych ze składowiska odpadów komunalnych.

Nazwa biotestu	Organizm biowskaźnikowy	Czas trwania testu	Mierzony parametr
<i>Microtox</i> ®	bakterie morskie <i>Vibrio fischeri</i>	30 min	spadek bioluminescencji
<i>Thamnotoxkit FTM</i>	skorupiaki <i>Thamnocephalus platyurus</i>	24 h	śmiertelność
<i>Phytotoxkit FTM</i>	rośliny jedno-liścienne <i>Sorghum saccharatum</i>	72 h	hamowanie kiełkowania nasion, hamowanie wzrostu korzenia

Pomiar toksyczności ostrej próbek wód wykonano w oparciu o test *Microtox*® z wykorzystaniem liofilizowanych bakterii bioluminescencyjnych *Vibrio fischeri*. Test przeprowadzono zgodnie z procedurą oznaczoną jako „81,9% Basic Test”. Jest to podstawowy test przeprowadzany bez powtórzeń w układzie: 1 próbka kontrolna + szereg 4 rozcieńczeń o ilorazie 2 rozpoczynając od stężenia 81,9%. Wykorzystano oprogramowanie *MicrotoxOmniTM* (firmy *Strategic Diagnostics Inc.*, USA) przeznaczone dla analizatora *Microtox*® Model 500. Przed przystąpieniem do pomiarów dokonano pomiaru pH próbek, a w razie potrzeby korygowano je do wartości pH = 6-8 stosując roztwór kwasu solnego (0,1N) lub zasady sodowej (0,1N). Procedurę pomiaru toksyczności ostrej z zastosowaniem bioluminescencyjnych bakterii *Vibrio fischeri* przedstawiono schematycznie na **Rysunku 5**.



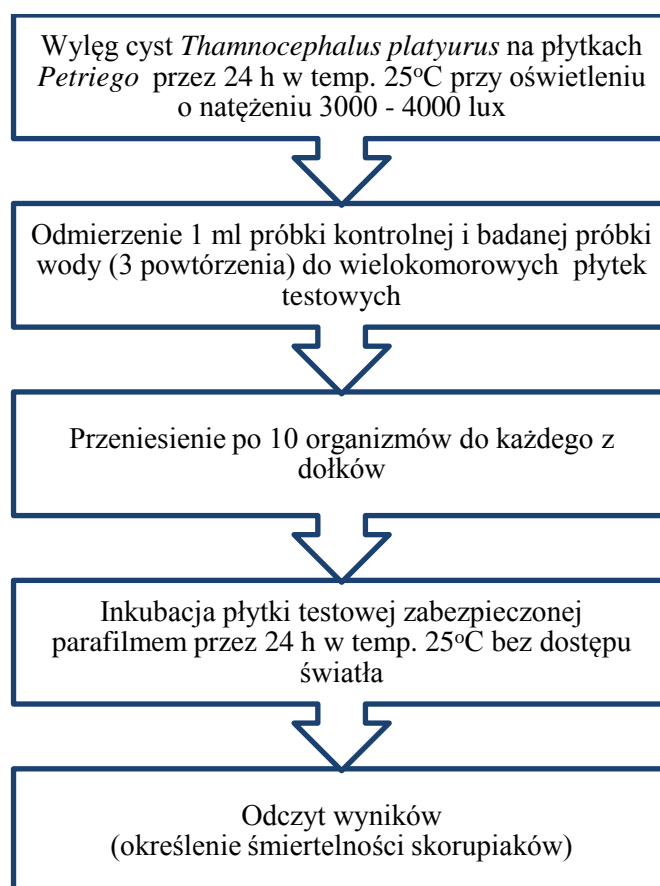
Rysunek 5. Schemat procedury pomiaru toksyczności próbek wody w oparciu o zastosowanie testu Microtox®.

Badania toksyczności próbek wód obejmowały pomiar toksyczności ostrej wyznaczonej za pomocą testu *Thamnotoxkit FTM* z wykorzystaniem skorupiaków *Thamnocephalus platyurus* jako organizmu wskaźnikowego. Zasada testu *Thamnotoxkit FTM* opiera się na określeniu przeżywalności skorupiaków po 24-godzinnej ekspozycji na działanie substancji toksycznych występujących w badanej próbce wody. Schemat przeprowadzania testu *Thamnotoxkit FTM* przedstawiono na **Rysunku 6**.

Toksyczność próbek wody wobec organizmu wskaźnikowego została określona na podstawie Równania 2:

$$\% \text{ śmiertelność} = \frac{\text{ilość martwych skorupiaków}}{\text{całkowita ilość skorupiaków}} \cdot 100\% \quad /2/$$

Test uznaje się za prawidłowo przeprowadzony w przypadku, gdy śmiertelność organizmów w próbce kontrolnej wynosi poniżej 10 %.



Rysunek 6. Schemat procedury pomiaru toksyczności ostrej próbek wody z zastosowaniem testu *Thamnotoxkit FTM*.

Badania toksyczności w oparciu o test roślinny *Phytotoxkit FTM* przeprowadzono z wykorzystaniem rośliny jednoliściennej *Sorghum saccharatum* jako organizmu

wskaźnikowego. Zasada testu polega na pomiarze zahamowania kiełkowania nasion i wzrostu korzenia względem próbki kontrolnej po 72-godzinnej ekspozycji nasion na działanie substancji toksycznych obecnych w badanej próbce wody. Schemat przeprowadzenia testu przedstawiono na **Rysunku 7**. Do analizy obrazu wykorzystano program „*Image Tools*”, który umożliwia pomiar długości korzenia.

Toksyczność próbek wody wobec organizmu wskaźnikowego została określona na podstawie Równania 3:

$$\% \mathbf{ZN (ZK)} = \frac{\mathbf{A-B}}{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{100\%} \quad /3/$$

gdzie:

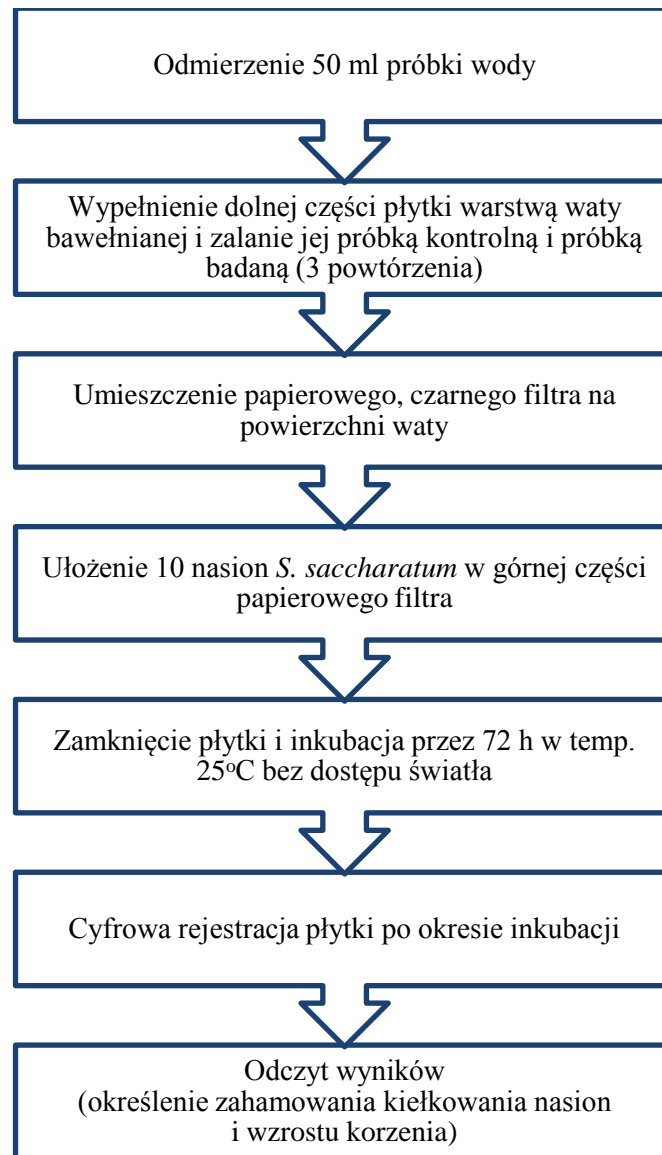
ZN – procentowe zahamowanie kiełkowania nasion,

ZK – procentowe zahamowanie wzrostu korzenia,

A – średnia liczba nasion kiełkujących lub długości korzeni w próbce kontrolnej,

B – średnia liczba nasion kiełkujących lub długości korzeni w próbce badanej.

Test *Phytotoxkit FTM* przeznaczony jest do oceny toksyczności próbek gleby, dlatego na potrzeby badań test zmodyfikowano w taki sposób, że zamiast gleby wykorzystano warstwę waty bawełnianej (o zawartości 100% bawełny), która była zalewana badaną próbką wody.



Rysunek 7. Schemat procedury pomiaru toksyczności ostrej próbek wody z wykorzystaniem testu *Phytotoxkit FTM*.

4.2.4. Próba oceny stopnia narażenia człowieka na wybrane związki emitowane z ZUT

Jednym z celów badawczych realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej była próba oceny wpływu zakładu unieszkodliwiania odpadów komunalnych na zdrowie człowieka. Ocenę narażenia na związki zidentyfikowane w próbkach powietrza wyznaczono w oparciu o dawkę pobraną substancji chemicznych drogą inhalacyjną, która opisana jest Równaniem 4:

$$I = \frac{C \cdot CF \cdot IR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \quad /4/$$

gdzie:

- I – dawka pobrana [mg/dzień/kg],
- C – średnie stężenie substancji w powietrzu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$],
- CF – przelicznik jednostki μg na mg,
- IR – wielkość dobowej inhalacji [$\text{m}^3/\text{dzień}$],
- EF – częstotliwość narażenia [dzień/rok],
- ED – czas trwania narażenia [lata],
- BW – średnia masa ciała [kg],
- AT – okres uśredniania narażenia [dni].

Na podstawie wyznaczonych dawek pobranych substancji chemicznych, przeprowadzono ocenę toksyczności z podziałem na substancje nierakotwórcze i rakotwórcze. Charakterystykę ryzyka niekancerogennego (HI) obliczono na podstawie Równania 5:

$$HI = \frac{I}{RfC} \quad /5/$$

gdzie:

RfC – referencyjne stężenie.

Wartość ryzyka niekancerogennego dostarcza nam informacji na temat progu narażenia, przy którym nie powinny wystąpić szkodliwe efekty dla organizmu. Przyjęto, że [154]:

- $HI < 0,1$ - ryzyko nie istnieje,
- $0,1 < HI < 1,0$ – ryzyko jest niskie,
- $HI \geq 1,0$ – możliwe jest wystąpienie szkodliwych efektów zdrowotnych.

Natomiast charakterystykę ryzyka kancerogennego (CR) wyznaczono korzystając z Równania 6:

$$CR = I \cdot SF \quad /6/$$

gdzie:

SF – czynnik ryzyka kancerogennego, charakterystyczny dla danej substancji.

W przypadku ryzyka kancerogennego przyjmuje się akceptowalne ryzyko wystąpienia raka w wyniku narażenia na daną substancję, zgodnie z zasadą [154, 155]:

- $CR < 1 \times 10^{-6}$ – ryzyko nieistotne,
- $1 \times 10^{-6} < CR < 1 \times 10^{-5}$ – ryzyko możliwe (akceptowalne),
- $1 \times 10^{-5} < CR < 1 \times 10^{-4}$ – ryzyko prawdopodobne (akceptowalne),
- $CR > 1 \times 10^{-4}$ – ryzyko wysokie (nieakceptowalne).

Dawki pobrane substancji chemicznej wyznaczono dla dzieci i osób dorosłych. Wartości liczbowe parametrów IR, AF, EF, ED, BW, AT, RfC i SF zostały zaczerpnięte z informacji dostępnych w literaturze oraz z baz toksykologicznych.

Próbie oceny narażenia człowieka na związki obecne w próbkach wód podziemnych i gleby przeprowadzono za pomocą programu SADA (Spatial Analysis and Decision Assistance). Jest to darmowy program, który został zaprojektowany na Uniwersytecie Tennessee (USA), a opiera się na podejściu Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (US EPA).

4.3. Charakterystyka badanego składowiska odpadów komunalnych

Teren objęty badaniami stanowi Zakład Utylizacyjny Sp. z o.o. w Gdańsku – Szadółkach (ZUT). Składowisko odpadów komunalnych zostało wybudowane w miejscu dawnej zwirowni w latach 1960-1970, a oficjalną eksploatację rozpoczęto w 1973 roku [156]. Przez ostatnie 20 lat ZUT był systematycznie modernizowany i w konsekwencji stał się nowoczesnym Zakładem Zagospodarowania Odpadów oraz Regionalną Instalacją Przetwarzania Odpadów (RIPOK), w którym prowadzona jest wydajna gospodarka zarządzania odpadami komunalnymi [157].

ZUT zajmuje obszar o powierzchni ok. 70 ha [156] i jest jedynym miejscem składowania odpadów na terenie miasta Gdańska. Obsługuje mieszkańców miasta i gminy Gdańsk, miasta i gminy Pruszcz Gdański oraz gmin: Kolbudy, Kartuzy, Żukowo, Somonino, Przodkowo [157].

4.3.1. Lokalizacja

Zakład położony jest w granicach administracyjnych miasta Gdańska, w jego południowo-zachodniej części, przy granicy z gminą Kolbudy. Od północy teren ZUT zamyka ul. Jabłoniowa, a od wschodu obwodnica trójmiejska. Od strony zachodniej i południa składowisko sąsiaduje z gruntami rolnymi i nieużytkami położonymi na terenie gminy Kolbudy. W dalszej odległości od Zakładu, po przeciwnej stronie obwodnicy Trójmiasta występują tereny zabudowy mieszkaniowej i produkcyjno-usługowo-składowej, systematycznie zbliżające się do terenu ZUT. W bezpośrednim sąsiedztwie Zakładu (ok. 400 m na zachód) leży Otomiński Obszar Chronionego Krajobrazu. Od strony południowej znajdują się grunty wsi Kowale (gmina Kolbudy) z rozwijającą się funkcją przetwórczą

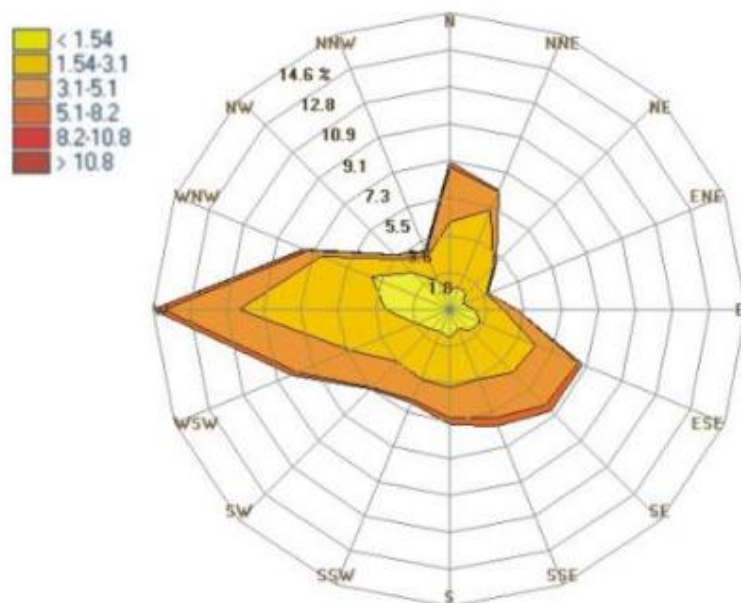
i usługową oraz intensywnie rozwijającą się zabudową mieszkaniową. W pobliżu Zakładu znajduje się również strefa ochronna ujęcia wody pitnej „Straszyn” [156, 157]. Na **Rysunku 8** przedstawiono położenie geograficzne ZUT.



Rysunek 8. Lokalizacja ZUT w Gdańsku – Szadółkach (zdjęcie satelitarne) [158].

4.3.2. Warunki klimatyczne, hydrograficzne i hydrogeologiczne

Zakład Utylizacyjny położony jest w strefie przejściowej klimatu pojeziernego oraz bałtyckiego. Z analizy róży wiatrów wynika, że na terenie ZUT przeważają wiatry zachodnie, południowo-zachodnie, a najmniejszy udział mają wiatry wschodnie. W okresie jesienno-zimowym (od października do marca) występują wiatry silne o prędkości ponad 10 m/s i bardzo silne o prędkości ponad 15 m/s. Natomiast w okresie wiosenno-letnim, czyli od maja do września, występują bardzo słabe wiatry lub cisza [156]. Jednak dominującymi prędkościami wiatrów są prędkości małe i średnie, czyli w zakresie od 1 m/s do 5 m/s [159]. Na **Rysunku 9** przedstawiono częstość występowania kierunków i prędkości wiatrów (%) w 2014 r. na podstawie pomiarów w stacji Agencji Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej (ARMAAG) położonej w Gdańsku-Szadółkach. W **Tabeli 8** zestawiono średnie wartości temperatury [°C], prędkości wiatru [m/s] oraz wilgotność [%] powietrza w latach 2011-2014 w sezonie grzewczym i letnim na podstawie pomiarów w stacji AM5 ARMAAG.

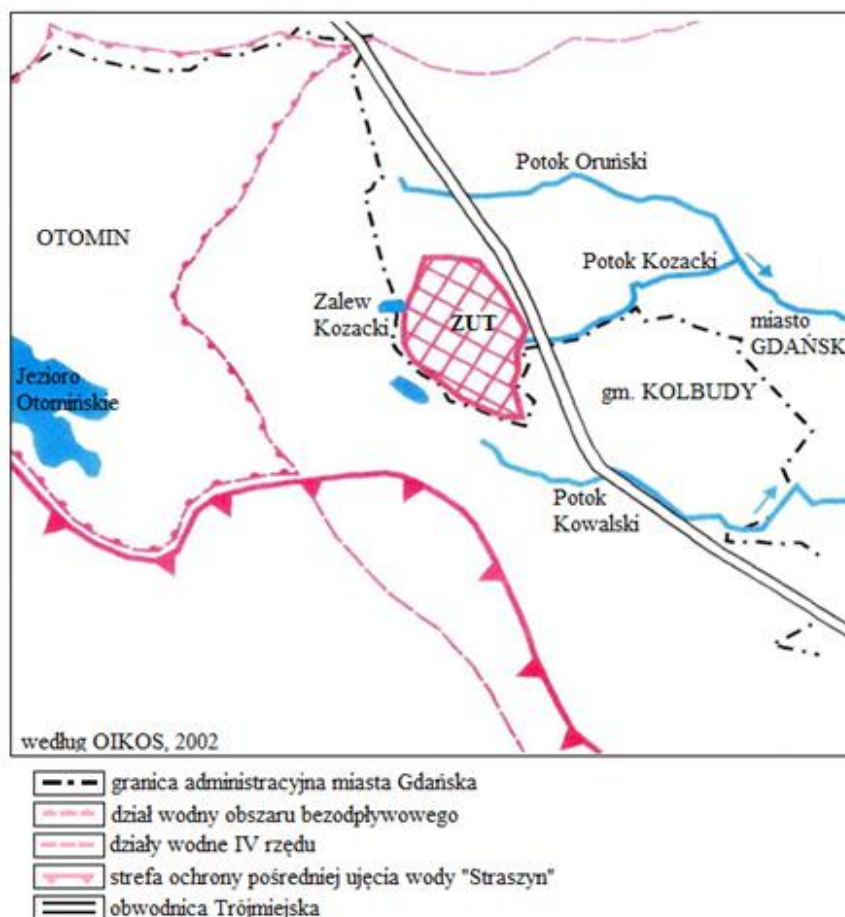


Rysunek 9. Róża wiatrów charakterystyczna dla rejonu stacji ARMAAG w Gdańsku-Szadółkach [160].

Tabela 8. Średnie wartości wybranych parametrów meteorologicznych w sezonie grzewczym i letnim w latach 2011-2014 na stacji ARMAAG w Gdańsku-Szadółkach [160].

Rok	Temperatura [°C]		Wilgotność [%]		Prędkość wiatru [m/s]	
	sezon grzewczy	sezon letni	sezon grzewczy	sezon letni	sezon grzewczy	sezon letni
2011	2,8	14,8	78,6	70,1	2,8	2,3
2012	1,9	14,3	78,7	68,9	2,7	2,1
2013	2,6	14,4	77,3	69,7	2,6	1,9
2014	3,8	15,1	77,8	66,6	2,6	2,1

Pod względem hydrograficznym analizowany teren usytuowany jest w dorzeczu Raduni, w zlewni Potoku Oruńskiego, będącego lewostronnym dopływem Kanału Raduńskiego. Wody Raduni i Kanału Raduni zasilają Motławę, a następnie Martwą Wisłę, która uchodzi do Zatoki Gdańskiej. Fragment obszaru źródłkowego Potoku Oruńskiego znajduje się przy zachodniej granicy ZUT i tworzy powierzchniowo bezodpływowy Zalew Kozacki. Powstał on w wyniku zamknięcia wlotu Potoku Kozackiego do podziemnego kanału, wybudowanego jeszcze przed uruchomieniem Zakładu. Obecnie Potok Kozacki ma początek przy wschodniej granicy składowiska, zbierając wody opadowe i przypowierzchniowe. Okresowo koryto Potoku Kozackiego w początkowym jego biegu jest suche. Po południowej stronie składowiska przepływa Potok Kowalski, który wraz z Potokiem Kozackim wykazują charakter drenujący i stanowią dopływy Potoku Oruńskiego [161]. Teren Zakładu odwadniany jest w kierunku wschodnim. Na **Rysunku 10** przedstawiono warunki hydrograficzne panujące w rejonie ZUT.



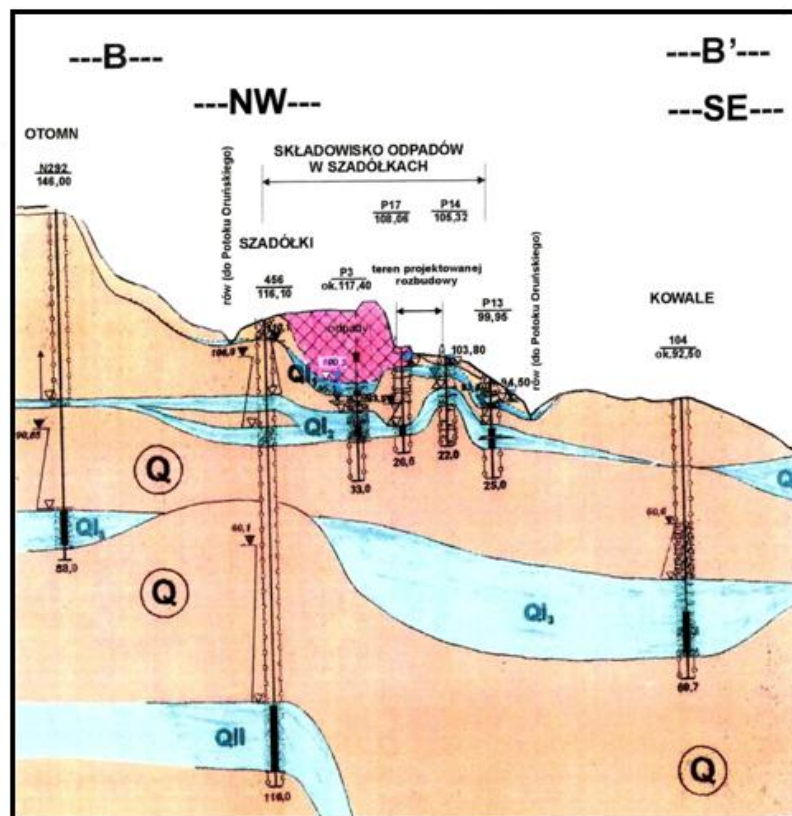
Rysunek 10. Warunki hydrograficzne w rejonie Zakładu Utylizacyjnego w Gdańsku-Szadółkach [161].

Teren na którym położony jest ZUT charakteryzuje się zróżnicowanymi warunkami hydrogeologicznymi. W podłożu składowiska występują utwory czwartorzędu, w których zidentyfikowano dwa poziomy wodonośny - górny QI i dolny QII. Dolny poziom wodonośny QII stanowi równocześnie podstawowy użytkowy poziom wodonośny. W górnym poziomie wodonośnym QI zidentyfikowano trzy warstwy wodonośne [162]:

- pierwsza warstwa - przypowierzchniowa QII1,
- druga warstwa - pośrednia QII2,
- trzecia warstwa - pierwsza użytkowa QII3.

W rejonie ZUT występują także mioceński i oligoceński poziom wodonośny. Jednakże charakteryzują się one niewielkim rozpoznaniem hydrogeologicznym. Poniżej tych poziomów znajduje się poziom wodonośny w gełach i marglach z glaukonitem kredy górnej [159].

Dokładny przekrój hydrogeologiczny, który przedstawia rozmieszczenie wód gruntowych we wschodnio-zachodnim (B-B') przekroju poprzecznym składowiska, został pokazany na **Rysunku 11**.



Rysunek 11. Przekrój hydrogeologiczny przez teren w rejonie ZUT w Gdańsku-Szadółkach [161].

4.3.3. Działalność ZUT

Głównym zadaniem Zakładu Utylizacyjnego w Gdańsku-Szadółkach jest realizacja wymagań prowadzonych w ramach zarządzania odpadami komunalnymi, która polega na [157]:

- prowadzeniu efektywnego, proekologicznego odzysku jak największej ilości surowców,
- bezpiecznym przekazaniu odpadów do unieszkodliwienia,
- bezpiecznym składowaniu odpadów jeżeli nie ma możliwości zagospodarowania ich w inny sposób,
- eksploatacji składowiska i instalacji w sposób prośrodowiskowy i bezpieczny dla okolicznych mieszkańców.

Przedmiotem podstawowej działalności ZUT jest [157]:

- zbieranie, obróbka i usuwanie odpadów innych niż niebezpieczne,
- zbieranie i unieszkodliwianie odpadów niebezpiecznych i pochodzących z systemu selektywnej zbiórki odpadów,
- odzysk surowców z materiałów segregowanych i zmieszanych odpadów komunalnych,
- odzysk i energetyczne wykorzystanie biogazu,
- zagospodarowanie odpadów budowlanych, elektro RTV/AGD i sprzętu komputerowego,
- kompostowanie odpadów organicznych (produkcja certyfikowanego „kompostu”).

W wyniku przystąpienia ZUT do programu „Modernizacja Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Gdańsku”, możliwe było dostosowanie działalności składowiska do standardów Unii Europejskiej. W efekcie ZUT został unowocześniony i powstały następujące instalacje [157]:

- sortownia odpadów zmieszanych o przepustowości do 210 000 ton odpadów rocznie,
- kwatera składowania odpadów zawierających azbest,
- kwatera składowania odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne,
- bioelektrownia o docelowych parametrach ok. 1,9 MW mocy elektroenergetycznej i 2,6 MW mocy cieplnej,
- kompleks kompostowni o rocznej zdolności przerobowej 80 000 ton, obejmujący kompostownię kontenerową KNEER, kompostownię tunelową, plac dojrzwania kompostu oraz segment jego uszlachetniania i dystrybucji,
- segment demontażu odpadów wielkogabarytowych (np. meble, materace),
- segment unieszkodliwiania odpadów budowlanych,
- system odbioru i podczyszczania odcieków i ścieków technologicznych,
- platforma odbioru odpadów od osób fizycznych.

W najbliższych latach ZUT planuje budowę regionalnej spalarni odpadów określonej mianem Zakładu Termicznego Przekształcania Odpadów (ZTPO). Instalacja ta umożliwi produkcję energii elektrycznej i ciepła z ok. 160 000 ton odpadów pozostałych po procesie sortowania. Planowana jest również budowa trzeciej kwatery składowania odpadów

o powierzchni 5-6 ha, na której ma być składowany m.in. balast z procesu mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów, który nie może zostać spalony oraz prawdopodobnie żużel będący pozostałością po spalaniu odpadów [157].

4.4. Pobieranie próbek

4.4.1. Próbki powietrza

W celu uzyskania miarodajnych informacji na temat wpływu składowiska odpadów komunalnych na jakość powietrza, do badań wytypowano sześć punktów pomiarowych, które przedstawiono na **Rysunku 12**. Trzy punkty znajdowały się na terenie Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o. w Gdańsku-Szadółkach: AS1 – kwatera składowania odpadów, AS2 – plac dojrzewania kompostu, AS3 - kompostownia kontenerowa KNEER. Kolejne trzy punkty zlokalizowane były w pobliżu terenu ZUT: AS4 – teren produkcyjno-usługowy, AS5 – położony w pobliżu drogi, 1 km od składowiska, AS6 – teren zabudowy mieszkaniowej.



Rysunek 12. A) Punkty pobierania próbek powietrza oraz B) róża wiatrów w miesiącach, w których pobierano próbki.

Kampanię pomiarową prowadzono w okresie wiosennym, w miesiącu kwietniu i letnim, w miesiącu czerwcu 2014 roku, a próbki były pobierano podczas dnia. W **Tabeli 9** przedstawiono warunki meteorologiczne panujące w trakcie pobierania próbek powietrza.

Tabela 9. Warunki meteorologiczne panujące podczas pobierania próbek powietrza.

Czas	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]	Prędkość wiatru [m/s]
Kwiecień	7,5 ± 0,4	69,8 ± 1,9	3,1 ± 0,2
Czerwiec	14,2 ± 1,0	83,5 ± 1,6	0,9 ± 0,5

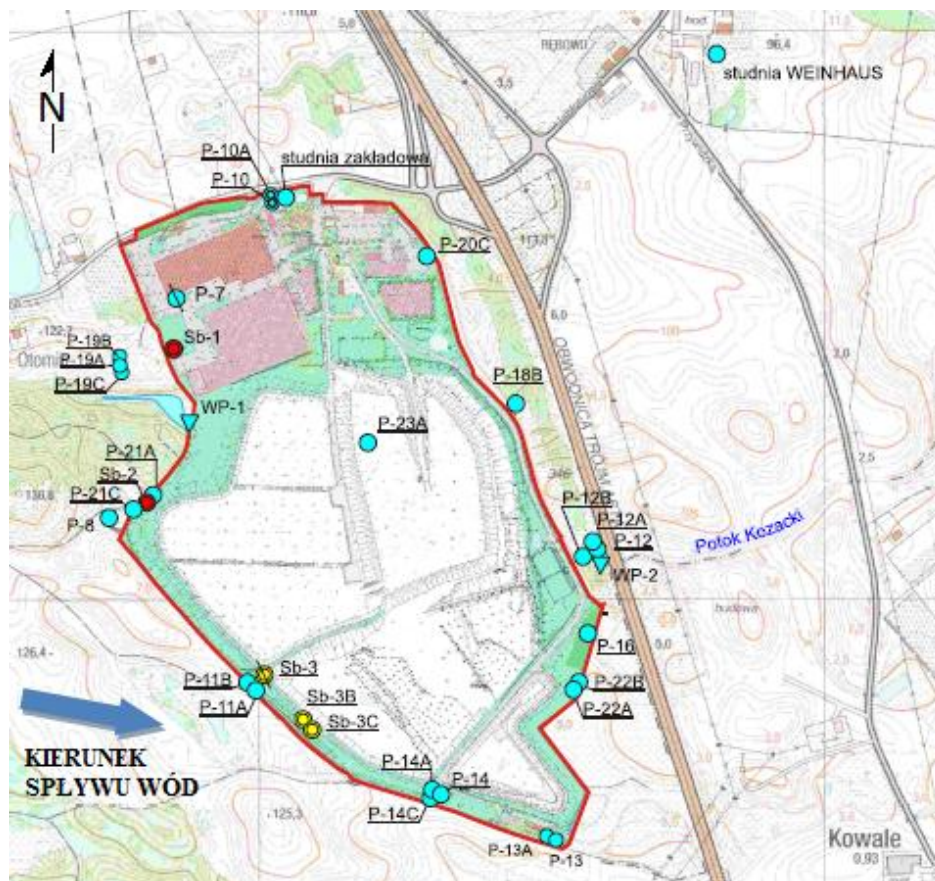
4.4.2. Próbki wód

Próbki wód powierzchniowych i podziemnych zostały pobrane z terenu Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o. w Gdańsku, zgodnie z wytycznymi dotyczącymi technik pobierania próbek zawartymi w normach:

- wody powierzchniowe - PN-EN 5667-6:2003
- wody podziemne - PN-ISO 5667-11:2004

Próbki pobrano z istniejących punktów sieci monitoringu składowiska za pomocą czerpaka do butelek o pojemności 1000 ml wykonanych z ciemnego, borokrzemianowego szkła z nakrętką posiadającą teflonową podkładkę. Przed pobraniem próbki, butelki były przemywane pobieraną wodą, a następnie napełniane „do pełna” i transportowane do laboratorium. Do czasu wykonania wszystkich oznaczeń, próbki przechowywano w lodówce w temperaturze 4°C.

Badania dotyczyły próbek wód powierzchniowych i podziemnych pobieranych co kwartał w latach 2011-2014 r. Próbki wód powierzchniowych pobierano z Potoku Kozackiego, w dwóch punktach pomiarowych, które były położone przed ZUT (WP1) i za ZUT (WP2). Na **Rysunku 13** przedstawiono rozkład punktów pomiarowych dla wód powierzchniowych i podziemnych na terenie Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o. w Gdańsku. Natomiast w **Tabeli 10** zestawiono zasięg i przynależność wód podziemnych do danej warstwy wodonośnej.



Rysunek. 13. Rozkład punktów pomiarowych dla wód powierzchniowych i podziemnych na terenie Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o. w Gdańsku [163].

Tabela 10. Zasięg i przynależność wód podziemnych do danej warstwy wodonośnej.

Zasięg/Lokalizacja	Dopływ wód do składowiska	Odpływ wód ze składowiska
Pierwsza warstwa (przypowierzchniowa) QI1	P11A, P21A	P12B, P14A, P22A, P23A
Druga warstwa (pośrednia) QI2	P8, P11B,	P12A, P14, P16, P18B, P22B
Trzecia warstwa (użytkowa) QI3	P19C, P21C	P12, P14C, P20C

Należy podkreślić, że ilość i dostępność próbek wód powierzchniowych i podziemnych wytypowanych do badań uzależniona była od pory roku i aktualnych warunków meteorologicznych. Czasami nie było możliwości pobrania wszystkich próbek wód powierzchniowych oraz próbek wód podziemnych ze wszystkich piezometrów, ze względu na brak wystarczającej ilości wody. Zmianie ulegały również punkty sieci monitoringu, dlatego w badaniach występuje pewna nieciągłość w odniesieniu do kontroli określonych punktów pomiarowych we wszystkich turach badań.

4.5. Wyniki i ich omówienie

4.5.1. Jakość powietrza

Ocena jakości powietrza w obszarze składowiska odpadów wymaga poznania zanieczyszczeń, które są emitowane z poszczególnych obszarów i instalacji znajdujących się na jego terenie. Ważnym parametrem w ocenie jakości powietrza jest identyfikacja lotnych związków organicznych (LZO), które mogą wykazywać charakter odoroczynny i/lub właściwości toksyczne. Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że wśród najczęściej wykrywanych i identyfikowanych związków z grupy LZO w powietrzu pobranym z terenu składowiska są terpeny, węglowodory aromatyczne i alifatyczne, ketony, aldehydy, kwasy karboksylowe czy aminy. Do głównych źródeł emisji tych związków należą kwatera składowania odpadów, kompostownia, sortownia oraz instalacja do odzysku biogazu. Ekspozycja człowieka na powyższe związki poprzez inhalację zanieczyszczonego powietrza może być przyczyną występowania m.in. nudności, bólu głowy, senności, reakcji alergicznych, podrażnienia górnych dróg oddechowych, jak również nowotworów skóry i płuc. Niestety zagadnienie związane z oceną zasięgu migracji i rozprzestrzeniania się związków z grupy LZO wokół składowiska, a w szczególności określeniu stanu jakości powietrza na osiedlach mieszkaniowych z lokalizowanych w ich pobliżu jest marginalizowane. Dlatego podjęto próbę oceny jakości powietrza w obszarze zakładu utylizacyjnego odpadów komunalnych (ZUT), aby uzyskać szerokie spektrum informacji o rodzaju uwalnianych do powietrza lotnych związków organicznych i ich migracji.

4.5.1.1. Identyfikacja LZO w powietrzu w obszarze składowiska

W wyniku analizy próbek powietrza za pomocą techniki TD-GC-MS pracującej w trybie SCAN, zidentyfikowano 71 związków organicznych. Zostały one zakwalifikowane do dziewięciu grup związków organicznych: węglowodory aromatyczne (18 związków), węglowodory alifatyczne (18 związków), terpeny (14 związków), aldehydy (11 związków), ketony (4 związki), alkohole (2 związki), kwasy karboksylowe (2 związki), estry (1 związek) i etery (1 związek). W **Tabeli 11** zestawiono listę związków zidentyfikowanych z największym prawdopodobieństwem wraz z podaniem ich efektu toksykologicznego (LC_{50}). Najbardziej dominującą grupą związków organicznych we wszystkich próbkach były: węglowodory aromatyczne i alifatyczne, terpeny oraz aldehydy, co przedstawiono na

Rysunku 14. Procentowy udział poszczególnych grup związków organicznych emitowanych z terenu zakładu utylizacyjnego i jego otoczenia w stosunku do sumarycznej zawartości związków organicznych w badanym powietrzu dla poszczególnych kampanii przedstawiono na **Rysunku 15.**

Największą liczbę związków zidentyfikowano w próbkach powietrza pobranych na terenie ZUT: AS1, AS2, AS3. Również całkowite stężenia związków występujących w tych punktach były największe. W próbce AS1 najliczniej występowały następujące grupy związków: węglowodory aromatyczne > węglowodory alifatyczne > terpeny > aldehydy. Próbki powietrza pobrane z punktów AS2 i AS3 wykazały podobny skład chemiczny (**Rysunek 14**), a udział procentowy poszczególnych grup związków był następujący: terpeny > aldehydy > węglowodory alifatyczne > węglowodory aromatyczne. W punktach tych znajdują się kompostownie (AS2 – kompostownie w przyzmacach, AS3 – kompostowanie w kontenerach), co prawdopodobnie przyczyniło się do emisji podobnych związków do powietrza. Podobny skład chemiczny w obu kampaniach zaobserwowano również w próbce powietrza pobranej z punktu AS5 (położony w pobliżu drogi). Największe stężenia miały związki należące do grup: aldehydy > węglowodory alifatyczne > węglowodory aromatyczne > terpeny. Natomiast w punktach AS4 i AS6 zawartość poszczególnych grup związków w obu kampaniach była inna. W kwietniu w punkcie AS4 węglowodory alifatyczne stanowiły 52 % wszystkich związków, a w czerwcu jedynie 29 %. W kampanii letniej mniejsza była także zawartość aldehydów, która wynosiła 19% w porównaniu do 27 % z kampanii wiosennej. Zawartość procentowa terpenów była prawie 5 razy większa w czerwcu niż w kwietniu, a węglowodorów aromatycznych była prawie 3 razy większa. W punkcie AS6 w kwietniu rozkład poszczególnych grup związków wyglądał następująco: aldehydy (45%), węglowodory aromatyczne (22%), węglowodory alifatyczne (17%), alkohole (6%), etery (5%), terpeny (3%) i ketony (2%). Z kolei w czerwcu, rozkład był taki: węglowodory aromatyczne (37%), węglowodory alifatyczne (24%), aldehydy (22%), terpeny (9%), alkohole (5%), etery (3%).

Tabela 11. Lotne związki organiczne zidentyfikowane w próbkach powietrza pobranych z terenu ZUT i jego pobliżu wraz z informacją o ich toksyczności [164166].

Nazwa	Wzór	AS1		AS2		AS3		AS4		AS5		AS6		Toksyczność [LC ₅₀]
		IV	VI	IV	VI	IV	VI	IV	VI	IV	VI	IV	VI	
<i>Węglowodory aromatyczne</i>														
benzen	C ₆ H ₆	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	43,7 mg/l (szczur, 4 h)
toluen	C ₇ H ₈	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	12,5-28,8 mg/l (szczur, 4 h)
etylobenzen	C ₈ H ₁₀	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	17,2 mg/l (szczur, 4 h)
m-ksylen	C ₈ H ₁₀	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	29,6 mg/l (szczur, 4 h)
p-ksylen	C ₈ H ₁₀	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	20,1 mg/l (szczur, 4 h)
propylobenzen	C ₉ H ₁₂	✓	✓	✓	✓	✓	nd	nd	nd	✓	✓	nd	nd	324,9 (szczur, 2 h)
m-etylotoluen	C ₉ H ₁₂	✓	✓	nd	✓	nd	✓	nd	✓	✓	✓	nd	✓	
o-etylotoluen	C ₉ H ₁₂	✓	✓	✓	✓	nd	nd	nd	✓	nd	✓	nd	✓	54,0 (mysz, 4 h)
1,3,5- trimetylobenzen	C ₉ H ₁₂	✓	✓	✓	✓	nd	nd	nd	✓	✓	✓	✓	✓	
1,2,4 - trimetylobenzen	C ₉ H ₁₂	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	18,0 mg/l (szczur, 4 h)
1,2,3 - trimetylobenzen	C ₉ H ₁₂	✓	✓	nd	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	nd	
tetralina	C ₁₀ H ₁₂	nd	nd	nd	nd	✓	✓	✓	✓	nd	nd	nd	nd	
p-cymen	C ₁₀ H ₁₄	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	nd	N/A
n-butylobenzen	C ₁₀ H ₁₄	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	nd	
2-etylo-1,4-dimetylobenzen	C ₁₀ H ₁₄	✓	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd	✓	✓	nd	nd	
naftalen	C ₁₀ H ₁₈	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	✓	✓	✓	✓	✓	>0,4 mg/l (szczur, 4 h)
5-metylotetralina	C ₁₁ H ₁₄	nd	nd	nd	nd	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
2-metylooktylobenzen	C ₁₅ H ₂₄	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	✓	
<i>Węglowodory alifatyczne</i>														
heksan	C ₆ H ₁₄	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	✓	nd	nd	nd	171 mg/l (szczur, 4 h)
heptan	C ₇ H ₁₆	✓	nd	✓	nd	nd	nd	nd	nd	✓	nd	✓	nd	103 mg/l (szczur, 4 h)
oktan	C ₈ H ₁₈	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	118 mg/l (szczur, 4 h)
etylocykloheksan	C ₈ H ₁₆	✓	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
nonan	C ₉ H ₂₀	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	23,76 mg/l (szczur, 4 h)
dekan	C ₁₀ H ₂₂	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	>5,6 mg/l (szczur, 4 h)
undekan	C ₁₁ H ₂₄	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	>6,1 mg/l (szczur, 4 h)

Tabela 11. Ciąg dalszy.

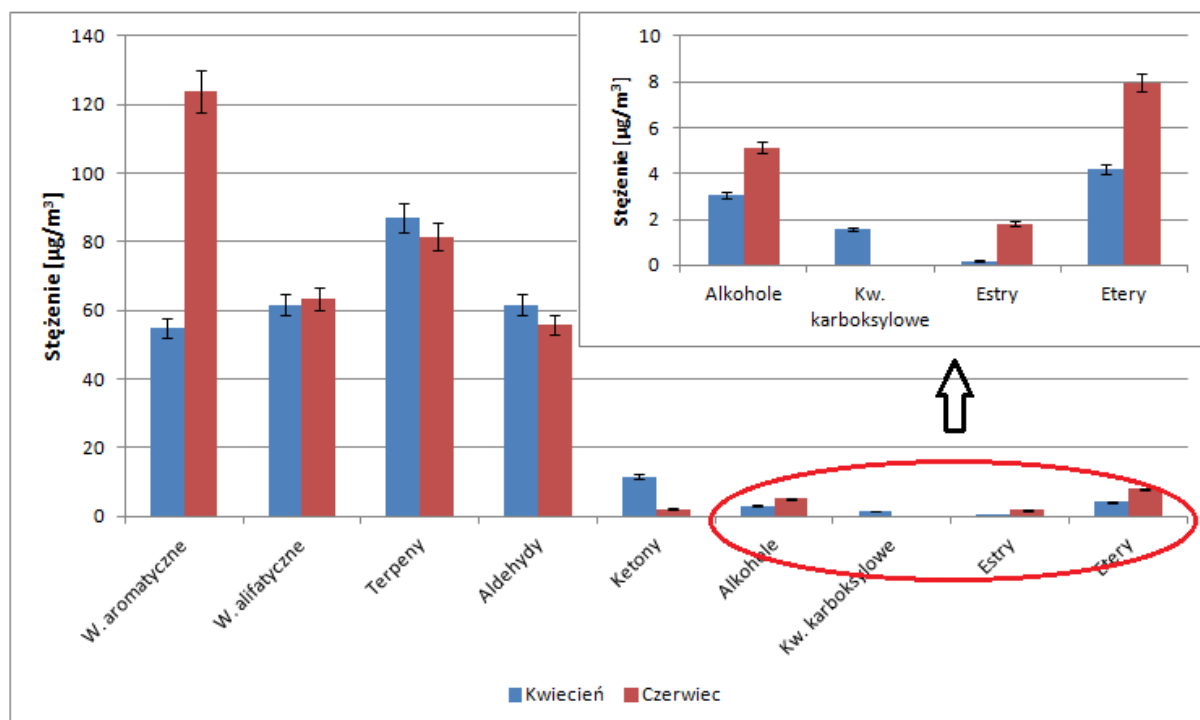
dodekan	C ₁₂ H ₂₆	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	>9,3 mg/l (szczur, 4 h)
tridekan	C ₁₃ H ₂₈	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	>4,95 mg/l (szczur, 4 h)
2,6,10-trimetylododekan	C ₁₅ H ₃₂	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
tetradekan	C ₁₄ H ₂₀	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	>0,34 mg/l (szczur, 8 h)
pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	>5,8 mg/l (szczur, 4 h)
2,2,4,4,6,8,8-heptametylononan	C ₁₆ H ₃₄	✓	✓	✓	✓	nd	✓	nd	nd	✓	✓	nd	nd		
heksadekan	C ₁₆ H ₃₄	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
heptadekan	C ₁₇ H ₃₆	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	✓	✓	✓	✓	✓	✓	N/A
2,6,10-trimetylotetradekan	C ₁₇ H ₃₆	✓	nd	✓	✓	nd	nd	✓	✓	✓	✓	nd	nd		
nonadekan	C ₁₉ H ₄₀	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
2,6,10,14-tetrametylopentadekan	C ₂₂ H ₄₆	nd	nd	nd	nd	✓	✓	✓	nd	nd	nd	✓	✓		
Terpeny															
α-pinen	C ₁₀ H ₁₆	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	N/A
kamfen	C ₁₀ H ₁₆	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	✓	✓	✓	nd	nd		17,1 mg/l (szczur,
β-felandren	C ₁₀ H ₁₆	nd	nd	✓	✓	✓	✓	nd	✓	nd	nd	nd	nd		N/A
β-pinen	C ₁₀ H ₁₆	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	✓	nd	✓		
β-myrcen	C ₁₀ H ₁₆	nd	nd	✓	✓	✓	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
3-karen	C ₁₀ H ₁₆	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		49 mg/l (szczur,
D-limonen	C ₁₀ H ₁₆	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		90,86 mg/l (szczur, 4 h)
γ-terpinen	C ₁₀ H ₁₆	nd	nd	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	nd	nd	nd		
L-fenchon	C ₁₀ H ₁₆ O	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	nd	nd	nd	nd	✓		
tujon	C ₁₀ H ₁₆ O	nd	nd	✓	✓	✓	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
kamfora	C ₁₀ H ₁₆ O	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
diepoksyd limonenu	C ₁₀ H ₁₆ O	nd	✓	✓	✓	✓	✓	nd	nd	✓	✓	nd	nd		
eukaliptol	C ₁₀ H ₁₈ O	nd	nd	✓	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		N/A
L-mentol	C ₁₀ H ₂₀ O	nd	nd	✓	nd	nd	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd		N/A
Aldehydy															
4-metylo-3-pentanal	C ₆ H ₁₀ O	nd	nd	nd	nd	✓	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
heksanal	C ₆ H ₁₂ O	✓	nd	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		

Tabela 11. Ciąg dalszy.

benzaldehyd	C ₇ H ₆ O	nd	nd	✓	✓	✓	✓	✓	nd	✓	✓	✓	nd	1-5 mg/l (szczur, 4 h)
heptanal	C ₇ H ₁₄ O	✓	nd	✓	✓	nd	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	>18,4 mg/l (szczur, 4 h)
oktanal	C ₈ H ₁₆ O	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
5,5-dimetyloheksanal	C ₈ H ₁₆ O	✓	nd	✓	✓	nd	nd	✓	nd	✓	✓	✓	✓	
nonanal	C ₉ H ₁₈ O	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
dekanal	C ₁₀ H ₂₀ O	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	N/A
undekanal	C ₁₁ H ₂₂ O	✓	✓	nd	nd	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	N/A
dodekanal	C ₁₂ H ₂₄ O	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	nd	nd	nd	N/A
tetradekanal	C ₁₄ H ₂₈ O	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	nd	✓	✓	✓	✓	N/A
Ketony														
2-butanon	C ₄ H ₈ O	✓	nd	✓	nd	✓	nd	✓	nd	nd	nd	nd	nd	32 mg/l (szczur, h)
2-pentanon	C ₅ H ₁₀ O	nd	nd	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	>25,5 mg/l (szczur, 4 h)
acetofenon	C ₈ H ₈ O	✓	✓	✓	✓	✓	✓	nd	nd	✓	✓	✓	✓	1,2 mg/l (mysz, 2 h)
1-(4-metylo-3-cyklo- heksen-1-yl)etanon	C ₉ H ₁₆ O	nd	nd	✓	✓	✓	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Alkohole														
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	nd	nd	nd	nd	nd	nd	✓	nd	nd	nd	✓	nd	24,0 mg/l (szczur, 4 h)
2-etyloheksanol	C ₈ H ₁₈ O	✓	✓	nd	nd	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	>1,4 mg/l (szczur, 4 h)
Kwasy karboksylowe														
kwas octowy	C ₂ H ₄ O ₂	nd	nd	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	11,4 mg/l (szczur, 4 h)
kwas masłowy	C ₄ H ₈ O ₂	nd	nd	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	>5,1 mg/l (szczur, 4 h)
Estry														
octan butylu	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	✓	✓	✓	✓	nd	nd	nd	nd	nd	nd	✓	nd	>21 mg/l (szczur, 4 h)
Etery														
eter tert butylowo-metylowy	C ₅ H ₁₂ O	✓	✓	nd	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	86 mg/l (szczur, 4 h)

LC₅₀ – stężenie śmiertelne (stężenie danej toksyny w powietrzu, które wywołuje śmierć 50% osobników danej populacji);

N/A – związek toksyczny ale nie zostało wyznaczone LC₅₀



Rysunek 14. Sumaryczna zawartość poszczególnych grup związków w badanych próbkach pobranych w kampanii wiosennej i letniej.

Spośród 71 zidentyfikowanych związków, 21 wykryto we wszystkich punktach. Były to: benzen, toluen, etylobenzen, o,m-ksylen, 1,2,4-trimetylobenzen, n-alkany: n-C₉₋₁₃, n-C₁₄₋₁₆, n-C₁₉, α-pinen, 3-karen, D-limonen, oktanal, nonanal i dekanal. Niektóre z tych związków wykazują charakter toksyczny i/lub są odpowiedzialne za powstawanie nieprzyjemnych zapachów. Do związków toksycznych można zaliczyć:

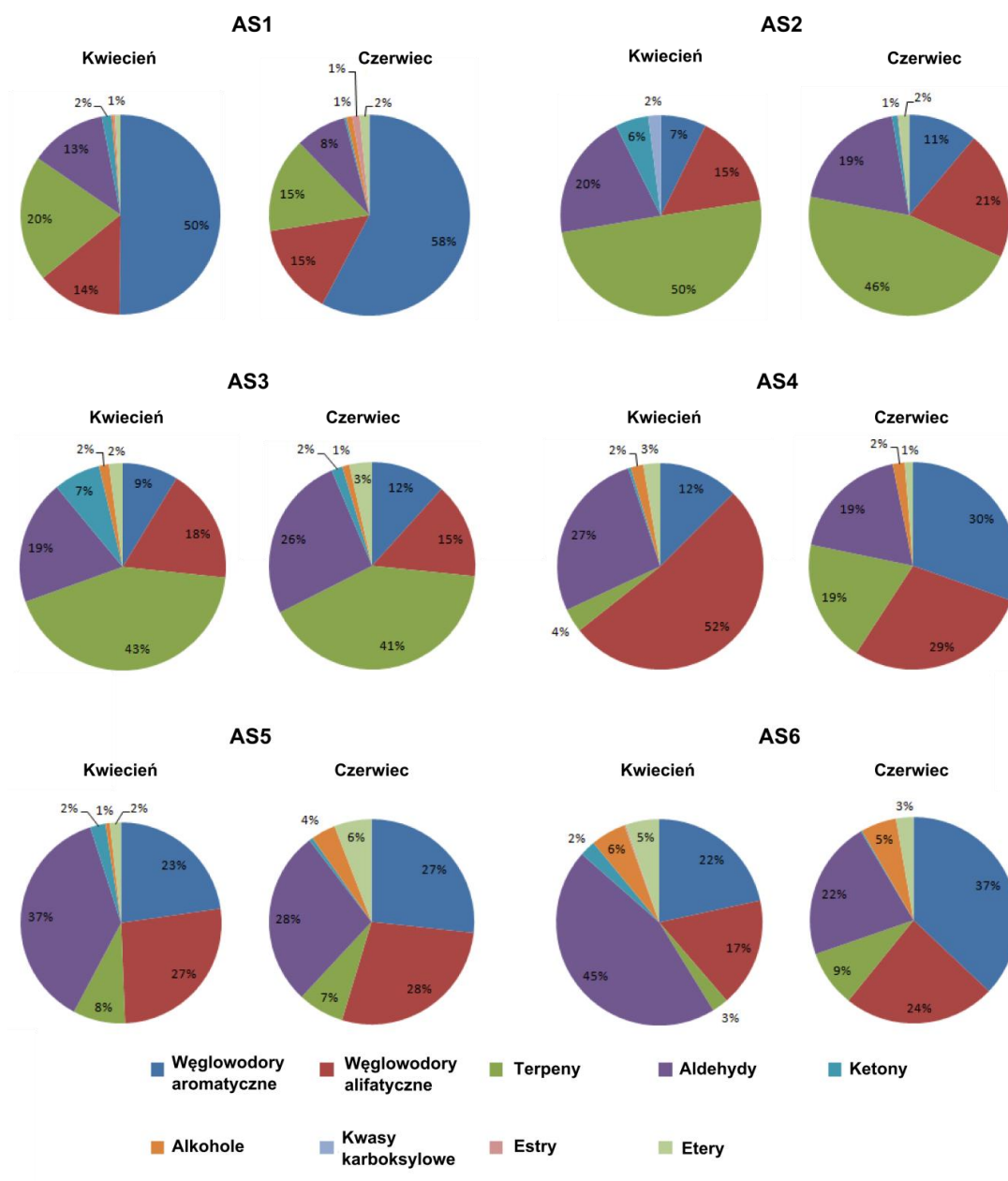
- benzen – posiada właściwości mutagenne i rakotwórcze (dla ukł. krwiotwórczego i chłonnego), działa szkodliwie na układ rozrodczy. Ekspozycja zachodzi głównie przez drogi oddechowe [167]. Dopuszczalne średnioroczne stężenie benzenu w powietrzu wynosi 5µg/m³ [168],
- toluen – jest drażniący dla skóry, oczu i układu oddechowego. Może działać szkodliwie na płodność, dziecko w łonie matki. Najczęściej drogą narażenia jest wdychanie par przez układ oddechowy [169]. Dopuszczalne średnie stężenie toluenu w powietrzu w ciągu roku wynosi 10 µg/m³ [170],
- etylobenzen – wysokie stężenia w powietrzu przez krótki okres czasu mogą powodować podrażnienie oczu i gardła oraz zawroty głowy i senność. Długotrwałe narażenie na etylobenzen może przyczyniać się do powstania raka

[169]. Dopuszczalne średnie stężenie etylobenzenu w powietrzu w ciągu roku wynosi $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [170],

- ksyleny – działają drażniąco na skórę, oczy i układ oddechowy. W dużych stężeniach mogą powodować zaburzenia akcji serca i w konsekwencji śmierć. Nie wykazują działania rakotwórczego i mutagennego. Głównie wchłaniane są przez drogi oddechowe. Próg zapachu wynosi ok. $4739 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [169]. Dopuszczalne średnie stężenie o,m,p-ksylenu w powietrzu w ciągu roku wynosi $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [170],
- n-alkany – działają drażniąco na skórę, oczy i układ oddechowy. W dużych stężeniach mogą powodować śmierć. Dopuszczalne średnie stężenie węglowodorów alifatycznych (do C_{12}) w powietrzu w ciągu roku wynosi $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [170].

Do związków odoroczynnych można zakwalifikować:

- D-limonen - uważany jest za wskaźnik świeżych odpadów i jest jednym z głównych związków odpowiedzialnych za zapach na składowisku [171-174],
- benzaldehyd, heksanal, heptanal, oktanal, acetofenon, 2-butanon, 2-pentanon, kwas octowy i masłowy, octan butylu.



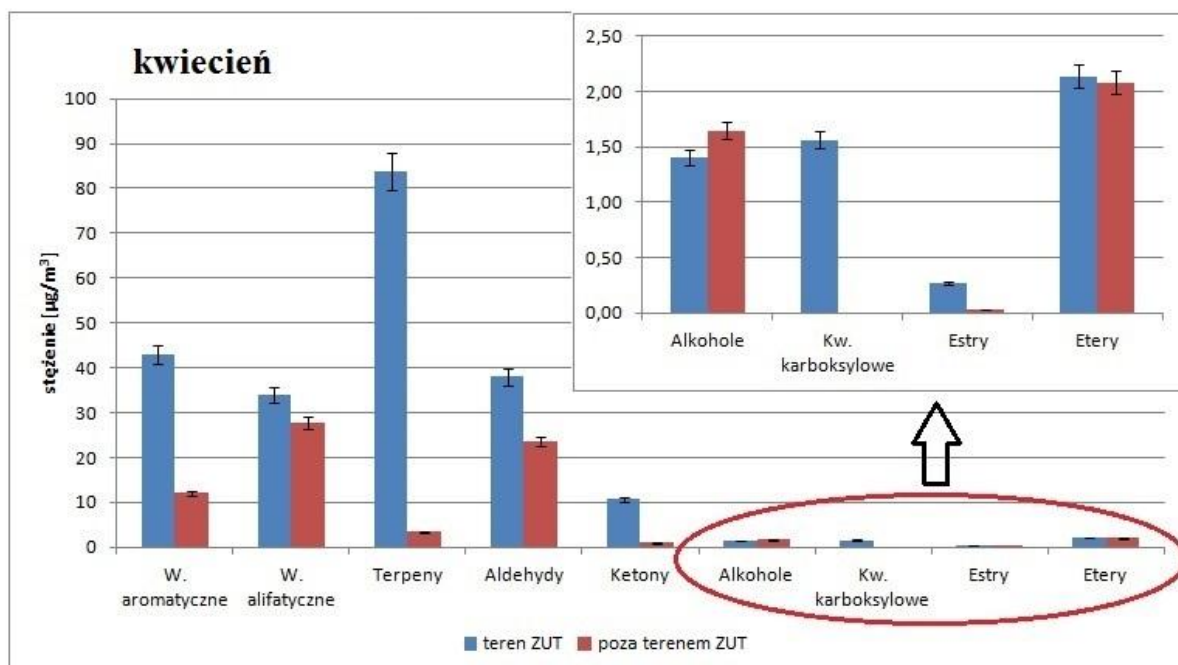
Rysunek 15. Procentowy udział poszczególnych grup związków organicznych zidentyfikowanych w badanych próbkach w dwóch kampaniach.

4.5.1.2. Oszacowanie poziomu stężeń LZO

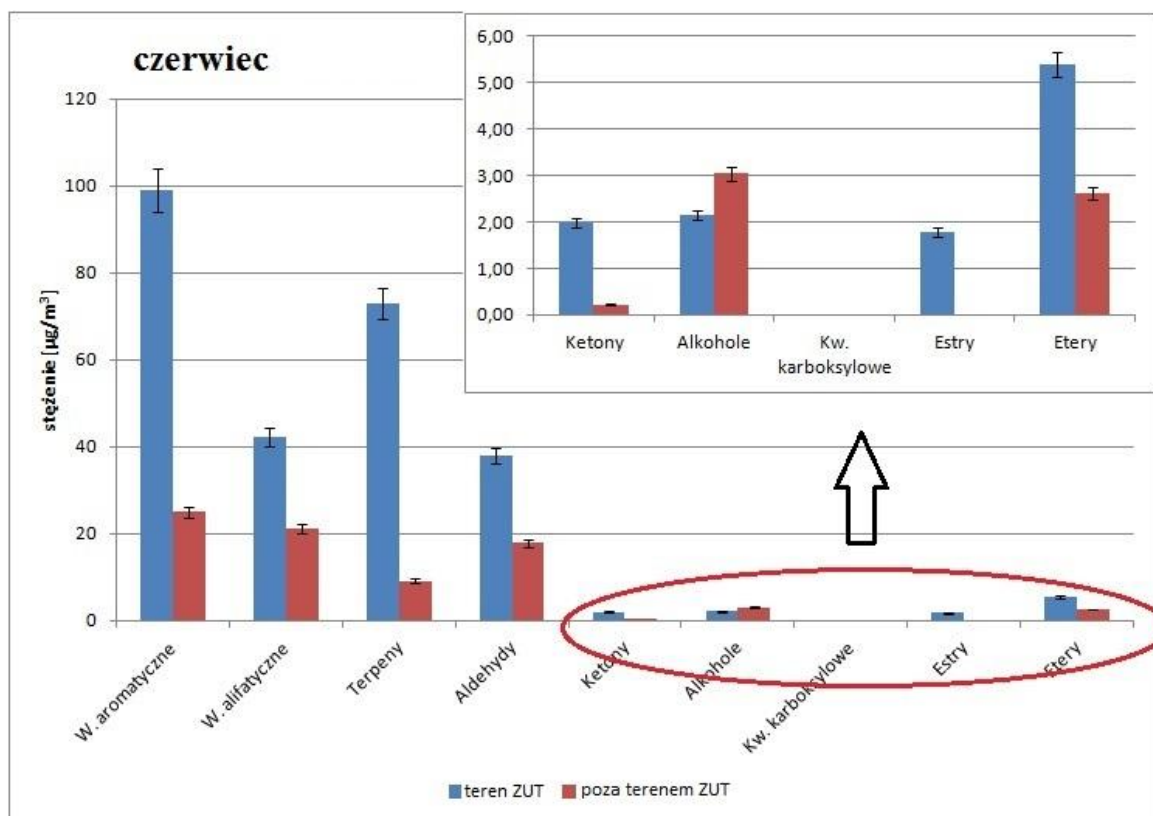
W **Tabeli 12** zestawiono uśrednione wyniki stężeń związków z grupy lotnych związków organicznych (LZO) w próbkach powietrza pobranych z sześciu punktów pomiarowych zlokalizowanych na terenie ZUT i w jego otoczeniu, natomiast w **Załączniku 1** przedstawiono stężenia poszczególnych związków. Analizując dane należy stwierdzić, że największe sumaryczne stężenia związków z grupy LZO odnotowano w czerwcu ($343 \pm 147 \mu\text{g}/\text{m}^3$), a w największych ilościach występowały następujące grupy związków: węglowodory

aromatyczne ($124 \pm 62 \mu\text{g}/\text{m}^3$), terpeny ($82 \pm 39 \mu\text{g}/\text{m}^3$), węglowodory alifatyczne ($64 \pm 22 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i aldehydy ($56 \pm 16 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (**Rysunek 14**). W kwietniu, stężenie sumy związków z grupy LZO było niższe ($287 \pm 76 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Największe stężenia związków odnotowano w następujących grupach: terpeny ($87 \pm 26 \mu\text{g}/\text{m}^3$), aldehydy ($62 \pm 22 \mu\text{g}/\text{m}^3$), węglowodory alifatyczne ($61,7 \pm 8,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i aromatyczne ($55 \pm 13 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Wyższa temperatura otoczenia, większa wilgotność oraz niskie ciśnienie atmosferyczne sprzyjają szybszemu parowaniu związków z kwatery składowania odpadów [81, 175, 176]. W czerwcu temperatura ($14,2^\circ\text{C}$) była prawie dwa razy wyższa niż w kwietniu ($7,5^\circ\text{C}$) oraz panowała większa wilgotność. Panujące w kampanii letniej warunki meteorologiczne mogły przyczynić się do zwiększonej emisji związków z ZUT do powietrza.

Analiza uzyskanych danych pomiarowych dla próbek powietrza wskazuje, że największe stężenia związków z grupy LZO występują w próbkach pobranych z punktów położonych na terenie ZUT. Zależność ta występuje w obu kampaniach pomiarowych i odnosi się do większości zidentyfikowanych grup związków organicznych, z wyjątkiem grupy alkoholi (**Rysunek 16 i 17**). Ich stężenie było większe w próbkach powietrza pobranych poza terenem ZUT ($1,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w kwietniu, $3,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w czerwcu) niż z terenu ZUT ($1,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w kwietniu, $2,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w czerwcu).



Rysunek 16. Stężenie związków z grupy LZO w próbkach powietrza pobranych na terenie ZUT i poza terenem ZUT w kampanii wiosennej (kwietniu).



Rysunek 17. Stężenie związków z grupy LZO w próbkach powietrza pobranych na terenie ZUT i poza terenem ZUT w kampanii letniej (czerwcu).

Na podstawie danych zawartych w **Tabeli 12** można zauważyć, że największe sumaryczne stężenia związków z grupy LZO odnotowano na terenie ZUT w punktach AS1, AS2 i AS3, wynosiły one odpowiednio: $210 \pm 104 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $135 \pm 45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $134 \pm 41 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Porównując uzyskane wyniki z danymi literaturowymi [81, 174, 177] można stwierdzić, że kwatera składowania odpadów oraz kompostownia są źródłem największej emisji związków z grupy LZO. Próbki powietrza pobrane z punktów AS2 i AS3 wykazały podobne stężenie związków organicznych, które wynosiło odpowiednio: $134 \pm 45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $134 \pm 41 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W wymienionych punktach znajdują się kompostownie (AS2 – kompostownia w przyzmacach, AS3-kompostownia w kontenerach), co mogło spowodować emisję podobnych związków do powietrza.

W punkcie AS1 zaobserwowano względnie wysokie stężenia węglowodorów aromatycznych, a przede wszystkim związków z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i orto, meta, para -ksylen). Średnie stężenie BTEX w kwietniu wynosiło $15,24 \pm 2,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a w czerwcu $64 \pm 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W próbce tej w kwietniu odnotowano wysokie stężenia propylobenzenu ($7,23 \pm 0,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i m-ksylenu ($6,5 \pm 1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), a w czerwcu m-ksylenu ($28 \pm 13 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i p-ksylenu ($15 \pm 12 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Obecność związków z grupy LZO w powietrzu zależy m.in. od rodzaju składowanych odpadów, warunków klimatycznych, topografii terenu,

rodzaju pojazdów obsługujących składowisko (np. wiek auta, rodzaj paliwa) oraz uprzemysłowienia terenu.

Związki z grupy BTEX są uznawane za wskaźniki stopnia narażenia człowieka na działanie związków z grupy LZO. Badanie tej grupy związków jest istotne w ocenie zagrożenia zdrowia człowieka oddychającego zanieczyszczonym powietrzem [178].

Wysokie stężenia węglowodorów alifatycznych odnotowano w punktach AS1 (w czerwcu) $21,9 \pm 11,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i AS4 (w kwietniu) $20,4 \pm 1,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Największe stężenia miały związki, w punkcie AS1: dekan ($5,2 \pm 3,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), undekan ($3,32 \pm 2,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i nonan ($2,6 \pm 2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), a w punkcie AS4: tridekan ($3,15 \pm 0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$), tetradekan ($3,51 \pm 0,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i pentadekan ($3,19 \pm 0,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Węglowodory alifatyczne o krótkich łańcuchach ($\text{C}_2\text{-C}_{10}$) są uwalniane z odpadów w warunkach tlenowych. Natomiast wraz z ubytkiem tlenu wzrasta emisja alkanów o wyższej masie cząsteczkowej [176, 179, 180]. Dodatkowo, alkany o długich łańcuchach mogą przyczyniać się do powstawania wtórnych aerozoli organicznych (ang. Secondary Organic Aerosols, SOA) i pyłu zawieszonego (np. $\text{PM}_{2,5}$) w obszarach miejskich [181]. Wysokie stężenie węglowodorów alifatycznych w punkcie AS4 może być spowodowane charakterystyką terenu. W okolicy tego punktu znajdują się liczne sklepy przemysłowo-usługowe, oferujące m.in. farby, lakiery, materiały budowlane, ogrodnicze, środki ochrony roślin, które mogą przyczyniać się do większej emisji węglowodorów. Uwzględnić należy również emisje pochodzące z samochodów, które dostarczają m.in. towar do sklepów.

Terpeny są jedną z największych grup związków występujących w próbkach AS1, AS2 i AS3. Średnie stężenie mieściło się w zakresie 12,5 - 38,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. W próbkach AS4, AS5 i AS6 stężenie związków z grupy terpenów było niższe i zawierało się w granicach 0,34 - 4,74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Źródłem terpenów są przede wszystkim produkty gospodarstwa domowego, przemysł perfumeryjny i kosmetyczny oraz odpady biodegradowalne. Obecność terpenów w powietrzu pobranym z punktu AS1 może pochodzić z odpadów z gospodarstw domowych (np. odświeżacze powietrza, środki czyszczące i dezynfekujące) oraz odpadów kosmetycznych. Terpeny uważane są za jedne z głównych związków powodujących nieprzyjemne zapachy na składowisku. D-limonen, α -pinen i 3-karen zostały zidentyfikowane we wszystkich próbkach powietrza. W punktach zlokalizowanych na terenie ZUT, D-limonen miał największe stężenie ze wszystkich związków z grupy terpenów. Najwyższe stężenie zaobserwowano w kwietniu i czerwcu w punkcie AS2, wynosiło ono odpowiednio: $23,0 \pm 4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $17,8 \pm 9,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Podobny rezultat zaobserwowano na składowisku odpadów w Pekinie (Chiny) [176]. Średnie stężenie D-limonenu w okresie wiosenno-letnim było

w granicach, w ciągu dnia 56 - 87,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a w nocy 31,5 - 218 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. α -Pinen jest stosowany m.in. w środkach ochrony roślin i jego znaczne ilości mogą być emitowane z odpadów zielonych, co tłumaczy wysokie stężenie ($4,7 \pm 2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) tego związku w punkcie AS3 podczas kampanii letniej. Na obszarze tym kompostowane są odpady pochodzące z pielęgnacji terenów zieleni miejskiej (np. trawa, rozdrobnione gałęzie z drzew i krzewów).

Jedną z liczniejszych grup związków występujących we wszystkich próbkach powietrza były aldehydy. Ich średnie stężenie zawierało się w granicach 4,6 - 14,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Największe stężenia odnotowano dla nonanal i dekanalu. Stanowiły one odpowiednio 36,5 i 20,9 % wszystkich aldehydów. Wysokie stężenia związków z grupy aldehydów odnotowano również na składowisku odpadów komunalnych w Izmirze (Turcja). Stanowiły one 20-37% wszystkich związków z grupy LZO [182]. Natomiast wysokie stężenia nonanal i dekanalu (stanowiły odpowiednio 48,9% i 40,9% wszystkich aldehydów) zaobserwowano na zamkniętym składowisku w Cerdanyola del Vells (Hiszpania) [183]. Aldehydy należą do jednych z najczęściej identyfikowanych grup związków na składowiskach odpadów komunalnych. Powstają podczas utleniania węglowodorów, kiedy to w masie odpadowej panują warunki tlenowe.

Zawartość związków należących następujących grup: ketony, alkohole i kwasy karboksylowe była znacznie mniejsza w porównaniu do pozostałych zidentyfikowanych grup związków LZO. Ketony były głównie reprezentowane przez acetofenon i 2-butanon. Związki te mogą pochodzić z procesów biologicznych zachodzących w odpadach, jak i mogą być emitowane z opakowań tworzyw sztucznych [184]. W punktach AS2 i AS3 zaobserwowano podobne zawartości związków z grupy ketonów. W przypadku obu punktów największe stężenia odnotowano w kwietniu, które wynosiły odpowiednio: $4,13 \pm 0,90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $5,6 \pm 3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Prawdopodobnie podczas tej kampanii odpady znajdowały się w początkowej fazie kompostowania, w tzw. fazie mezofilnej. Wówczas następuje bardzo szybki wzrost mikroorganizmów, które rozkładają substancje organiczne m.in. do ketonów i aldehydów [149]. Natomiast w próbkach powietrza pobranych poza terenem składowiska (AS4, AS5 i AS6) zawartość ketonów wynosiła od 0,056 do 0,463 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Alkohole zidentyfikowano w próbkach powietrza pobranych z 5 punktów. Były to punkty AS1, AS3, AS4, AS5 i AS6. Grupa ta była głównie reprezentowana przez 2-etyloheksanol. Jego stężenie było największe w punkcie AS6 (w czerwcu) i wynosiło $1,58 \pm 0,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a najmniejsze w punkcie AS5 (w kwietniu) $0,13 \pm 0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$. 2-etyloheksanol jest zaliczany do związków odoroczynnych, a jego obecność w powietrzu może pochodzić ze

źródeł naturalnych (emisja z owoców, np. śliwek, moreli, jabłek) i antropogenicznych (m.in. produkcja plastyfikatorów, tworzyw sztucznych, środków powierzchniowo-czynnych, spalanie tworzyw sztucznych PCV) [185].

Kwasy karboksylowe, a dokładnie lotne kwasy tłuszczowe (LKT) zidentyfikowano tylko w jednym punkcie. Było to w próbce powietrza pobranej z punktu AS2 podczas kampanii wiosennej. Zidentyfikowano kwas octowy ($0,89 \pm 0,27 \mu\text{g m}^{-3}$) i kwas masłowy ($0,67 \pm 0,16 \mu\text{g m}^{-3}$). LKT zawierają od 2 do 8 atomów węgla w cząsteczce, a ich duże ilości powstają głównie w pierwszym etapie mikrobiologicznej degradacji materii organicznej [186].

W badanych próbkach powietrza wykryto również estry i etery ale ich zawartość była na niskim poziomie stężeń. Octan butylu zidentyfikowano jedynie w próbkach powietrza pobranych z punktów AS1, AS2 i AS6. Średnie stężenie mieściło się w zakresie $0,029 - 1,7 \mu\text{g/m}^3$. Niskie poziomy stężenie octanu butylu zaobserwowano także na innych składowiskach odpadów komunalnych. W próbkach powietrza pobranych na terenie składowiska w Turcji, średnie stężenie octanu butylu wynosiło w maju $2,70 \mu\text{g/m}^3$, a we wrześniu $0,21 \mu\text{g/m}^3$ [182]. Natomiast na składowisku w Hiszpanii, zanotowano następujące wartości analitu: $0,1 \mu\text{g/m}^3$ przy przyzmach kompostu, $0,2 \mu\text{g/m}^3$ w magazynie kompostu, $1,2 \mu\text{g/m}^3$ przy składowaniu frakcji organicznej z odpadów kuchennych, $1,2 \mu\text{g/m}^3$ w punkcie słonecznego suszenia roślin oraz $73,5 \mu\text{g/m}^3$ przy spalarni odpadów [187].

Przedstawicielem związków z grupy eterów był eter tert-butyloowo metylowy (MTBE). Stężenie MTBE w powietrzu pobranym na terenie składowiska (od $0,52 \pm 0,05 \mu\text{g/m}^3$ do $2,4 \pm 1,8 \mu\text{g/m}^3$) było większe niż w próbkach powietrza pobranych z poza terenu ZUT (od $0,32 \pm 0,01 \mu\text{g/m}^3$ do $1,52 \pm 0,90 \mu\text{g/m}^3$). Porównując uzyskane wyniki z danymi literaturowymi dotyczącymi zawartości MTBE w powietrzu na terenach mieszkalnych można stwierdzić, że wartości uzyskane w ramach realizacji pracy doktorskiej są porównywalne lub niższe do wyników uzyskanych przez inne zespoły badawcze. Średnie stężenie MTBE w powietrzu w mieście Nanning (Chiny) wynosiło $0,18 - 6,73 \mu\text{g/m}^3$ [188], w San Fransisco (USA) $3,5 \mu\text{g/m}^3$, Kalifornii (USA) $7 \mu\text{g/m}^3$, a w Los Angeles (USA) $14 \mu\text{g/m}^3$ [189].

MTBE jest powszechnie stosowany jako dodatek do benzyny bezołowiowej zwiększający liczbę oktanową oraz zmniejszający emisję tlenku węgla i innych szkodliwych spalin z pojazdów silnikowych [190]. To może tłumaczyć obecność tego związku w prawie wszystkich badanych próbkach powietrza. Zróżnicowane zawartości MTBE w próbkach powietrza mogą wynikać z panujących warunków meteorologicznych (prędkości wiatru, jego

kierunku, temperatury powietrza), rodzaju stosowanej benzyny oraz emisji spalin samochodowych [191].

Eter tert-butyloowo metylowy jest podejrzewany o działanie rakotwórcze dla ludzi [192], dlatego od 2003 roku stosowanie tego związku w Stanach Zjednoczonych jest zabronione [193]. Na podstawie badań dostępnych w literaturze dotyczących oceny stopnia narażenia człowieka przez inhalację powietrza zanieczyszczonego MTBE, można stwierdzić, że ryzyko takie jest znikome. Wyjątek stanowią pracownicy stacji benzynowej, gdzie zaobserwowano nieznaczne przekroczenie dopuszczalnych stężeń [188].

Tabela 12. Średnie stężenie związków z grupy LZO [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] w próbkach powietrza pobranych podczas dwóch kampanii.

Grupa związków	Punkty pobierania próbek					
	AS1	AS2	AS3	AS4	AS5	AS6
<i>Węglowodory aromatyczne [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]</i>						
Kwiecień	30.7 ± 4.1	5.7 ± 1.7	6.6 ± 1.9	4.9 ± 1.2	4.3 ± 1.9	2.9 ± 2.0
Czerwiec	86 ± 54	6.5 ± 2.3	6.6 ± 1.7	7.6 ± 1.7	6.88 ± 0.61	10.5 ± 1.7
<i>Węglowodory alifatyczne [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]</i>						
Kwiecień	8.5 ± 1.4	11.8 ± 1.8	13.7 ± 0.9	20.4 ± 1.9	4.99 ± 0.92	2.3 ± 1.2
Czerwiec	22 ± 11	11.9 ± 6.5	8.4 ± 1.5	7.2 ± 1.0	7.20 ± 0.74	6.8 ± 1.1
<i>Terpeny [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]</i>						
Kwiecień	12.5 ± 3.3	38.4 ± 6.3	33 ± 16	1.46 ± 0.30	1.58 ± 0.21	0.34 ± 0.28
Czerwiec	23 ± 17	27 ± 14	23.0 ± 7.0	4.74 ± 0.84	1.87 ± 0.13	2.51 ± 0.34
<i>Aldehydy [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]</i>						
Kwiecień	7.6 ± 2.6	15.7 ± 6.6	14.8 ± 2.0	10.6 ± 5.4	7.0 ± 2.4	6.0 ± 2.5
Czerwiec	12.2 ± 5.5	11.1 ± 4.4	14.6 ± 3.7	4.6 ± 1.1	7.12 ± 0.30	6.17 ± 0.50
<i>Ketony [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]</i>						
Kwiecień	0.94 ± 0.27	4.13 ± 0.90	5.6 ± 3.1	0.159 ± 0.035	0.463 ± 0.027	0.33 ± 0.11
Czerwiec	0.47 ± 0.36	0.533 ± 0.059	0.98 ± 0.32	nd	0.150 ± 0.036	0.056 ± 0.012
<i>Alkohole [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]</i>						
Kwiecień	0.216 ± 0.052	nd	1.18 ± 0.11	0.79 ± 0.21	0.134 ± 0.017	0.73 ± 0.28
Czerwiec	1.5 ± 1.2	nd	0.64 ± 0.14	0.46 ± 0.13	1.00 ± 0.15	1.58 ± 0.27
<i>Kwasy [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]</i>						
Kwiecień	nd.	nd	1.56 ± 0.43	nd	nd	nd
Czerwiec	nd	nd	n.d.	nd	nd	nd
<i>Estry [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]</i>						
Kwiecień	0.16 ± 0.13	0.11 ± 0.15	nd	nd	nd	0.029 ± 0.041
Czerwiec	1.7 ± 1.6	0.08 ± 0.12	nd	nd	nd	nd
<i>Etery [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]</i>						
Kwiecień	0.518 ± 0.047	nd	1.62 ± 0.91	1.05 ± 0.13	0.335 ± 0.053	0.70 ± 0.19
Czerwiec	2.4 ± 1.8	1.002 ± 0.072	2.0 ± 1.0	0.320 ± 0.014	1.52 ± 0.90	0.78 ± 0.19

Tabela 12. Ciąg dalszy.

	<i>Suma LZO [µg/m³]</i>					
Kwiecień	61 ± 12	76 ± 17	78 ± 25	39.4 ± 9.2	18.8 ± 5.6	13.3 ± 6.6
Czerwiec	149 ± 92	58 ± 27	56 ± 15	24.9 ± 4.8	25.7 ± 2.8	28.4 ± 4.1

AS1 – kwatera składowania;
 AS2 – plac dojrzewania kompostu;
 AS3 – kompostownia kontenerowa odpadów zielonych,
 AS4 – strefa produkcyjno-usługowa,
 AS5 – obszar w pobliżu drogi ekspresowej;
 AS6 – obszar zabudowań mieszkalnych;
 nd – nie wykryto

4.5.1.3. Analiza wskaźników zanieczyszczeń powietrza

Do identyfikacji możliwych źródeł zanieczyszczeń w powietrzu stosuje się różne wskaźniki. Jednym z takich wskaźników jest parametr określany jako stosunek benzenu : toluenu : etylobenzenu : ksylenów (B:T:E:X). Przykładowo współczynnik B:T:E:X wynosi 3:5:1:2 dla składowiska odpadów komunalnych w Guangzhou (Chiny) [194], 0,2:3,6:1,0:2,4 dla składowiska odpadów komunalnych w Pekinie (Chiny) [195], 0,6:5,3:1,0:1,4 dla zamkniętego składowiska w Turcji [154], 7,0:44,0:1,0:23,0 dla aktywnie biologicznego składowiska w USA [196], 2:4:1:2,6 i 1:14,9:1:1,3 dla terenów przemysłowych [194, 197], 2,6:11,3:1:1,2 dla obszarów zabudowy mieszkaniowej [197] oraz 2,82:3,85:1:4,49 dla aglomeracji miejskich [198]. W **Tabeli 13** przedstawiono wartości współczynników B:T:E:X uzyskanych w badaniach przeprowadzonych w ramach realizacji rozprawy doktorskiej. Otrzymane wyniki różniły się między sobą oraz między danymi literaturowymi. Potwierdza to tezę, że każdy obszar, czy to jest obszar zabudowy mieszkaniowej, przemysłowy czy składowisko, posiada charakterystyczną dla siebie emisję związków [154].

Największe rozbieżności uzyskano dla próbek powietrza pobranych z punktów znajdujących się poza terenem ZUT. W punktach AS4, AS5 i AS6 stosunek wartości stężeń B:T:E:X był większy niż w punktach AS1, AS2 i AS3. Na tej podstawie można stwierdzić, że ZUT nie jest głównym źródłem emisji związków BTEX w powietrzu pobranym z terenów zlokalizowanych w pobliżu badanego zakładu utylizacyjnego. Źródłem emisji tych związków może być również ruch pojazdów silnikowych oraz okoliczny przemysł. Świadczy o tym wysoka wartość stosunku T:E (7,7) w punkcie AS6.

W punktach AS4, AS5 i AS6 zaobserwowano większe wartości stosunku B:T:E:X w kampanii letniej niż wiosennej. Może to być spowodowane warunkami meteorologicznymi (wyższa temperatura powietrza, kierunek wiatru).

Tabela 13. Średnie wartości stosunku B:T:E:X i B:T w próbkach pobranego powietrza.

Punkty pobierania próbek powietrza	Stosunek B:T:E:X		Stosunek B:T	
	Kwiecień	Czerwiec	Kwiecień	Czerwiec
AS1	0,4 : 1,6 : 1 : 4,5	0,1 : 0,8 : 1 : 3,7	0,26	0,14
AS2	1,1 : 2,4 : 1 : 2,3	1,2 : 1,8 : 1 : 2,7	0,48	0,69
AS3	1,9 : 2,8 : 1 : 3,5	1,4 : 2,6 : 1 : 3,3	0,68	0,52
AS4	0,7 : 2,4 : 1 : 3,1	2,1 : 4,4 : 1 : 4,6	0,29	0,48
AS5	1,5 : 2,4 : 1 : 3,9	2,3 : 3,7 : 1 : 4,5	0,61	0,60
AS6	1,4 : 3,8 : 1 : 4,3	2 : 7,7 : 1 : 4,8	0,37	0,26

Innym parametrem umożliwiającym określenie źródła emisji BTEX do powietrza jest współczynnik B:T (stosunek benzenu do toluenu). Często stosowany jest on jako identyfikator emisji zanieczyszczeń drogowych [182]. Typowa wartość stosunku B:T dla emisji spalin drogowych wynosi 0,5 [199]. Natomiast współczynnik B:T wyznaczony dla próbek powietrza pobranych na terenie ZUT i w jego pobliżu wynosił od 0,14 do 0,69 i był wyższy w porównaniu do innych składowisk [182]. Podobne rezultaty uzyskano jedynie na składowisku w Pekinie (Chiny) (0,24-0,76) [176]. Stosunkowo niski współczynnik B:T zaobserwowano w punktach AS1 (0,26 i 0,14), AS4 (0,29) i AS6 (0,26). Natomiast w punktach AS2 (0,48 i 0,69), AS3 (0,68 i 0,52) i AS5 (0,61 i 0,60) stosunek ten miał wartość największą. Wysoka wartość współczynnika B:T może wynikać z położenia punktów pomiarowych. Punkty AS2 i AS3 znajdują się w pobliżu drogi ekspresowej oraz obszaru przemysłowego. Dodatkowo w trakcie pobierania próbek powietrza pracowały urządzenia służące do napowietrzania i przerzucania pryzm. To mogło przyczynić się do powstania wysokiego stosunku B:T. Natomiast w punkcie AS5 spodziewano się, że wartość współczynnika B:T $\approx 0,5$, ponieważ zlokalizowany był on bezpośrednio przy drodze szybkiego ruchu.

Na podstawie danych zawartych w **Tabeli 13** można zauważyć, że stosunek B:T w punktach AS2 i AS3 jest podobny. Stężenie toluenu w tych punktach również jest zbliżone i mieści się w zakresie $0,91 - 1,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Toluenu może powstawać w środowisku również w sposób naturalny w wyniku beztlenowego procesu rozpadu materii organicznej. Zjawisko to zostało zaobserwowane m.in. podczas obróbki osadów ściekowych powstających przy procesie oczyszczania ścieków. W trakcie trwania I fazy fermentacji - fazy kwaśnej, odnotowano zwiększoną zawartość toluenu, natomiast w fazie metanowej przeważały procesy biodegradacji toluenu [200]. Toluenu zidentyfikowany w badanych próbkach powietrza, mógł

pochodzić z procesów zagniwania, do których doszło podczas kompostowania. Jest to zjawisko niekorzystne i uciążliwe, ponieważ sprzyja emisji związków odoroczących.

4.5.1.4. Dyskusja źródeł pochodzenia zanieczyszczeń

Lotne związki organiczne mogą być emitowane do powietrza ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych. Do źródeł naturalnych można zaliczyć:

- pożary lasów,
- wybuchy wulkanów,
- procesy wegetacyjne niektórych roślin.

Natomiast wśród źródeł antropogenicznych można wymienić:

- procesy produkcji farb, lakierów, barwników, rozpuszczalników, odświeżaczy powietrza, produktów do pielęgnacji ciała,
- przemysł tworzyw sztucznych,
- transport drogowy,
- procesy spalania,
- wydobycie i dystrybucja paliw kopalnych.

W celu próby określenia źródeł pochodzenia zanieczyszczeń w próbkach powietrza pobranych na terenie i wokół ZUT w kampanii wiosennej i letniej wykorzystano korelację Pearsona ($p < 0,001$). Obliczone wartości liczbowe współczynników korelacji Pearsona (r) pomiędzy sumarycznymi stężeniami poszczególnych grup związków przedstawiono w **Tabeli 14**.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy stężeniami poszczególnych grup związków w kampanii wiosennej były w zakresie 0,876 – 0,961, a w kampanii letniej 0,794 – 0,997, co świadczy o silnej, dodatniej korelacji. Może to oznaczać, że emisja tych grup związków pochodzi z tego samego źródła.

Tabela 14. Wartości liczbowe współczynników korelacji Pearsona (r) pomiędzy sumarycznymi stężeniami grup związków organicznych w powietrzu pobranym w sześciu punktach pomiarowych podczas kampanii wiosennej i letniej.

Kampania wiosenna									
	WW	WA	Ter	Ald	Ket	Alk	Kw.K	Es	Et
WW	1								
WA	-0,053	1							
Ter	0,038	0,272	1						
Ald	-0,209	0,615	0,897	1					
Ket	-0,109	0,265	0,940	0,876	1				
Alk	-0,285	0,335	-0,033	0,154	0,249	1			
Kw.K	-0,162	0,112	0,691	0,636	0,463	-0,539	1		
Es	0,961	-0,242	-0,131	-0,411	-0,273	-0,275	-0,240	1	
Et	-0,115	0,422	0,008	0,186	0,288	0,960	-0,606	-0,163	1
Kampania letnia									
	WW	WA	Ter	Ald	Ket	Alk	Kw.K	Es	Et
WW	1								
WA	0,937	1							
Ter	0,359	0,622	1						
Ald	0,340	0,515	0,885	1					
Ket	0,110	0,293	0,833	0,965	1				
Alk	0,518	0,237	-0,395	-0,145	-0,293	1			
Kw.K	bd	bd	bd	bd	bd	bd	1		
Es	0,997	0,960	0,415	0,378	0,148	0,456	bd	1	
Et	0,640	0,650	0,538	0,794	0,666	0,333	bd	0,653	1

WW – węglowodory aromatyczne

WA – węglowodory alifatyczne

Ter – terpeny

Ald – aldehydy

Ket – ketony

Alk – alkohole

Kw.K – kwasy karboksylowe

Es – estry

Et – etery

bd – brak możliwości obliczenia współczynnika korelacji Pearsona (r)

W obu kampaniach zaobserwowano zależności między następującymi grupami związków: węglowodorami aromatycznymi i estrami oraz aldehydami, terpenami i ketonami. Podobną zależność między węglowodorami aromatycznymi a estrami zaobserwowano na składowisku odpadów w Barcelonie (Hiszpania) (Pearson $r = 0,977$, $p < 0,001$) [177]. Z kolei na składowisku w Turcji, odnotowano silną, dodatnią korelację pomiędzy aldehydami i ketonami (Pearson $r = 0,91$, $p < 0,05$) [182]. W kampanii wiosennej zaobserwowano również zależność między eterami i alkoholami (Pearson $r = 0,960$, $p < 0,001$). Źródłem emisji obu

grup związków są m.in. rozpuszczalniki i substancje smakowe dodawane do żywności. Prawdopodobnie z tych źródeł emitowane były powyższe związki, co dało silną, dodatnią korelację. Z kolei w kampanii letniej zaobserwowano silne, dodatnie korelacje między węglowodorami aromatycznymi i alifatycznymi (Pearson, $r = 0,937$, $p < 0,001$), estrami i węglowodorami alifatycznymi (Pearson, $r = 0,960$, $p < 0,001$). Natomiast w kampanii wiosennej pomiędzy tymi samymi grupami związków odnotowano słabą i ujemną korelację, która wynosiła odpowiednio $r = -0,053$ i $r = -0,242$ ($p < 0,001$). Rozbieżności te mogą sugerować, że teren ZUT nie był jedynym źródłem emisji tych analitów. Mogły one pochodzić z ruchu pojazdów silnikowych oraz z obszarów mieszkalnych, handlowych i przemysłowych. Warunki meteorologiczne, w tym róża wiatrów również mogły wpłynąć na uzyskane wartości liczbowe współczynnika korelacji Pearsona.

Korelację Pearsona ($p < 0,001$) wykorzystano również do próby określenia wpływu Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o. w Gdańsku-Szadółkach na tereny sąsiednie. Obliczone wartości liczbowe współczynników korelacji Pearsona (r) pomiędzy sumarycznymi stężeniami poszczególnych grup związków przedstawiono w **Tabeli 15**.

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy punktami AS1-AS6 w obu kampaniach pomiarowych były w zakresie 0,785 – 0,991 i świadczy to o silnej, dodatniej korelacji.

Zarówno w kampanii wiosennej i letniej zaobserwowano silną, dodatnią korelację między punktami AS2 i AS3, która wynosiła odpowiednio $r = 0,991$ i $r = 0,973$ ($p < 0,001$). Jak już wcześniej wspomniano, w punktach tych kompostowane są odpady biodegradowalne, i w efekcie do powietrza uwalniana jest podobna gama związków. Poza tym punkty te znajdują się na tej samej linii wiatrów. Silną, dodatnią korelację występującą w obu kampaniach odnotowano także między punktami AS4 i AS5 oraz AS5 i AS6. Prawdopodobnie zależności, które występują pomiędzy tymi punktami są wynikiem emisji spalin z samochodów. Punkt AS5 położony jest w bezpośrednim sąsiedztwie szlaku komunikacyjnego, punkt AS4 znajduje się na terenie przemysłowo-usługowym, a punkt AS6 to teren osiedla mieszkaniowego z lokalną infrastrukturą drogową. Czynniki te oraz ukształtowanie terenu prawdopodobnie przyczyniły się do wystąpienia korelacji pomiędzy tymi punktami.

W kampanii letniej zaobserwowano wpływ ZUT na jakość powietrza znajdujących się w pobliżu osiedli mieszkaniowych. Pomędzy punktami AS1 i AS6 stwierdzono wartość liczbową współczynnika korelacji Pearsona $r = 0,862$ ($p < 0,001$). Podczas pobierania próbek powietrza w czerwcu zaobserwowano inną różę wiatrów niż w miesiącu kwietniu. W czerwcu

dominowały wiatry północno-zachodnie, południowo-zachodnie i południowo-wschodnie. Natomiast w kwietniu występował wiatr jedynie południowo-zachodni. Kierunek wiatru mógł przyczynić się do transportu analitów z punktu AS1 do AS6 (Pearson $r = 0,862$, $p < 0,001$), z AS1 do AS4 (Pearson $r = 0,785$, $p < 0,001$), z AS4 do AS6 (Pearson $r = 0,929$, $p < 0,001$), co przyczyniło się do wystąpienia silnych korelacji między tymi punktami.

Tabela 15. Wartości liczbowe współczynników korelacji Pearsona (r) pomiędzy sześcioma punktami, z których pobierano próbki powietrza podczas kampanii wiosennej i letniej.

kampania wiosenna						
	AS1	AS2	AS3	AS4	AS5	AS6
AS1	1					
AS2	0,349	1				
AS3	0,383	0,991	1			
AS4	0,282	0,220	0,317	1		
AS5	0,561	0,356	0,429	0,805	1	
AS6	0,427	0,190	0,248	0,620	0,934	1
kampania letnia						
	AS1	AS2	AS3	AS4	AS5	AS6
AS1	1					
AS2	0,304	1				
AS3	0,299	0,973	1			
AS4	0,785	0,654	0,638	1		
AS5	0,644	0,412	0,466	0,901	1	
AS6	0,862	0,377	0,411	0,929	0,937	1

Na podstawie uzyskanych wyników można wysunąć następujące wnioski:

1. w czerwcu odnotowano większe stężenia związków z grupy LZO niż w kwietniu, co było prawdopodobnie związane porą roku (wyższa temperatura);
2. skład i ilość zidentyfikowanych związków z grupy LZO w próbkach powietrza zależy w znacznym stopniu od miejsca pobrania, procesów zachodzących w danym miejscu oraz warunków meteorologicznych;
3. wraz z odległością od ZUT ilość oznaczonych związków oraz ich stężenia maleją;
4. ZUT oddziałuje na jakość powietrza nad obszarami znajdującymi się w pobliżu, w tym na położone w pobliżu osiedla mieszkaniowe (sprzyjająca róża wiatrów podczas kampanii letniej);
5. najbardziej dominującymi grupami związków zidentyfikowanych w próbkach powietrza były węglowodory aromatyczne, alifatyczne, terpeny i aldehydy;

6. próbki powietrza pobrane z punktów AS2 i AS3 charakteryzowały się zbliżonym składem związków z grupy LZO. W obu punktach prowadzone są procesy kompostowania odpadów;
7. silna i dodatnia korelacja między następującymi grupami związków: węglowodorami aromatycznymi i estrami oraz aldehydami, terpenami i ketonami, może świadczyć, że emisja tych związków pochodzi z tego samego źródła.

4.5.2. Jakość wód powierzchniowych

Składowiska odpadów komunalnych mogą stanowić potencjalne źródło zagrożenia dla jakości wód powierzchniowych. Głównym zagrożeniem są intensywne opady atmosferyczne, które przepływają przez warstwę odpadów wymywając z niej szereg związków i substancji chemicznych. Monitoring wód powierzchniowych położonych w pobliżu składowisk umożliwia rozpoznanie i obserwację przemieszczania się zanieczyszczeń. W efekcie możliwe jest ustalenie przyczyn pojawienia się zanieczyszczeń oraz podjęcie działań naprawczych i zapobiegawczych.

W oparciu o wskaźniki fizyko-chemiczne i ekotoksykologiczne podjęto próbę oceny wpływu Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o. w Gdańsku-Szadółkach na jakość wód powierzchniowych. Próbki pobierano z dwóch punktów pomiarowych zlokalizowanych przed ZUT (WP1) i za ZUT (WP2). Przeprowadzono 13 tur pomiarowych, począwszy od 04.2011 r. do 04.2014 r.

4.5.2.1. Ocena parametrów toksykologicznych

W celu określenia stopnia toksyczności próbek wód zastosowano system klasyfikacji oparty o intensywność efektu toksycznego wyrażonego w procentach i występującego u badanych organizmów wskaźnikowych: *Vibrio fischeri*, *Thamnocephalus platyurus* i *Sorghum saccharatum*. Charakterystykę tego systemu przedstawiono w **Tabeli 16**. Do oszacowania parametrów toksykologicznych próbek wód powierzchniowych zastosowano procedury przedstawione w rozdziale 4.2.3.

Tabela 16. System klasyfikacji toksyczności próbek wód w oparciu o intensywność efektu toksycznego występującego u organizmów wskaźnikowych.

Klasa toksyczności	Intensywność efektu toksycznego [%]	Charakterystyka
I	< 0	Efekt stymulujący
II	0 - 25	Niski poziom toksyczności
III	26 - 50	Toksyczność ostra
IV	51 – 75	Wysoki poziom toksyczności ostrej
V	> 76	Bardzo wysoki poziom toksyczności ostrej

Uzyskane wyniki badań toksyczności próbek wód powierzchniowych wobec wybranych organizmów testowych przedstawiono w **Tabeli 17** i na **Rysunkach 18** i **19**.

Ocena toksyczności próbek wód powierzchniowych wykazała, że wysoki i bardzo wysoki poziom toksyczności ostrej zaobserwowano w przypadku 2 próbek WP1 i 3 próbek WP2. W próbce WP1 pobranej we wrześniu 2011 r. zaobserwowano wysoki efekt toksyczny wobec bakterii *V. fischeri* (68%). Natomiast w czerwcu 2012 r. zaobserwowano 100% śmiertelność skorupiaka *T. platyurus*. Próbką WP2 pobrana w sierpniu 2012 r. wykazała wysoki efekt toksyczny w stosunku do skorupiaka *T. platyurus* (73%). Natomiast w próbkach pobranych w grudniu 2012 r. i lutym 2013 r. odnotowano bardzo wysoki efekt toksyczny zarówno wobec bakterii *V. fischeri* (84 - 97%) i skorupiaka *T. platyurus* (100 % śmiertelność).

Tabela 17. Wyniki pomiarów [%] toksyczności próbek wód powierzchniowych z wykorzystaniem testów Microtox®, Thamnotoxkit FTM, Phytotoxkit FTM.

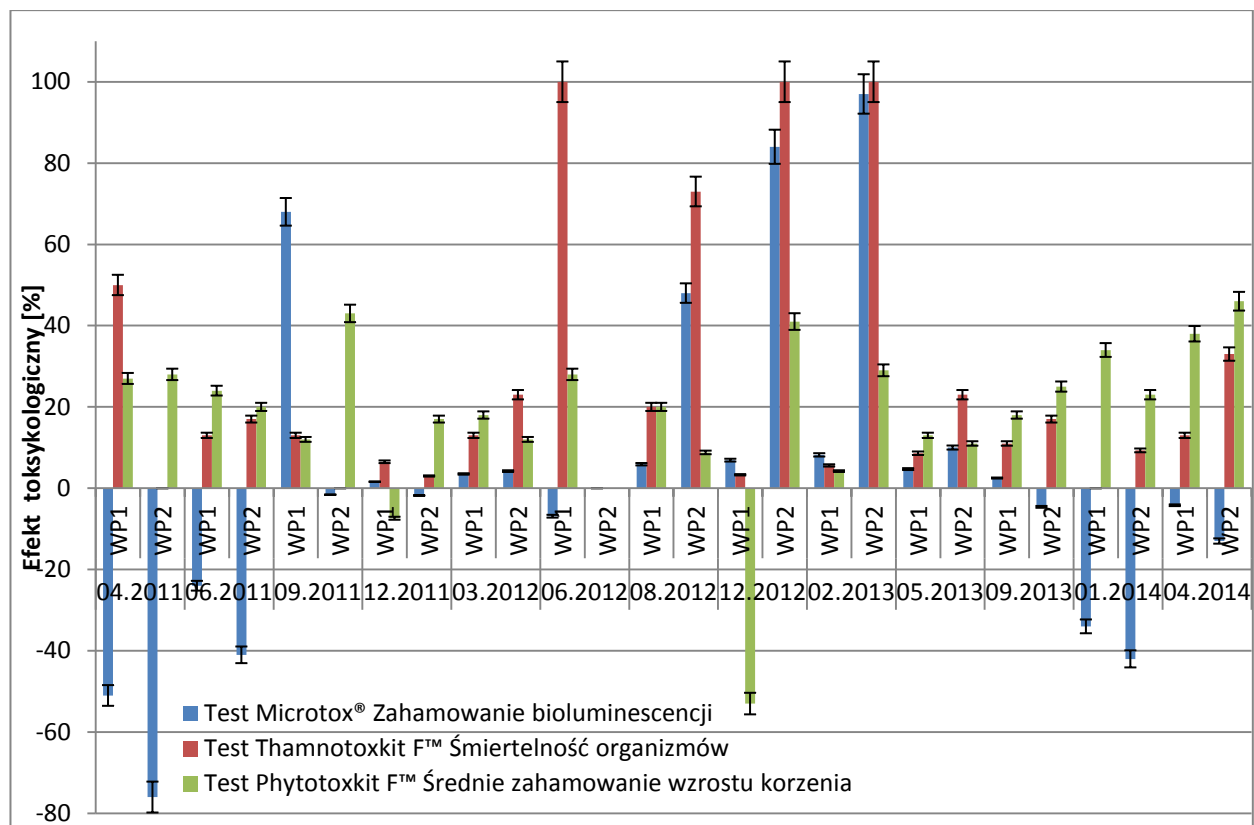
Data pobrania próbki	Próbka	Test Microtox®	Test Thamnotoxkit F TM	Test Phytotoxkit F TM	
		Zahamowanie bioluminescencji	Śmiertelność organizmów	Średnie zahamowanie kiełkowania nasion	Średnie zahamowanie wzrostu korzenia
04.2011	WP1	-51	50	14	27
	WP2	-76	0	20	28
06.2011	WP1	-24	13	3,7	24
	WP2	-41	17	3,7	20
09.2011	WP1	68	13	8,9	12
	WP2	-1,6	0	14	43
12.2011	WP1	1,6	6,5	0	-7,4
	WP2	-1,8	3	16	17
03.2012	WP1	3,5	13	6,9	18
	WP2	4,2	23	17	12

Tabela 17. Ciąg dalszy.

06.2012	WP1	-6,9	100	-25	28
	WP2	Próbki nie pobrano, suchy wylot			
08.2012	WP1	5,9	20	-12	20
	WP2	48	73	-4,1	8,8
12.2012	WP1	6,9	3,3	-7,4	-53
	WP2	84	100	-7,4	41
02.2013	WP1	8,2	5,6	-2,1	4,2
	WP2	97	100	0	29
05.2013	WP1	4,7	8,6	7,5	13
	WP2	10	23	5,3	11
09.2013	WP1	2,5	11	3,3	18
	WP2	-4,6	17	0	25
01.2014	WP1	-34	0	0	34
	WP2	-42	9,3	0	23
04.2014	WP1	-4,2	13	6,7	38
	WP2	-13	33	0	46

W żadnej z próbek wód powierzchniowych nie stwierdzono wysokiego poziomu toksyczności ostrej wobec rośliny jednoliściennej *S. saccharatum* (>51%). Efekt toksyczny dla parametru zahamowanie kiełkowania nasion był w zakresie od -25% do 14% dla próbki WP1 oraz od -4,1% do 20% dla próbki WP2. Natomiast w przypadku parametru zahamowania wzrostu korzenia, efekt toksyczny wynosił od -53% do 38% dla próbki WP1 oraz od 8,8% do 46% dla próbki WP2.

Analizując uzyskane wyniki toksyczności można zauważyć duże rozbieżności między poszczególnymi próbkami. Nie zaobserwowano również korelacji między efektami toksycznymi wykorzystanych do badań organizmów wskaźnikowych. Próbki wykazujące efekt toksyczny względem jednego z organizmów mogą działać stymulująco względem innego. Może to wynikać z różnej wrażliwości organizmów wskaźnikowych na związki chemiczne. Skorupiaki *Thamnocephalus platyurus* uważane są za organizmy charakteryzujące się dużą wrażliwością na toksyny [201]. W przeprowadzonych badaniach jedynie dla tego organizmu wskaźnikowego zaobserwowano 100%-owy efekt toksyczny. Czas ekspozycji organizmu wskaźnikowego na działanie ksenobiotyków obecnych w badanych próbkach może również wpływać na uzyskane wyniki. Czas kontaktu bakterii z próbką wynosi 30 min, skorupiaka 24 godziny, a roślin 3 dni. Kolejnym czynnikiem są warunki meteorologiczne (temperatura, opady). Duże ilości opadów sprzyjają wymywaniu większej ilości zanieczyszczeń z kwatery składowania odpadów pod którą przepływa skanalizowany Potok Kozacki.

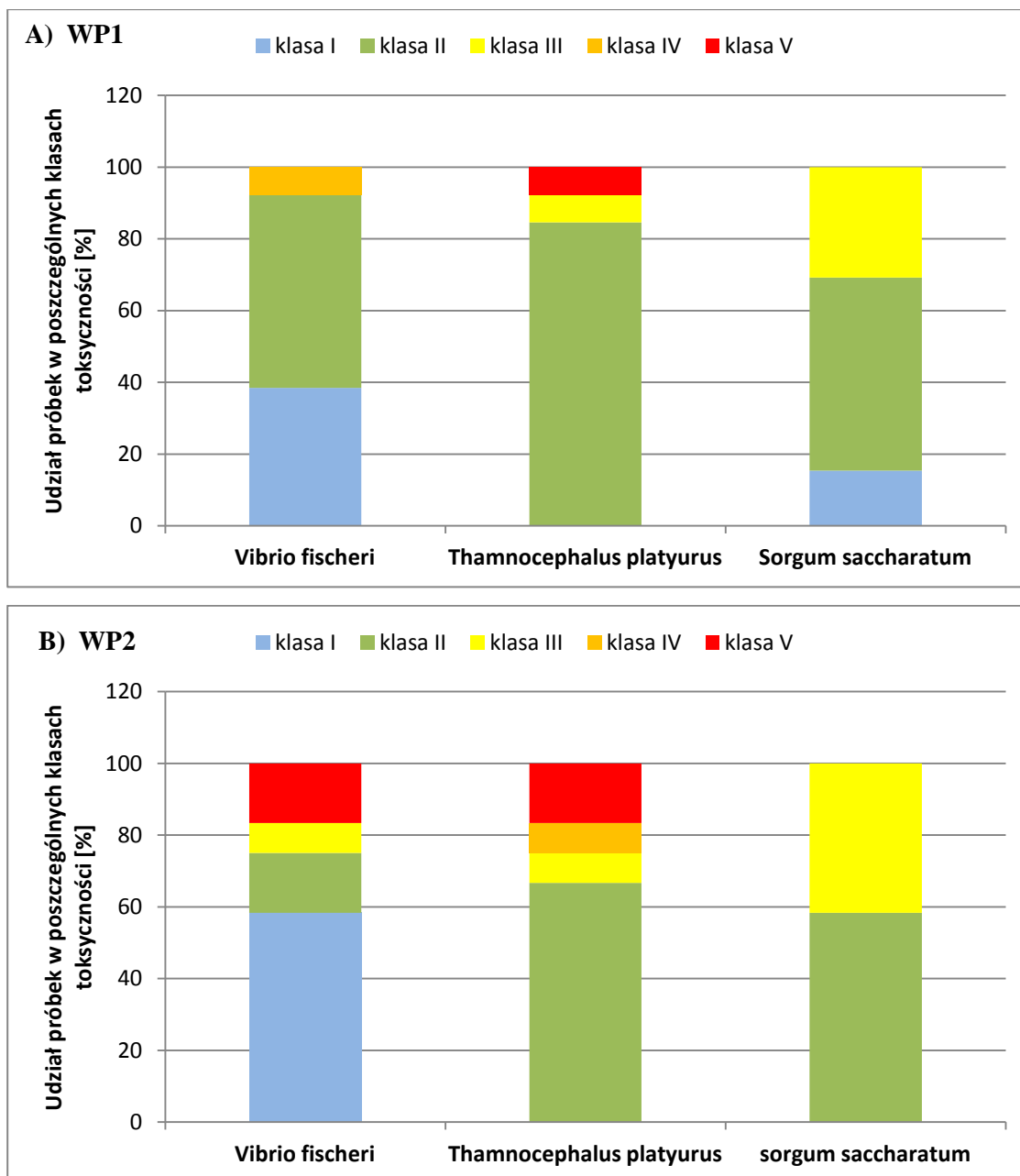


Rysunek 18. Zahamowanie intensywności bioluminescencji *V. fischeri*, śmiertelność organizmów *T. platyurus* i średnie zahamowanie wzrostu korzenia *S. saccharatum* próbek wód powierzchniowych w okresie badawczym.

W przypadku niektórych próbek zaobserwowano ujemną wartość efektu toksycznego w odniesieniu do próbki kontrolnej. Może to wynikać z obecności związków w środowisku wodnym, które działają korzystnie na rozwój i funkcjonowanie organizmu wskaźnikowego lub może to być wynikiem korzystnego wpływu niskich dawek substancji toksycznych, które w przypadku występowania w większych stężeniach działają jak trucizny środowiskowe. Przykładem mogą być związki biogenne, które wywierają korzystny wpływ na wzrost roślin.

Na **Rysunku 19** przedstawiono procentowy udział próbek wód powierzchniowych pobranych z punktów WP1 i WP2 zaliczonych do poszczególnych klas toksyczności.

W przypadku próbek pobranych z punktu WP1 większość z nich zaliczana jest do I i II klasy toksyczności. Ze względu na wysoki efekt toksyczny względem skorupiaka *T. platyurus* jedna próbka została zakwalifikowana do V klasy toksyczności. Próbkę wód z punktu WP2 głównie zostały zakwalifikowane do I, II i III klasy toksyczności. V klasa toksyczności została odnotowana ze względu na wysoki efekt toksyczny względem dwóch organizmów wskaźnikowych: bakterii *V. fischeri* i skorupiaka *T. platyurus*.



Rysunek 19. Procentowy udział próbek wód powierzchniowych WP1 i WP2 zaliczonych do odpowiedniej klasy toksyczności na podstawie klasyfikacji opartej o intensywność efektu toksycznego.

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że próbki wód powierzchniowych pobranych za terenem ZUT wykazują jednak większą toksyczność niż próbki pobrane przed ZUT. Od maja 2013 r. zaobserwowano polepszenie jakości ekotoksykologicznej wód powierzchniowych. Efekt toksyczny wobec organizmów wskaźnikowych nie przekracza wartości 46%. Poprawa jakości wód Potoku Kozackiego prawdopodobnie wynika z modernizacji przeprowadzonych na terenie Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o. w Gdańsku-Szadółkach. W roku 2010 wybudowano system

selektywnego zbierania wód opadowych i odcieków, co ograniczyło przenikanie zanieczyszczeń z kwatery składowania odpadów do wód powierzchniowych. Należy jednak pamiętać, iż wcześniej zgromadzone osady z odcieków mogą jeszcze przez długi okres czasu być przyczyną wtórnego zanieczyszczenia potoku.

4.5.2.2. Ocena parametrów fizyko-chemicznych

Fizykochemiczną ocenę jakości wód powierzchniowych przeprowadzono na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. Nr 257, poz. 1545). Wartości graniczne wskaźników jakości wód powierzchniowych przedstawiono w Tabeli 18. Uzyskane wyniki analiz fizyko-chemicznych zestawiono w Tabeli 19. Analizy wykonane zostały przez akredytowane laboratoria na zlecenie ZUT w ramach wymagań prawnych.

Tabela 18. Wartości graniczne wskaźników jakości wód powierzchniowych zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dn. 9 listopada 2011 r.

Parametr	Jednostka	Wartości graniczne w klasach jakości I-V				
		I	II	III	IV	V
Odczyn ¹⁾	pH	6-8,5	6-9	Wartości granicznych nie ustala się		
PEW (20 °C) ¹⁾	μS/cm	≤1000	1500	Wartości granicznych nie ustala się		
OWO ¹⁾	mgC/l	≤10	15	Wartości granicznych nie ustala się		
Chrom sześciowartościowy ²⁾	mg Cr ⁺⁶ /l	≤0,02		Wartości granicznych nie ustala się		
Cynk ²⁾	mg Zn/l	≤1		Wartości granicznych nie ustala się		
Miedź ²⁾	mg Cu/l	≤0,05		Wartości granicznych nie ustala się		
Parametr	Jednostka	Jednolite części wód, takie jak: struga, strumień, potok, rzeka, kanał, jezioro, w tym jednolite części wód wyznaczone jako sztuczne lub silnie zmienione oraz inne naturalne lub sztuczne zbiorniki wodne				
		Stężenie średnioroczne ³⁾			Maksymalne dopuszczalne stężenie ⁴⁾	
Ołów i jego związki ⁵⁾	μg/l	7,2			*	
Rtęć i jej związki ⁵⁾	μg/l	0,05			0,07	
Kadm i jego związki ⁵⁾	μg/l	≤0,08 (a) ⁶⁾			≤0,45 (a) ⁶⁾	
		0,08 (b)			0,45 (b)	
		0,09 (c)			0,6 (c)	
		0,15 (d)			0,9 (d)	
		0,25 (e)			1,5 (e)	
Benzo(a)piren ⁵⁾	μg/l	0,05			0,1	
Benzo(b)fluoranten ⁵⁾	μg/l	Σ=0,03			*	
Benzo(k)fluoranten ⁵⁾	μg/l					
Benzo(ghi)perylene ⁵⁾	μg/l	Σ=0,002			*	
Indeno(123-cd)piren ⁵⁾	μg/l					

Tabela 18. Ciąg dalszy.

- ¹⁾ Wartości graniczne wskaźników jakości wód odnoszące się do jednolitych części wód powierzchniowych w ciekach naturalnych, takich jak struga, strumień, potok, kanał oraz rzeka Dz. U. 257/2011 poz. 1545, Załącznik nr 1
- ²⁾ Wartości graniczne jakości wód z grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (specyficzne zanieczyszczenia syntetyczne i niesyntetyczne) odnoszące się do jednolitych części wód powierzchniowych wszystkich kategorii Dz. U. 257/2011 poz. 1545, Załącznik nr 6
- ³⁾ Środowiskowa norma jakości wyrażona jako średnia arytmetyczna wartość stężeń z prób wody pobranych w roku kalendarzowym. O ile nie określono inaczej, ma ona zastosowanie do całkowitego stężenia wszystkich izomerów.
- ⁴⁾ Środowiskowa norma jakości wyrażona jako maksymalne dopuszczalne stężenie, obliczane jako 90. percentyl. W przypadku gdy w rubryce zaznaczono gwiazdkę (*) przyjmuje się, że wartości stężeń średniorocznych chronią również przed krótkoterminowym wzrostem stężeń przy zrzutach stałych, a dopuszczalne stężenia maksymalne są równe stężeniom średniorocznym.
- ⁵⁾ Środowiskowe normy jakości dla substancji priorytetowych oraz dla innych zanieczyszczeń Dz. U. 257/2011 poz. 1545, Załącznik nr 9.
- ⁶⁾ Zależy od twardości wody: norma jakości (a) dla twardości < 40 mg CaCO₃/l, norma jakości (b) dla twardości od 40 do < 50 mg CaCO₃/l, norma jakości (c) dla twardości od 50 do < 100 mg CaCO₃/l, norma jakości (d) dla twardości od 100 do < 200 mg CaCO₃/l, norma jakości (e) dla twardości ≥ 200 mg CaCO₃/l.

Analizując dane zawarte w **Tabeli 19** można zauważyć, że większość próbek wód powierzchniowych zalicza się do wód I klasy jakości. Odczyn badanych próbek mieścił się w zakresie 6,9 – 9,5. Najwyższą wartość pH (9,5) zmierzono dla próbki pobranej w punkcie WP1 w sierpniu 2012 r., przez co została zakwalifikowana do III klasy. W próbkach pobranych w punkcie WP2 odnotowano podwyższone wartości liczbowe parametrów przewodności elektrycznej właściwej (PEW) i ogólnego węgla organicznego (OWO). Do II klasy jakości wód zostały zakwalifikowane próbki pobrane we wrześniu 2011r., w maju 2013 r. i styczniu 2014 r., gdzie wartości liczbowe PEW mieściły się w zakresie 1018 – 1260 μS/cm, a parametr OWO wynosił 14 mg/l (01.2014). Próbki WP2 pobrane w grudniu 2012 r. ze względu na wysoką wartość liczbową PEW (2326 μS/cm) oraz w lutym 2013 r. ze względu na wysoką wartość liczbową PEW (2228 μS/cm) i wskaźnika OWO (251 mg/l), zalicza się do III klasy. W próbkach tych (12.2012, 02.2013) zaobserwowano również bardzo wysoki poziom toksyczności ostrej w stosunku do dwóch organizmów wskaźnikowych, bakterii *Vibrio fischeri* i skorupiaka *Thamnocephalus platyurus*. Wskaźnik przewodności elektrycznej właściwej dostarcza nam informacji na temat stopnia mineralizacji wód, a w konsekwencji o stopniu ich zanieczyszczenia. Jeżeli stężenie jonów rozpuszczonych w roztworze jest poza zakresem tolerancji organizmu, wówczas występuje stres osmotyczny [202, 203]. Stres osmotyczny może powodować zakłócenie osmoregulacji [204], zahamowanie wzrostu [205], zmniejszenie reprodukcji oraz zwiększenie śmiertelności organizmów żywych [206]. Z kolei parametr zawartości ogólnego węgla organicznego informuje o ilości związków organicznych

występujących w danym środowisku. Próbkę charakteryzującą się wysokimi wartościami OWO zawierają duże ilości związków organicznych, które mogą przyczynić się do zahamowania bioluminescencji bakterii i zwiększenia śmiertelności skorupiaków.

W przypadku pozostałych wskaźników (Cu, Zn, Cr (IV), Pb, Hg, Cd, związków z grupy WWA) nie odnotowano przekroczeń wartości granicznych.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że ZUT wpływa na jakość wód powierzchniowych, na co wskazują uzyskane wyniki badań próbek pobranych z punktu WP2.

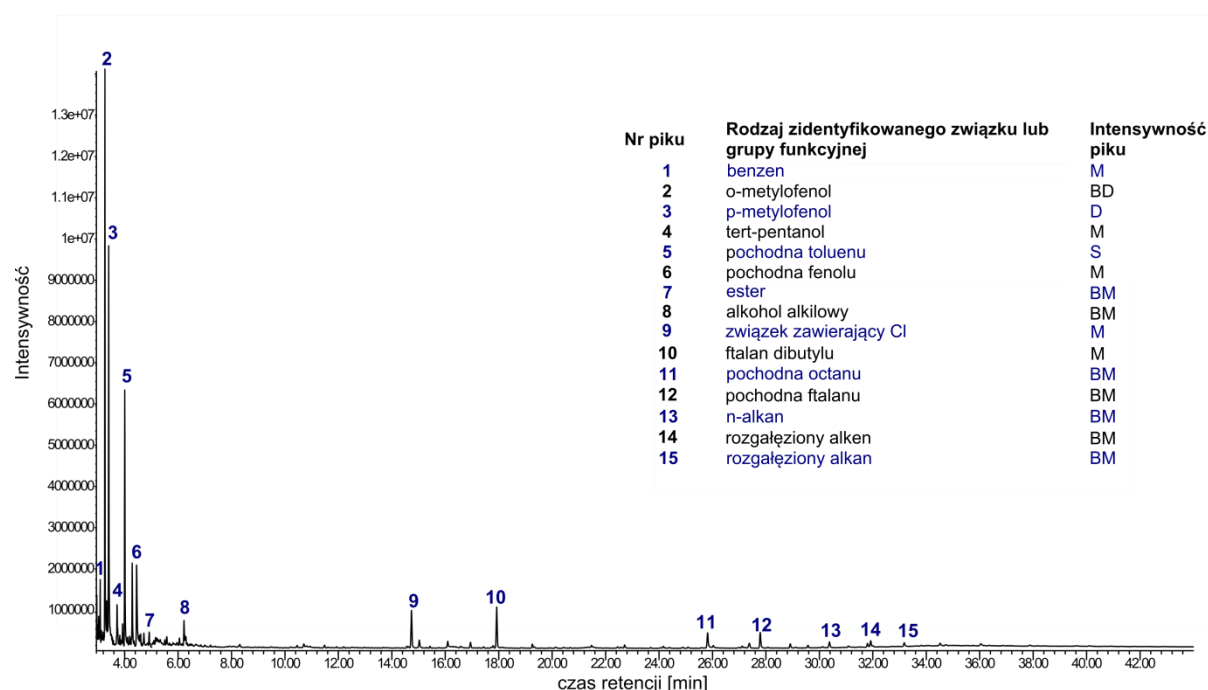
Tabela 19. Zestawienie wyników badań fizyko-chemicznych próbek wód powierzchniowych pobranych w rejonie ZUT.

Data pobrania próbki	Próbka	Odczyn	PEW [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	OWO [mg/l]	Cu [mg/l]	Zn [mg/l]	Cr(VI) [mg/l]	Pb [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Hg [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Cd [$\mu\text{g}/\text{l}$]	WWA [$\mu\text{g}/\text{l}$]
04.2011	WP1	7,7	444	5,5	0,009	0,01	<0,010	9	<0,050	2	<0,020
	WP2	7,1	695	5,5	0,009	0,028	<0,010	17	<0,050	4	<0,020
06.2011	WP1	7,3	545	4,3	0,003	0,01	<0,010	17	<0,050	3	<0,020
	WP2	7,1	785	4,9	0,005	0,025	<0,010	34	<0,050	5	<0,020
09.2011	WP1	7,5	584	3,7	0,003	0,024	<0,010	17	<0,010	3	<0,020
	WP2	7,4	1133	4,9	0,008	0,029	<0,010	43	<0,010	6	<0,020
12.2011	WP1	7,9	543	3,1	0,003	0,015	<0,010	24	<0,010	4	<0,10
	WP2	7,6	473	8,7	0,003	0,019	<0,010	13	<0,010	2	<0,10
03.2012	WP1	7,6	286	1,2	0,002	0,007	<0,010	60	<0,010	2	<0,10
	WP2	7,4	593	2,5	0,008	0,029	<0,010	11	<0,010	2	<0,10
06.2012	WP1	8,3	296	5,6	0,006	0,028	<0,010	26	<0,010	4	<0,10
	WP2	próbki nie pobrano, suchy wylot									
08.2012	WP1	9,5	245	<1,0	0,006	0,018	<0,010	17	<0,050	2	<0,10
	WP2	7,5	999	<1,0	0,006	0,024	<0,010	36	<0,050	4	<0,10
12.2012	WP1	7,3	548	2,5	0,005	0,037	<0,010	17	<0,050	3	<0,10
	WP2	7,7	2326	3,7	0,003	0,011	<0,010	26	<0,050	5	<0,10
02.2013	WP1	7,8	479	6,9	<0,010	<0,030	<0,010	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
	WP2	7,6	2228	251	0,012	<0,030	<0,010	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
05.2013	WP1	7	396	<1,0	<0,010	<0,030	<0,010	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
	WP2	6,9	1018	<1,0	<0,010	<0,030	<0,010	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
09.2013	WP1	7,1	337	5,5	<0,010	<0,030	<0,010	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
	WP2	7,7	857	4,4	<0,010	0,034	<0,010	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
01.2014	WP1	7,1	358	7,3	<0,010	<0,030	<0,010	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
	WP2	7,3	1260	14	<0,010	<0,030	<0,010	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
04.2014	WP1	7,5	290	1,3	<0,010	<0,030	<0,010	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
	WP2	7,2	973	6,2	<0,010	<0,030	<0,010	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10

4.5.2.3. Identyfikacja związków organicznych

W celu poszukania przyczyn wystąpienia toksyczności ostrej u zastosowanych organizmów wskaźnikowych w badanych próbkach wód podjęto próbę identyfikacji związków organicznych. Przeprowadzono przesiewowe badania chromatograficzne za pomocą techniki GC-MS dla ekstraktów dichlorometanowych próbek wód powierzchniowych i podziemnych. Identyfikacja związków dotyczyła porównania otrzymanych widm mas z widmami mas substancji wzorcowych dostępnych w komputerowej bibliotece widm- NIST. Analiza była prowadzona w trybie SCAN (31-500 m/z). W przypadku wystąpienia trudności z przypisaniem rozpoznanej substancji do danej grupy związków chemicznych, wypisano grupy funkcyjne występujące w strukturze danego związku. Związki oraz grupy funkcyjne występujące w badanych próbkach sklasyfikowano z uwzględnieniem intensywności pików chromatograficznych.

Na **Rysunku 20** przedstawiono przykładowy chromatogram badanej próbki wody wraz z opisem poszczególnych pików chromatograficznych.



Rysunek 20. Przykładowy chromatogram badanej próbki wraz z opisem poszczególnych pików (Intensywność pik: BM- bardzo mała; M-mała; S- średnia; D-duża; BD- bardzo duża).

Analizie chromatograficznej poddano 2 próbki wód powierzchniowych pobranych z punktu WP2 w miesiącu luty i wrzesień 2013 r. Próbkę kontrolną stanowiła woda destylowana. Uzyskane wyniki zestawiono w **Tabeli 20**.

W obu próbkach WP2 zidentyfikowano związki i grupy związków głównie pochodzenia antropogenicznego. Ich obecność w wodach powierzchniowych może być spowodowana wymywaniem rozpuszczonych składników i substancji ze złoża odpadów. Wśród wykrytych związków można wymienić [207]:

- benzen – stosowany jako składnik paliw silnikowych, rozpuszczalnik, do produkcji m.in. etylobenzenu, kumenu, detergentów, farmaceutyków, materiałów wybuchowych i barwników,
- toluen – głównie stosowany jako dodatek do benzyny w celu zwiększenia liczby oktanowej, do produkcji benzenu, polimerów oraz jako rozpuszczalnik;
- fenol i pochodne – stosowane przede wszystkim do wytwarzania żywic fenolowych w przemyśle m.in. drzewnym, materiałów drewnopochodnych, samochodowym, do produkcji kaprolaktamu, bisfenolu A oraz jako środek dezynfekujący i śluzobójczy,
- bisfenol A – stosowany do produkcji tworzyw sztucznych, składnik klejów, uszczelniaczy, farb,
- alkanany – stosowane jako paliwo, rozpuszczalniki, dodatek do środków przeciwkorozyjnych, parafin, do produkcji polimerów,
- związki chlorowcoorganiczne – szeroko stosowane do produkcji chlorku winylu, trichloroetyleny, chlorobenzenu, jako składnik środków piorących, czyszczących, dezynfekujących.

W badanych próbkach wód zidentyfikowano również znaczne ilości związków o charakterze cyklicznym i policyklicznym. W próbkach wód powierzchniowych wykryto duże ilości alkanów (głównie rozgałęzionych) i związków zawierających atom chloru w swojej budowie. Obecność tych związków w analizowanych próbkach może być wynikiem ich zanieczyszczenia na etapie przygotowania próbki, ponieważ związki te wykryto także w próbce kontrolnej. W badanych próbkach wód powierzchniowych nie wykryto związków z grupy WWA.

W próbce WP2 pobranej w lutym 2013 r., która wykazywała bardzo wysoki poziom toksyczności ostrej w stosunku do bakterii *V. fischeri* i skorupiaka *T. platyurus*, zidentyfikowano bardzo duże ilości toluenu, duże ilości fenolu i jego pochodnych oraz związków zawierających azot. Związki te nie występowały w próbce pobranej we wrześniu 2013 r., która charakteryzowała się niskim poziomem toksyczności. Może to sugerować, że właśnie te związki wpływają negatywnie na rozwój organizmów wskaźnikowych użytych

w teście Microtox® i Thamnotoxkit F™. Dostępne dane literaturowe potwierdzają stwierdzenie, że toluen i fenol działają toksycznie na organizmy wodne. Przykładowo, u skorupiaków efekt toksyczny (EC₅₀) toluenu w postaci spowolnienia ruchów zaobserwowano przy stężeniach od 3,78 mg/l do 8 mg/l u *Daphnia magna* (rozwiłtka), 3,5 mg/l u *Crangon franciscorum* (krewetki), 33 mg/l u *Artemia salina* (słonaczek) [164, 208]. W przypadku bakterii *Vibrio fischeri*, zahamowanie bioluminescencji obserwowano przy stężeniu 13,8 mg/l [209]. U roślin efekt toksyczny (EC₅₀) toluenu objawia się zahamowaniem wzrostu, a pierwsze objawy były widoczne przy stężeniach 10 mg/l u alg zielonych (*Pseudokirchneriella subcapitata*) i 245 mg/l u alg słodkowodnych (*Chlorella vulgaris*) [164]. W przypadku ryb, efekt toksyczności toluenu (LC₅₀) obserwowano przy stężeniu 5,46 mg/l i 7,63 mg/l u ryb z rodziny łososiowatych (odpowiednio: *Oncorhynchus kisutch* i *Oncorhynchus mykiss*) [164, 210] oraz 72 mg/l u ryb z rodziny karpowatych (*Pimephales promelas*) [211]. W przypadku fenolu, pierwsze objawy toksyczności (EC₅₀) obserwowane są przy wyższych poziomach stężeń niż w przypadku toluenu. Efekty toksyczne u skorupiaków są zauważalne przy stężeniu równym 56 mg/l (*Daphnia magna*), u alg słodkowodnych przy stężeniu równym 370 mg/l (*Chlorella vulgaris*) [164]. Stężenie fenolu w zakresie 14 – 25 mg/l powodowało śmierć 50% populacji ryb jaź (*Leuciscus idus*) należących do rodziny karpowatych [164]. Efekt toksyczny pochodnych fenolu wobec bakterii *Vibrio fischeri* zwiększa się wraz z ilością atomów chloru w cząsteczce [212, 213].

Tabela 20. Związki i grupy związków zidentyfikowane w próbkach wód powierzchniowych i kontrolnych pobranych w lutym i we wrześniu 2013 r.

Zidentyfikowane związki lub grupy funkcyjne	02.2013		09.2013	
	WP2	Próbka kontrolna	WP2	Próbka kontrolna
benzen	D	S	D	S
toluen	BD	nd	BM	nd
p-,o-,m-ksylen	nd	nd	BM	nd
naftalen	nd	nd	nd	nd
fluoren	nd	nd	nd	nd
antracen	nd	nd	nd	nd
fluoranten	nd	nd	nd	nd
benzo(a)antracen	nd	nd	nd	nd
fenol i pochodne	D	nd	nd	nd
2-metylopentanal	nd	nd	S	BM
2,3-dimetylohepten	nd	nd	S	BM
2,3-dimetylobuten	nd	nd	M	nd
pentametylocyklopentan	nd	M	S	S

Tabela 20. Ciąg dalszy.

heksen podstawiony grupami metylowymi	nd	M	BD	S
pochodna octanu	nd	nd	S	BM
pochodna furanu	M	nd	M	BM
ftalany	S	BM	S	BM
związki cykliczne	D	BM	S	BM
związki policykliczne	D	nd	S	nd
Bisfenol A	S	M	S	M
kwasy karboksylowe	D	nd	M	nd
etery	M	nd	M	nd
alkany	BD	BD	BD	BD
alkeny	D	M	BD	M
alkiny	nd	nd	nd	nd
estry	M	nd	M	nd
alkohole	D	BM	M	BM
aldehydy	M	nd	M	nd
związki zawierające N	D	nd	BM	nd
związki zawierające Cl	D	D	D	D

Intensywność pików: nd- niezidentyfikowano; BM- bardzo mała; M- mała; S- średnia; D- duża; BD- bardzo duża.

4.5.2.4. Ocena jakości wód

W celu przeprowadzenia kompleksowej oceny jakości wód powierzchniowych dokonano porównania uzyskanych wyników toksykologicznych z wynikami oznaczeń wskaźników fizyko-chemicznych. Ze względu na brak w prawodawstwie polskim jednolitego systemu klasyfikacji jakości ekotoksykologicznej, do oceny jakości badanych próbek wód wykorzystano system klasyfikacji zaproponowany przez Persoone'a i współpracowników [214]. Jest to pięciostopniowa klasyfikacja poziomu toksyczności ostrej wód naturalnych. Klasyfikacji dokonuje się na podstawie procentowej wartości obserwowanego efektu (PE), oszacowanego podczas testu przeprowadzonego na nierozcieńczonej próbce. Informacje o systemie klasyfikacji zagrożeń próbek wód zestawiono w **Tabeli 21**.

Tabela 21. System klasyfikacji toksyczności ostrej dla wód naturalnych według Persoone'a [214].

Klasa	Istotność wyniku	Wartość wskaźnika PE	Stopień zagrożenia
I	0	< 20 % ¹⁾	brak ostrego zagrożenia
II	1	20 % ≤ PE < 50 % ²⁾	nieznaczne ostre zagrożenie
III	2	50 % ≤ PE < 100 % ³⁾	ostre zagrożenie
IV	3	100 % w co najmniej w jednym teście	wysokie ostre zagrożenie
V	-	100 % we wszystkich testach	bardzo wysokie ostre zagrożenie

¹⁾ - żaden z testów nie wykazał toksycznego efektu,

²⁾ - efekt toksyczny wykazuje przynajmniej jeden test, ale poziom toksyczności wynosi poniżej 50%,

³⁾ - wskaźnik PE jest osiągnięty przynajmniej w jednym teście, ale poziom toksyczności wynosi poniżej 100%

Informacje na temat zakwalifikowania badanych próbek wód powierzchniowych do odpowiednich klas toksyczności (wg systemu zaproponowanego przez Persoone'a) oraz do klas jakości w oparciu o wartości graniczne wskaźników fizyko-chemicznych (wg Rozporządzenia Ministra Środowiska) przedstawiono w **Tabeli 22**. Na **Rysunku 21** przedstawiono przynależność próbek WP1 i WP2 do poszczególnych klas toksyczności i fizyko-chemicznej jakości wód. Porównanie obu klas jakości wód na przestrzeni całego okresu badawczego przedstawiono na **Rysunku 22**.

Tabela 22. Porównanie klasyfikacji toksykologicznej i fizykochemicznej uzyskanej dla próbek wód powierzchniowych. Kolorem czerwonym zaznaczono niższą klasę z dwóch klasyfikacji.

Data pobrania próbki	Próbka	Microtox®	Thamnotoxkit _{FTM}	Phytotoxkit _{FTM}	Klasyfikacja toksykologiczna	Klasyfikacja na podstawie wartości parametrów fizyko-chemicznych
04.2011	WP1	0 ²⁾	2	1	III	I
	WP2	0	0	1	II	I
06.2011	WP1	0	0	1	II	I
	WP2	0	0	1	II	I
09.2011	WP1	2	0	0	III	I
	WP2	0	0	1	II	II
12.2011	WP1	0	0	0	I	I
	WP2	0	0	0	I	I
03.2012	WP1	0	0	0	I	I
	WP2	0	1	0	II	I

Tabela 22. Ciąg dalszy.

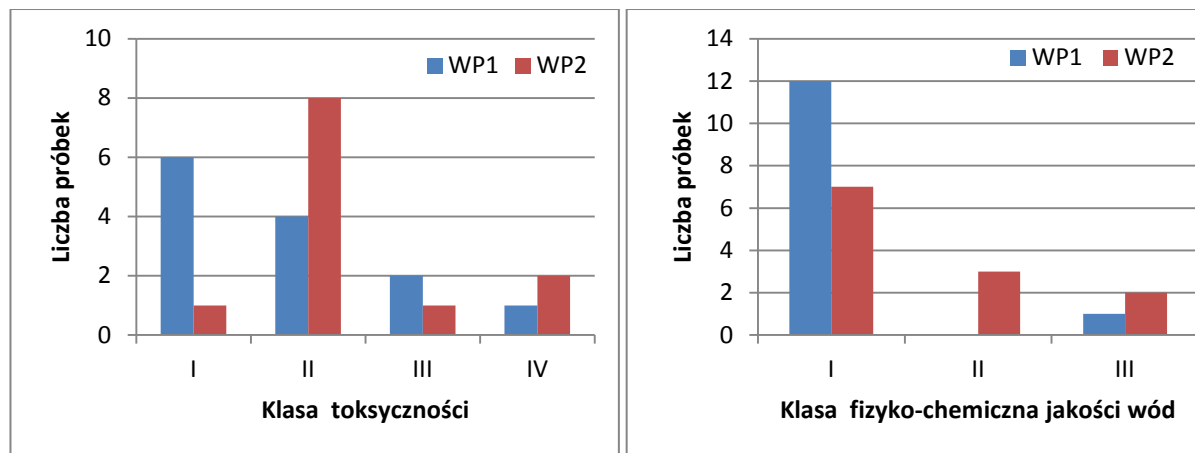
06.2012	WP1	0	3	1	IV	I
	WP2	brak próbki				
08.2012	WP1	0	1	1	II	III
	WP2	1	2	0	III	I
12.2012	WP1	0	0	0	I	I
	WP2	2	3	1	IV	III
02.2013	WP1	0	0	0	I	I
	WP2	2	3	1	IV	III
05.2013	WP1	0	0	0	I	I
	WP2	0	1	0	II	II
09.2013	WP1	0	0	0	I	I
	WP2	0	0	1	II	I
01.2014	WP1	0	0	1	II	I
	WP2	0	0	1	II	II
04.2014	WP1	0	0	1	II	I
	WP2	1	0	1	II	I

¹⁾ - Phytotoxkit FTM: wynik dla % zahamowania wzrostu korzenia

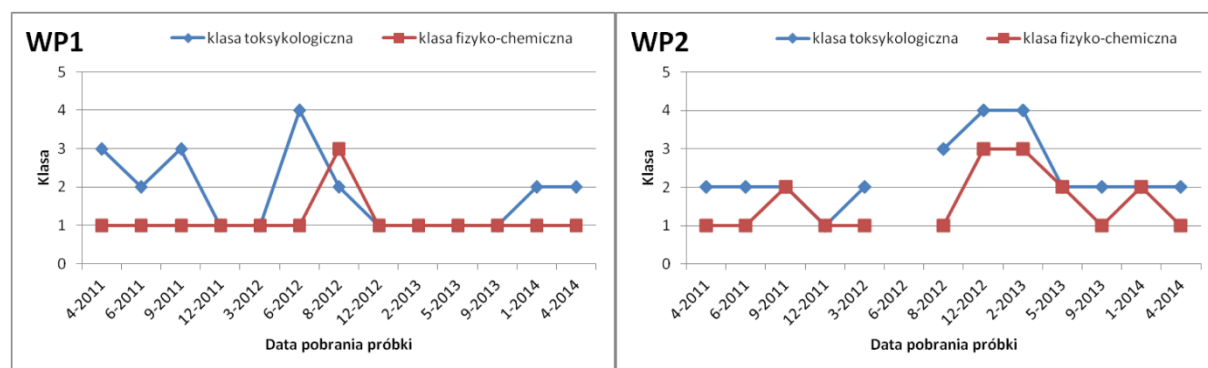
²⁾ – Wynik: <20% - 0;
 20 %-49,9% - 1
 50%-99,9% - 2
 100% - 3

Na podstawie danych zawartych w **Tabeli 22** można zauważyć korelację między wynikami uzyskanymi w klasyfikacji toksykologicznej a wynikami otrzymanymi w oparciu o wartości liczbowe parametrów fizyko-chemicznych. W większości przypadków, próbki wód powierzchniowych pobranych z punktu WP1 zostały zakwalifikowane do I i II klasy toksyczności, co stanowiło odpowiednio 46% i 31% badanych próbek. Z kolei większość próbek pobranych z punktu WP2 została przyporządkowana do II i IV klasy toksyczności (odpowiednio 67% i 16% badanych próbek). Próbki wód powierzchniowych, z wyjątkiem próbki WP1 z 08.2012, wykazywały taką samą lub niższą klasę toksyczności w porównaniu z klasą fizyko-chemiczną. Największe rozbieżności w porównaniu obu klasyfikacji odnotowano tylko dla 4 próbek. W przypadku punktu WP1 były to próbki pobrane podczas kampanii 04.2011, 09.2011, 06.2012, a punktu WP2 podczas kampanii 08.2012. Na podstawie klasyfikacji toksykologicznej próbki te zostały przyporządkowane do III lub IV klasy, czyli stanowiły wysokie i bardzo wysokie zagrożenie toksyczne dla organizmów żywych. Natomiast ze względu na wartości liczbowe parametrów fizyko-chemicznych próbki te zostały zakwalifikowane do I klasy. Oznacza to, że w próbkach występowały związki, które

nie są regulowane prawnie. Zatem klasyfikacja oparta na parametrach fizyko-chemicznych może dostarczać nieprawdziwych informacji o dobrym stanie jakości wód powierzchniowych, w przypadku gdy testy toksykologiczne wykażą toksyczność wód wobec organizmów żywych.



Rysunek 21. Przynależność próbek wód powierzchniowych pobranych z punktu WP1 i WP2 do poszczególnych klas toksyczności i fizyko-chemicznej jakości wód.



Rysunek 22. Porównanie klas jakości wód powierzchniowych na podstawie klasyfikacji toksykologicznej i fizyko-chemicznej na przestrzeni całego okresu badawczego.

Uzyskane wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- zarówno parametry fizyko-chemiczne jak i ekotoksykologiczne wskazują na negatywny wpływ kwatery składowania na jakość wód powierzchniowych (wody na wejściu WP1 są czystsze niż wody WP2 na wyjściu ze składowiska) ;
- w próbkach na wylocie ze składowiska zidentyfikowano przede wszystkim toluen, fenol i jego pochodne oraz alkanany;
- w badaniach toksykologicznych można zaobserwować pozytywny wpływ wybudowanej w 2010 r. instalacji do podczyszczania odcieków na jakość wód powierzchniowych, jednak nadal zdarzają się okresy, w których próbki wykazują bardzo wysoki poziom toksyczności ostrej;

4. przekroczenia wartości granicznych wskaźników fizyko-chemicznych dotyczyły głównie PEW i OWO;
5. można przypuszczać, że toluen oraz fenol wraz z pochodnymi są w pewnej części odpowiedzialne za pojawienie się efektu toksycznego u bakterii *V. fischeri* i skorupiaka *T. platyurus*. Próbkę, w których zidentyfikowano te związki charakteryzowały się wysokim i bardzo wysokim poziomem toksyczności ostrej;
6. zaobserwowano zależność, że im wyższa wartość przewodności elektrolitycznej właściwej i ogólnego węgla organicznego tym próbka wykazuje większą toksyczność względem skorupiaka *T. platyurus*.

4.5.3. Jakość wód podziemnych

Wody podziemne zlokalizowane w pobliżu składowisk odpadów komunalnych, w wyniku łatwego transportu zanieczyszczeń, są najbardziej narażone na ich oddziaływanie. Zazwyczaj najbardziej zanieczyszczone są najpłycej położone warstwy wodonośne wód podziemnych oraz wody mające bezpośredni kontakt z warstwą składowanych odpadów. W celu oceny jakości wód podziemnych położonych na terenie sąsiadującym z Zakładem Utylizacyjnym Sp. z o.o. w Gdańsku-Szadółkach przeprowadzono badania toksykologiczne i wykorzystano (za wiedzą i zgodą ZUT) wyniki badań fizyko-chemicznych, wykonywanych przez akredytowane laboratoria w ramach obowiązkowego monitoringu wód podziemnych. Próbkę pobierano z 18 punktów zlokalizowanych na dopływie wód do ZUT (6 punktów) i odpływie wód z ZUT (12 punktów). Przeprowadzono 12 tur pomiarowych, począwszy od 04.2011 r. do 04.2014 r.

4.5.3.1. Ocena parametrów toksykologicznych

Uzyskane wyniki badań toksyczności z wód podziemnych przedstawiono w **Tabeli 23**. Próbkę zostały zakwalifikowane do odpowiedniej klasy toksyczności opartej na efekcie toksykologicznym wyrażonym w procentach. Klasyfikacja ta została opisana w rozdziale 4.5.2.1 i przedstawiona w **Tabeli 16**.

Na podstawie uzyskanych wyników toksyczności wód podziemnych można zauważyć znaczną różnicę w toksyczności próbek pobranych na dopływie i odpływie wód z ZUT. Próbkę pobrane z punktów zlokalizowanych na dopływie wód do składowiska charakteryzowały się znacznie mniejszym poziomem toksyczności. Niemal wszystkie próbki

charakteryzowały się poziomem toksyczności poniżej 50%. Wyjątek stanowią próbki: P21C pobrana 09.2011 r. i P19C pobrana 02.2013 r., należące do trzeciej warstwy wodonośnej QI3. W pierwszym przypadku próbka wykazała bardzo wysoki poziom toksyczności ostrej wobec bakterii *Vibrio fischeri* (99%), a w drugim wysoki poziom toksyczności wobec skorupiaka *Thamnocephalus platyurus* (57%). Wysoka toksyczność próbek wód napływających do ZUT może być wynikiem migracji zanieczyszczeń z innych źródeł, np. ze spływu wód deszczowych z pól znajdujących się w pobliżu lub cofania się wód gruntowych drugiego poziomu wodonośnego QI2, co wynika z ukształtowania terenu.

Badane próbki wód podziemnych, zlokalizowane na dopływie wód do ZUT wykazywały w stosunku do roślinnego organizmu wskaźnikowego *Sorghum saccharatum* niski efekt toksyczny. Dla części próbek zaobserwowano wręcz efekt stymulujący, polegający na większym wzroście korzenia oraz większej ilości wykiełkowanych nasion w odniesieniu do próbki kontrolnej.

Z kolei próbki wód podziemnych zlokalizowanych na odpływie z ZUT charakteryzowały się wyższą toksycznością w porównaniu do próbek wód zlokalizowanych na dopływie do ZUT. Najbardziej toksyczne były próbki wód pobrane z piezometrów położonych w pierwszej (przypowierzchniowej) warstwie wodonośnej QI1. Szczególnie toksyczna była próbka P23A. Wykazywała ona bardzo wysoki poziom toksyczności ostrej (> 76%) wobec wszystkich organizmów wskaźnikowych we wszystkich turach pomiarowych. Wielkość procentowa zmierzonego efektu toksycznego względem skorupiaka *Thamnocephalus platyurus* i rośliny *Sorghum saccharatum* wyniosła 100%. Natomiast bakterie *Vibrio fischeri* okazały się nieco mniej wrażliwe na zanieczyszczenia występujące w badanej próbce. Efekt toksyczny był w zakresie od 79% do 94%. Punkt P23A znajduje się na niewielkiej głębokości, tuż pod warstwą odpadów składowanych na zamkniętej już kwaterze. Niska jakość ekotoksykologiczna badanej wody sugeruje, że kwatera ta nie posiada odpowiedniej izolacji oraz zabezpieczeń przed migracją zanieczyszczeń i odcieków do przypowierzchniowej warstwy wodonośnej wód podziemnych.

Bardzo wysoki poziom toksyczności ostrej w stosunku do dwóch z trzech zastosowanych organizmów wskaźnikowych wykazały próbki P12B i P16. W próbce P12B, zlokalizowanej w pierwszej warstwie wodonośnej OI1, zaobserwowano 100% śmiertelność skorupiaka *T. platyurus* we wszystkich turach pomiarowych. Natomiast efekt toksyczny dla parametru zahamowania wzrostu korzenia rośliny *S. saccharatum* był w zakresie 81 - 96%. Jedynie próbka pobrana 12.2011 r. wykazała bardzo wysoki efekt toksyczny wobec bakterii *V. fischeri* (87%), w pozostałych turach wykazywała niski poziom toksyczności lub nawet

efekt stymulujący. Natomiast próbka P16 należąca do drugiej warstwy wodonośnej QI2, charakteryzowała się wysokim i bardzo wysokim poziomem toksyczności ostrej wobec skorupiaka *T. platyurus* i rośliny *S. saccharatum* we wszystkich kampaniach. Śmiertelność skorupiaka prawie we wszystkich próbkach wynosiła 100%, wyjątek stanowią 2 próbki pobrane 12.2012 r. (90%) i 02.2013 r. (97%). W przypadku parametru zahamowania wzrostu korzenia, efekt toksyczny występował w granicach od 57% do 88%. Natomiast spadek bioluminescencji bakterii nie przekraczał wartości 49%. Zarówno punkt P12B jak i P16 zlokalizowany jest przy wschodniej granicy ZUT, a w tym kierunku spływają wody podziemne przepływające przez składowisko. Podczas spływu wymywane są zanieczyszczenia, które znacząco obciążają środowisko wodno-gruntowe.

Najmniejszy negatywny wpływ na wody podziemne zaobserwowano w trzeciej warstwie wodonośnej QI3. Jedynie próbka P20C pobrana podczas 8 tur (od 09.2011 r. do 09.2013 r.) wykazywała wysoki i bardzo wysoki poziom toksyczności ostrej wobec bakterii *V. fischeri* (54 – 95%).

W żadnej z próbek wód podziemnych dopływających i odpływających z ZUT, nie stwierdzono efektu stymulującego wobec skorupiaka *T. platyurus*.

Analizując uzyskane wyniki toksyczności próbek wód podziemnych można zauważyć rozbieżności pomiędzy wynikami uzyskanymi w trakcie kolejnych tur pomiarowych. Może to świadczyć o dużej zmienności składu chemicznego badanych wód. Prawdopodobnie związane jest to z porą roku (np. temperaturą), intensywnością opadów oraz rodzajem składowanych odpadów. Wody pochodzące z intensywnych opadów czy topniejącego śniegu, przenikają przez warstwy składowanych odpadów i wymywają zanieczyszczenia. W efekcie powstaje większa ilość odcieków, przez co łatwiej mogą migrować do środowiska wodno-gruntownego, powodując nadmierne zanieczyszczenie wód podziemnych.

Tabela 23. Wyniki pomiarów [%] toksyczności próbek wód podziemnych z wykorzystaniem testów Microtox®, Thamnotoxkit F™, Phytotoxkit F™.

Data pobrania próbki	Lokalizacja próbki	Warstwa wodonośna	Próbka	Test Microtox®	Test Thamnotoxkit F™	Test Phytotoxkit F™		Data pobrania próbki	Lokalizacja próbki	Warstwa wodonośna	Próbka	Test Microtox®	Test Thamnotoxkit F™	Test Phytotoxkit F™	
				Zahamowanie bioluminescencji	Śmiertelność organizmów	Średnie zahamowanie kiełkowania nasion	Średnie zahamowanie wzrostu korzenia					Zahamowanie bioluminescencji	Śmiertelność organizmów	Średnie zahamowanie kiełkowania nasion	Średnie zahamowanie wzrostu korzenia
04.2011	DOPLYW WÓD DO ZUT	QII	P11A	-85	3,3	14	38	06.2011	DOPLYW WÓD DO ZUT	QII	P11A	-41	0	-7,4	37
			P21A	2,5	21	-1,8	-17				P21A	2,8	3,3	3,7	27
		QI2	P8	-80	0	20	40			QI2	P8	6	6,5	3,7	20
			P11B	-60	0	3,5	32				P11B	-34	6,7	7,4	24
		QI3	P19C	-41	0	11	11			QI3	P19C	-39	3,3	-3,7	32
			P21C	18	0	3,5	20				P21C	5,5	0	3,7	41
	ODPLYW WÓD Z ZUT	QII	P12B	16	100	20	86		ODPLYW WÓD Z ZUT	QII	P12B	11	100	11	85
			P14A	-64	97	8,9	59				P14A	-35	53	3,7	50
			P22A	-71	0	3,5	34				P22A	-55	6,7	7,4	42
			P23A	90	100	100	100				P23A	85	100	100	100
		QI2	P12A	33	0	14	41			QI2	P12A	-15	33	0	35
			P14	-12	6,7	-1,8	37				P14	-25	6,7	3,7	31
			P16	-12	100	-1,8	59				P16	32	100	3,7	84
			Brak próbki												
		QI3	P22B	-71	0	3,5	35			QI3	P22B	-63	3,3	15	48
			P12	-40	0	0	34				P12	5,6	60	-3,7	53
			P14C	12	0	-1,8	21				P14C	9,9	10	3,7	40
			P20C	-64	0	25	-19				P20C	1,2	3,3	-7,5	33
09.2011	DOPLYW WÓD DO ZUT	QII	P11A	3,9	3,3	0	7,0	12.2011	DOPLYW WÓD DO ZUT	QII	P11A	1,2	10	-7,4	31
			P21A	-9,9	3,3	11	23				P21A	-3,8	3,5	0	5,4
	QI2	P8	-9,3	3,5	3,3	11	QI2		P8	-4,7	9,1	-3,7	20		
		P11B	0,2	6,7	-7,2	25			P11B	0,73	3,3	3,7	19		
	QI3	P19C	-63	0	7,1	32	QI3		P19C	-4,3	0	-7,4	17		

Tabela 23. Ciąg dalszy.

03.2012	ODPLYW WÓD Z ZUT					06.2012	ODPLYW WÓD Z ZUT						
		P21C	99	0	11		19		P21C	-3,4	17	-7,4	7,3
ODPLYW WÓD DO ZUT	QII	P12B	-5,6	100	3,5	84	QII	P12B	87	100	-3,7	90	
		P14A	-28	93	11	29		P14A	0,76	9,7	7,4	6,8	
		P22A	-79	27	11	36		P22A	9,1	16	0	20	
		P23A	93	100	100	100		P23A	88	100	100	100	
		P12A	-36	33	3,5	38		P12A	-14	28	0	30	
	QI2	P14	11	3,3	0	18	QI2	P14	9	10	15	-11	
		P16	Brak próbki					P16	49	100	3,7	74	
		P18B	28	6,7	7,1	38		P18B	-5,8	3,3	-7,4	20	
		P22B	-69	0	7,1	27		P22B	1,2	20	7,4	10	
		P12	14	30	7,1	17		P12	5,8	10	-7,4	26	
	QI3	P14C	-45	3,3	-3,6	16	QI3	P14C	-3,8	3,3	0	12	
		P20C	87	17	0	5,6		P20C	90	60	0	7	
		P11A	-9,7	33	10	27		P11A	13	13	33	1,1	
	DOPLYW WÓD DO ZUT	QII	P21A	-54	20	6,9	15	QII	P21A	3,7	13	-8,4	20
			P8	0,56	10	0	25		P8	7,2	20	-7,7	-5,4
QI2		P11B	14	19	17	13	QI2	P11B	3,5	3,2	-13	4,7	
		P19C	33	10	14	20		P19C	18	13	-13	23	
QI3		P21C	4,9	10	3,5	17	QI3	P21C	4	6,7	-17	25	
		P12B	21	100	14	88		P12B	17	100	21	89	
ODPLYW WÓD Z ZUT	QII	P14A	-58	100	3,5	14	QII	P14A	9,2	53	-17	1,6	
		P22A	-4,1	10	6,9	4,9		P22A	29	13	-8,4	39	
		P23A	89	100	100	100		P23A	90	100	100	100	
		P12A	-5,7	67	24	36		P12A	3,1	83	-17	26	
	QI2	P14	-17	10	6,9	21	QI2	P14	23	85	-13	15	
		P16	39	100	10	87		P16	13	100	-8,4	75	
		P18B	-2,9	13	3,5	30		P18B	2,1	37	-8,4	23	
		P22B	-10	84	0	33		P22B	5	10	0	40	
		P12	-24	23	0	10		P12	0,74	40	-8,4	8,4	
	QI3	P14C	5,8	10	14	12	QI3	P14C	19	17	-17	-3,4	

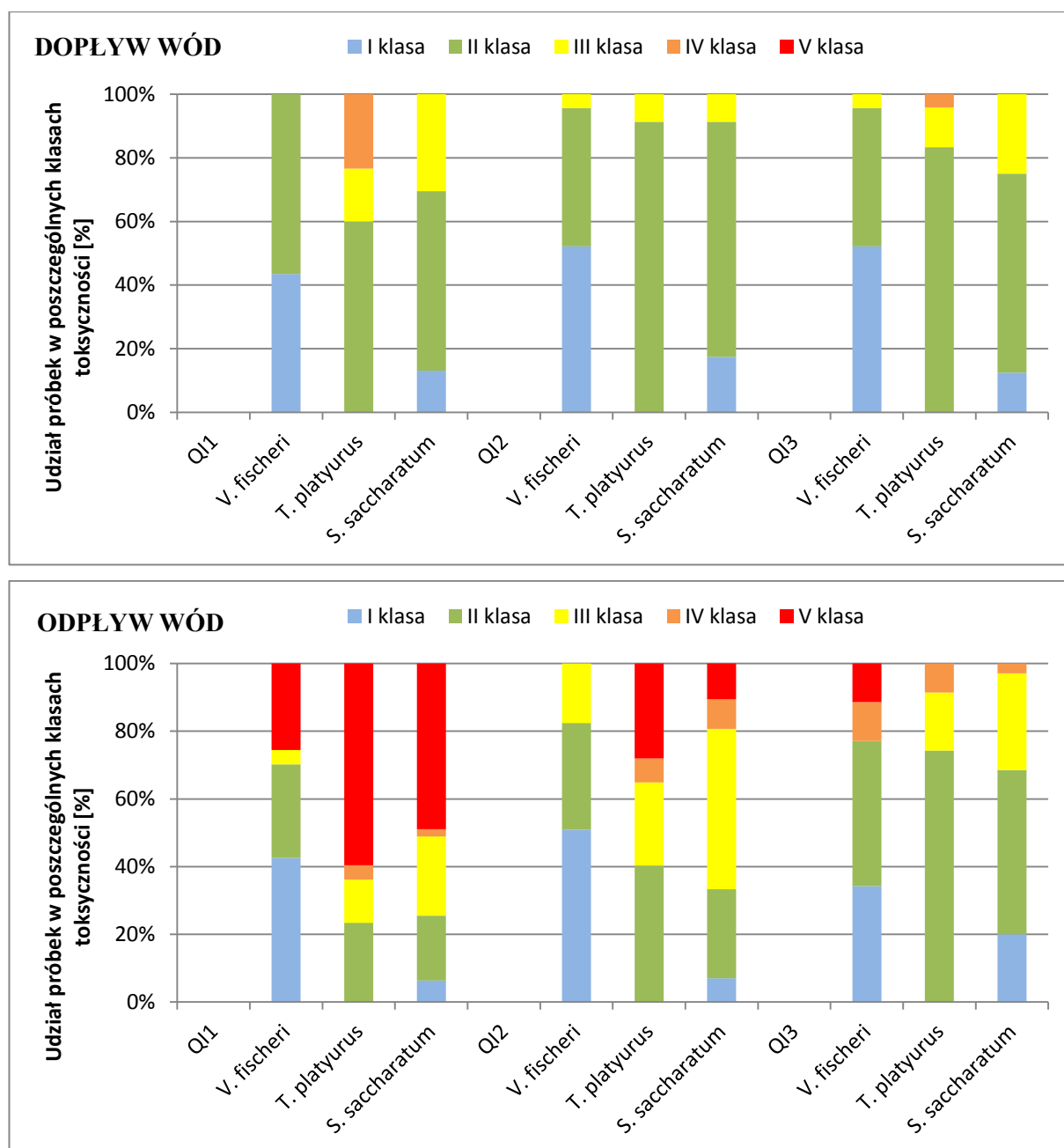
Tabela 23. Ciąg dalszy.

08.2012	DOPLYW WÓD DO ZUT					12.2012	DOPLYW WÓD DO ZUT						
	QI1	P20C	95	17	17		20	QI1	P20C	76	6,7	-25	17
QI1	P11A	0,39	17	-12	6,3	QI1	P11A	24	3,3	3,7	-41		
	P21A	2,3	6,7	-16	3		P21A	10	6,7	11	-19		
QI2	P8	27	23	-12	-24	QI2	P8	1,2	6,7	3,7	-24		
	P11B	0,83	13	-8	7,2		P11B	-10	3,3	0	-29		
QI3	P19C	-41	20	-8	-4,2	QI3	P19C	5,6	13	3,7	-30		
	P21C	11	10	0	8,4		P21C	-3,1	6,7	-7,4	-27		
ODPLYW WÓD Z ZUT	QI1	P12B	2,2	100	0	96	QI1	P12B	41	100	30	81	
		P14A	-2,4	43	-12	-2,8		P14A	-16	17	15	-11	
		P22A	15	30	-16	15		P22A	-4,4	3,3	-11	-8,8	
		P23A	Brak próbki					P23A	79	100	100	100	
	QI2	P12A	-20	53	0	24	QI2	P12A	-1,8	37	-11	1,3	
		P14	23	90	-16	19		P14	26	3,3	-7,4	-37	
		P16	38	100	-16	57		P16	27	90	-11	70	
		P18B	20	50	-4,1	3,1		P18B	13	3,3	7,4	-16	
		P22B	-0,88	30	0	17		P22B	-15	3,3	-3,7	-7,8	
	QI3	P12	-2,7	6,7	-12	8	QI3	P12	-3,1	3,3	15	-24	
		P14C	21	33	-12	-2,6		P14C	14	3,3	-7,4	-13	
		P20C	71	17	-4,1	-9,7		P20C	75	10	0	-53	
02.2013	QI1	P11A	16	37	-7,1	16	QI1	P11A	-18	6,7	3,5	17	
		P21A	15	33	-7,1	20		P21A	Brak próbki				
	QI2	P8	15	10	-3,6	9,5	QI2	P8	-13	30	-3,4	25	
		P11B	Brak próbki					P11B	-20	30	-3,4	21	
	QI3	P19C	13	57	-3,6	28	QI3	P19C	-11	0	-3,4	23	
		P21C	16	20	-3,6	6,3		P21C	-2,1	10	-3,4	24	
	ODPLYW WÓD Z ZUT	QI1	P12B	21	100	-7,1	94	QI1	P12B	-12	100	0	85
			P14A	17	90	0	20		P14A	-10	0	0	36
			P22A	17	43	-7,1	32		P22A	-22	0	0	26
			P23A	82	100	100	100		P23A	94	100	100	100
		QI2	P12A	9,6	87	-3,6	36	QI2	P12A	-21	13	0	43

Tabela 23. Ciąg dalszy.

01.2014	DOPLYW WÓD DO ZUT	P14	Brak próbki				04.2014	DOPLYW WÓD DO ZUT	P14	-22	0	0	18				
			P16	97	3,6	84				P16	35	100	-3,4	85			
01.2014	DOPLYW WÓD DO ZUT	P18B	9,8	73	-3,6	29	04.2014	DOPLYW WÓD DO ZUT	P18B	-28	3,3	3,5	30				
		P22B	7	47	-3,6	33			P22B	-21	57	-3,4	35				
		QI3	P12	7,1	50	-7,1			25	QI3	P12	-27	3,3	3,5	33		
			P14C	Brak próbki					P14C		-20	0	-3,4	28			
	P20C		73	27	-7,1	8,1		P20C	54		3,3	-3,4	13				
	ODPLYW WÓD Z ZUT	QI1	P11A	-11	10	3,5		14	ODPLYW WÓD Z ZUT	QI1	P11A	-9,9	27	3,3	21		
			P21A	-2,8	0	3,5		27			P21A	6	27	0	40		
		QI2	P8	-2,6	3,3	-3,4		8,1		QI2	P8	-5,1	20	0	12		
			P11B	-21	0	-3,4		24			P11B	-11	20	6,7	5,3		
		QI3	P19C	0,94	0	-3,4		24		QI3	P19C	-8,9	33	3,3	20		
			P21C	-8,6	30	0		42			P21C	-1,5	30	0	41		
		QI1	P12B	-20	100	3,5		88		QI1	P12B	6,2	100	0	93		
			P14A	-39	80	3,5		27			P14A	-35	50	0	21		
			P22A	-1,3	6,7	3,5		20			P22A	-30	43	0	33		
			P23A	88	100	100		100			P23A	90	100	100	100		
			QI2	P12A	-23	73		-3,4			38	QI2	P12A	3,5	45	0	36
				P14	-19	0		3,5			23		P14	-7,1	40	0	15
				P16	24	100		3,5			81		P16	41	100	3,3	88
				P18B	-15	20		-3,4			34		P18B	-12	27	0	39
				P22B	-19	29		3,5			40		P22B	-21	40	0	28
QI3			P12	-21	10	-6,8	8,5	QI3			P12	-6,4	59	0	31		
	P14C	9,8	6,7	0	26	P14C	-5,3		9,7	3,3	17						
	P20C	7,8	23	-3,4	26	P20C	1,6		37	0	33						

Na **Rysunku 23** przedstawiono procentowy udział próbek wód podziemnych zlokalizowanych na dopływie i odpływie z ZUT zakwalifikowanych do poszczególnych klas toksyczności opartej o intensywność efektu toksycznego. W przypadku próbek pobranych na dopływie wód do ZUT większość z nich zaliczana jest do I i II klasy toksyczności. Jedynie ze względu na efekt toksyczny wobec skorupiaka *Thamnocephalus platyurus* próbki z warstwy wodonośnej QI1 (30 % badanych próbek) i QI3 (4 % badanych próbek), zostały zakwalifikowane do IV klasy toksyczności. Żadna próbka nie została przyporządkowana do V klasy toksyczności. Próbki wód pobranych na odpływie z ZUT zostały zakwalifikowane głównie do I, II, III i V klasy toksyczności. Najwięcej próbek zostało przyporządkowanych do II klasy toksyczności (147 próbek). V klasa toksyczności została odnotowana dla próbek wód podziemnych pochodzących ze wszystkich warstw wodonośnych. Najbardziej toksyczne były próbki wód pobrane z warstwy wodonośnej QI1. Ze względu na wysoki efekt toksyczny wobec wszystkich (trzech) organizmów wskaźnikowych, 63 próbki zostały zakwalifikowane do V klasy toksyczności. Bardzo wysoki poziom toksyczności ostrej wobec skorupiaka *T. platyurus* wykazało 60 % badanych próbek (pobranych z warstwy QI1). W przypadku próbek pobranych z warstwy wodonośnej QI3, V klasa toksyczności została odnotowana ze względu na wysoki efekt toksyczny wobec jednego organizmu wskaźnikowego - bakterii *V. fischeri*, co stanowiło 11 % badanych próbek.



Rysunek 23. Procentowy udział próbek wód podziemnych na dopływie do ZUT i odpływie z ZUT zaliczonych do odpowiedniej klasy toksyczności na podstawie klasyfikacji opartej o intensywność efektu toksycznego.

4.5.3.2. Ocena parametrów fizyko-chemicznych

Jako kryterium fizykochemicznej oceny jakości wód podziemnych przyjęto rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz. U. Nr 143, poz. 896). W rozporządzeniu tym wyróżnia się pięć klas jakości wód podziemnych:

- klasa I – wody bardzo dobrej jakości,

- klasa II – wody dobrej jakości,
- klasa III – wody zadowalającej jakości,
- klasa IV – wody niezadowalającej jakości,
- klasa V – wody złej jakości.

Zgodnie z w/w rozporządzeniem wody podziemne zaliczone do I, II i III klasy jakości oznaczają dobry stan chemiczny, a do IV i V klasy, oznaczają słaby stan chemiczny. Wartości graniczne wskaźników wód podziemnych przedstawiono w **Tabeli 23**. Wyniki podstawowych analiz fizykochemicznych (wykonanych przez akredytowane laboratoria na zlecenie ZUT) dotyczących oznaczenia odczynu, przewodności elektrycznej właściwej (PEW), ogólnego węgla organicznego (OWO), zawartości związków z grupy WWA oraz wybranych metali (miedź, cynk, ołów, kadm, chrom, rtęć) zestawiono w **Tabeli 24**. Wyniki pozostałych analiz fizyko-chemicznych w zakresie oznaczania zasadowości, twardości ogólnej, zawiesiny ogólnej, mętności, barwy, zapachu, utlenialności, chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT_{Cr}), biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT₅), indeksu fenolowego, ekstraktu eterowego, suchej pozostałości, zawartości chlorków, siarczków, siarczanów, jonu amonowego, azotynów, azotanów, substancji rozpuszczonych, wodorowęglanów oraz metali: sodu, magnezu, potasu, wapnia, manganu, żelaza, niklu przedstawiono w **Załączniku 2**. Parametry te oznaczane są dwa razy w roku.

Tabela 23. Wartości graniczne wskaźników fizyko-chemicznych jakości wód podziemnych zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dn. 23 lipca 2008 r.

Parametr	Jednostka	Wartości graniczne w klasach jakości I-V				
		I	II	III	IV	V
Odczyn	pH	6,5-9,5			<6,5 lub >9,5	
PEW (20°C)	μS/cm	700	2500 ¹⁾	2500 ¹⁾	3000	>3000
OWO	mgC/l	5	10 ¹⁾	10 ¹⁾	20	>20
Miedź	mg/l	0,01	0,05	0,2	0,5	>0,5
Cynk	mg/l	0,05	0,5	1	2	>2
Ołów	mg/l	0,01	0,025	0,1 ¹⁾	0,1 ¹⁾	>0,1
Kadm	mg/l	0,001	0,003	0,005	0,01	>0,01
Chrom (VI)	mg/l	0,01	0,05 ¹⁾	0,05 ¹⁾	0,1	>0,1
Rtęć	mg/l	0,001	0,001 ¹⁾	0,001 ¹⁾	0,005	>0,005
ΣWWA	mg/l	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	>0,0005
Wodorowęglany	mg/l	200	350	500	800	>800
Amonowy jon	mg/l	0,5	1	1,5	3	>3
Azotyny	mg/l	0,03	0,15	0,5	1	>1
Azotany	mg/l	10	25	50	100	>100
Chlorki	mg/l	60	150	250	500	>500
Siarczany	mg/l	60	250 ¹⁾	250 ¹⁾	500	>500
Fenole	mg/l	0,001	0,005	0,01	0,05	>0,05
Sód	mg/l	60	200 ¹⁾	200 ¹⁾	300	>300
Potas	mg/l	10 ¹⁾	10 ¹⁾	15	20	>20
Wapń	mg/l	50	100	200	300	>300

Tabela 23. Ciąg dalszy.

Magnez	mg/l	30	50	100	150	>150
Nikiel	mg/l	0,005	0,01	0,02	0,1	>0,1
Żelazo	mg/l	0,2	1	5	10	>10
Mangan	mg/l	0,05	0,4	1 ¹⁾	1 ¹⁾	>1

¹⁾ Brak dostatecznych podstaw do zróżnicowania wartości granicznych w niektórych klasach jakości. Przy klasyfikacji do oceny przyjmuje się klasę o najwyższej jakości spośród klas posiadających tę samą wartość graniczną.

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że wody podziemne dopływające do ZUT charakteryzują się lepszymi parametrami fizyko-chemicznymi niż wody odpływające. W większości przypadków, wody napływające zostały uznane za wody charakteryzujące się dobrym stanem chemicznym (należące do I – III klasy jakości). Wartość odczynu pH wynosiła średnio 7,3 i wartość graniczna tego parametru w żadnej turze pomiarowej nie została przekroczona. Najczęściej przekraczaniem parametrami były zawartość ołowiu (33 próbki), kadmu (46 próbek) oraz PEW (8 próbek). Próbkę wód pobrane z dwóch punktów: P8 (09.2011) i P11A (02.2013), zostały uznane za wody charakteryzujące się słabym stanem chemicznym (należące do IV klasy jakości). Przekroczenia dotyczyły zawartości OWO (15 mg/l) w przypadku próbki P8 i zawartości Cd (8µg/ml) w przypadku próbki P11A. Od lutego 2013 r. zaobserwowano znaczne polepszenie jakości wód podziemnych dopływających do składowiska, nastąpił m.in. spadek zawartości Cd i Pb. Jedynie w próbce P21C odnotowano przekroczenia wskaźników wartości granicznych (PEW, OWO, zawartość Cr i Cd) przez co zostały one zakwalifikowane do II i IV klasy jakości wód.

Próbki wód podziemnych zlokalizowane na odpływie z ZUT, zostały głównie zakwalifikowane do III, IV i V klasy jakości. Najbardziej zanieczyszczone były próbki wód pobrane z pierwszej i drugiej warstwy wodonośnej. Odczyn badanych próbek był zróżnicowany i mieścił się w zakresie od 6,2 (dla próbki P14A z 12.2011 r.) do 11,0 (dla próbki P20C w 06.2011 r.). Ze względu na wysoką wartość pH (odczyn zasadowy), jaką odnotowano we wszystkich turach w 2011r., próbka P20C została zakwalifikowana do IV klasy. Wzrost zasadowości odczynu wód podziemnych położonych w pobliżu składowiska obserwowany był również w badaniach prowadzonych w innych ośrodkach naukowych [215].

Próbki P12B, P23A położone w pierwszej (przypowierzchniowej) warstwie wodonośnej Q11 oraz P12A i P16 położone w drugiej warstwie wodonośnej Q12, prawie we wszystkich turach pomiarowych charakteryzowały się słabym stanem chemicznym i były zakwalifikowane do IV lub V klasy jakości. Jedynie próbka P12A pobrana w 04.2011r. wykazała dobry stan chemiczny. Jednak ze względu na zawartość Pb (34 µg/ml) i Cd (5 µg/ml) została

zakwalifikowana do III klasy. W próbkach tych odnotowano również przekroczenia zawartości Cr. Najwyższy poziom stężenia równy 0,040 mg/l odnotowano w próbce P23A podczas dwóch tur pomiarowych: 12.2011 i 03.2012. Próbki P12B, P23A, P12A i P16 odznaczały się również wysokim i bardzo wysokim poziomem toksyczności ostrej w stosunku do organizmów wskaźnikowych.

W próbkach zlokalizowanych na odpływie najczęściej odnotowywano podwyższone wartości liczbowe następujących parametrów: PEW, OWO, zawartość Pb, Cd i Cu. Wartości te czasami wielokrotnie przekraczały wartości uzyskane w próbkach na dopływie do ZUT, co świadczy o wpływie składowiska na jakość wód podziemnych. Wartość liczbową PEW wahała się między 206 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P14C, 04.2011 r.) a 30280 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P23A, 09.2013 r.). Do wzrostu wartości PEW mogły przyczynić się m.in. odpady mineralne (odpady budowlane, popioły), które również deponowane są na badanym obszarze. Próbka P23A pobrana w grudniu 2011 r. charakteryzowała się najwyższą zawartością OWO (621 mg/l). W innych ośrodkach naukowych również zaobserwowano podwyższone wartości tych parametrów [216, 217]. Obecność Pb, Cd i Cu w wodach podziemnych może być wynikiem przedostawania się odcieków ze składowiska na którym składowane i utylizowane są m.in. baterie, świetlówki, akumulatory, farby, pojemniki po rozpuszczalnikach, środkach owadobójczych [66].

Ze względu na zawartość Zn w wodach podziemnych na odpływie z ZUT, 39 badanych próbek zostało zakwalifikowanych do II klasy jakości, a jego stężenie było w zakresie 52-365 $\mu\text{g}/\text{l}$. W przypadku pozostałych próbek nie odnotowano przekroczeń wartości granicznych. Obecność cynku w wodach podziemnych może pochodzić z nawozów sztucznych i środków stosowanych do konserwacji drewna, które składowane są na terenie zakładu.

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych zanieczyszczeń organicznych są związki z grupy WWA. Mogą one pochodzić ze spalania paliw kopalnych, smoły węglowej, transportu [218] ale również są wykorzystywane do produkcji np. barwników i tworzyw sztucznych [217]. Przekroczenia odnośnie zawartości sumy związków z grupy WWA odnotowano jedynie w próbkach wód podziemnych zlokalizowanych na odpływie z ZUT. Oznacza to, że ZUT jest głównym źródłem emisji związków z grupy WWA. W próbce P23A wartość graniczna tego parametru była przekroczona w 8 turach, a najwyższą średnią zawartość związków z grupy WWA równą 0,62 $\mu\text{g}/\text{l}$ odnotowano w czerwcu 2012 r. Natomiast w próbce P22B parametr ten został przekroczony tylko podczas jednej tury we wrześniu 2013 r. i wynosił 0,62 $\mu\text{g}/\text{l}$.

Na podstawie wyników analiz przeprowadzonych dla parametrów fizyko-chemicznych (Załącznik 2), które objęte są monitoringiem co drugi kwartał, można zauważyć także

znaczne rozbieżności między punktami zlokalizowanymi na dopływie wód do ZUT i odpływie z ZUT. Średnia zawartość ChZT_{Cr} w próbkach wód dopływających do ZUT była na poziomie od <10 mg/l do 63 mg/l. Natomiast w próbkach wód odpływających wskaźnik ten wynosił od <10 mg/l do 2273 mg/l. Również wartości liczbowe wskaźnika BZT_5 i utlenialności były znacznie wyższe w próbkach wód na odpływie, co świadczy o obecności dużej ilości substancji organicznych i zachodzących intensywnych procesach ich rozkładu. Ze względu na zawartość chlorków, wody na dopływie zostały zakwalifikowane głównie do I klasy jakości. Jedynie próbka P21C należąca do trzeciej warstwy wodonośnej QI3, została przyporządkowana do III klasy. Natomiast większość próbek wód z odpływu została przypisana do I, II i V klasy jakości, co stanowiło odpowiednio 36, 21 i 28 % badanych próbek. W przypadku jonu amonowego, azotynów i azotanów, ich średnia zawartość we wszystkich próbkach wynosiła odpowiednio: $<0,050$ – 2782 mg/l, <10 – 75 mg/l, $<1,0$ – 103 mg/l. Najwyższe wartości liczbowe tych wskaźników odnotowano w próbkach położonych na odpływie z ZUT. Stężenia jonów wapnia i magnezu w wodach dopływających do ZUT mieściły się w zakresie 31 -130 mgCa/l i 2,2 – 19 mgMg/l. Biorąc pod uwagę stężenia między Ca i Mg, wody te można uznać za niskozmineralizowane [219]. Wyjątek stanowią próbki wód pobrane z punktu P21C. Ze względu na większą zawartość jonów Na niż jonów K, można je uznać za wody silnie zmineralizowane. Natomiast w próbkach wód położonych na odpływie, zawartość Ca i Mg znacznie wzrosła. Wynosiła odpowiednio: 4,9 – 513 mgCa/l i $<2,0$ – 198 mgMg/l. Odnotowano również znaczny wzrost Na, Mn, Ni, Fe i siarczanów. Wysokie wartości liczbowe tych parametrów mogą oznaczać, że w próbkach wód podziemnych prawdopodobnie zachodzą procesy biochemicznego utleniania siarczków metali. W efekcie prowadzi to do obniżenia pH wody i wzbogacenia je w inne metale, np. cynk, nikiel [46, 220].

Ze względu na parametry określające zawartości azotynów i fenoli, najwyższą klasą do której zakwalifikowano badane próbki była klasa II, ponieważ wartość liczbową granicy oznaczalności (LOQ) była większa od wartości granicznej tego parametru dla klasy I.

Tabela 24. Wartości liczbowe podstawowych parametrów analizy fizyko-chemicznej próbek wód podziemnych pobranych w rejonie ZUT.

Data pobrania próbki	Lokalizacja próbki	Warstwa wodonośna	Próbka	Odczyn	PEW [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	OWO [mg/l]	Cu [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Cd [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Zn [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Hg [$\mu\text{g}/\text{l}$]	WWA [$\mu\text{g}/\text{l}$]	
04.2011	DOPLYW WÓD DO ZUT	Q11	P11A	7,5	513	1,2	0,0040	<0,010	9,0	2,0	9,0	<0,050	<0,10	
			P21A	7,4	1009	4,9	0,0080	<0,010	43	4,0	14	<0,050	<0,10	
		Q12	P8	7,5	384	4,3	0,0050	<0,010	9	2,0	27	<0,050	<0,10	
			P11B	7,5	550	<1,0	0,0050	<0,010	17	2,0	33	<0,050	<0,10	
		Q13	P19C	7,3	335	1,9	0,0010	<0,010	9,0	1,0	11	<0,050	<0,10	
			P21C	7,7	600	4,9	0,0050	<0,010	9,0	1,0	7,0	<0,050	<0,10	
		ODPLYW WÓD Z ZUT	Q11	P12B	7,1	3000	27	0,010	<0,010	34	5,0	14	<0,050	<0,10
				P14A	6,5	950	6,7	0,0080	<0,010	17	3,0	17	<0,050	<0,10
				P22A	6,7	1206	8,6	0,0090	<0,010	26	4,0	23	<0,050	<0,10
				P23A	7,5	18550	490	0,019	<0,010	103	14	91	<0,050	0,30
			Q12	P12A	6,7	2469	6,1	0,010	<0,010	34	5,0	43	<0,050	<0,10
				P14	7,2	478	3,1	0,004	<0,010	17	2,0	7	<0,050	<0,10
	P16			6,7	5559	69	0,013	0,030	68	10	67	<0,050	<0,10	
	P18B			brak próbki – zbyt niski poziom wody										
	Q13		P22B	6,6	1545	8,0	0,0060	<0,010	34	4,0	6,0	<0,050	<0,10	
			P12	7,3	747	1,8	0,0060	<0,010	17	2,0	100	<0,050	<0,10	
			P14C	7,2	206	1,2	0,0030	<0,010	<1,0	1,0	13	<0,050	<0,10	
			P20C	10,9	640	1,2	0,0040	<0,010	17	1,0	13	<0,050	<0,10	
	06.2011	DOPLYW WÓD DO ZUT	Q11	P11A	7,7	545	<1,0	0,0040	<0,010	34	4,0	30	<0,050	<0,10
				P21A	7,7	371	2,5	0,0040	<0,010	17	4,0	17	<0,050	<0,10
			Q12	P8	7,5	392	3,7	0,0050	<0,010	26	4,0	43	<0,050	<0,10
				P11B	7,5	471	<1,0	0,0040	<0,010	26	4,0	18	<0,050	<0,10
			Q13	P19C	7,3	285	1,2	0,0010	<0,010	17	2,0	11	<0,050	<0,10
				P21C	7,7	667	4,9	0,0010	<0,010	9,0	1,0	2,0	<0,050	<0,10
ODPLYW WÓD Z ZUT			Q11	P12B	7,2	3697	8,6	0,018	0,010	68	9,0	24	<0,050	<0,10
				P14A	6,7	1160	4,9	0,010	<0,010	51	6,0	27	<0,050	<0,10
				P22A	7,0	539	7,4	0,0040	<0,010	26	4,0	19	<0,050	<0,10
				P23A	7,5	20264	18	0,033	0,020	171	27	130	<0,050	<0,10
			Q12	P12A	7,0	2523	4,9	0,015	0,010	68	11	95	<0,050	<0,10
				P14	7,4	604	3,7	0,014	<0,010	34	4,0	234	<0,050	<0,10
		P16		6,9	5041	22	0,014	0,020	111	15	34	<0,050	<0,10	
		P18B		6,7	1308	12	0,0060	<0,010	43	6,0	34	<0,050	<0,10	
		Q13	P22B	7,0	1085	7,4	0,0030	<0,010	34	5,0	8,0	<0,050	<0,10	
			P12	7,4	758	1,2	0,0050	<0,010	34	5,0	54	<0,050	<0,10	
			P14C	7,3	214	1,2	0,0010	0,012	9,0	2,0	12	<0,050	<0,10	
			P20C	11	700	1,2	0,0060	<0,010	26	3,0	11	<0,050	<0,10	

Tabela 24. Ciąg dalszy.

09.2011	DOPLYW WÓD DO ZUT												12.2011	DOPLYW WÓD DO ZUT													
	QI1	P11A	7,4	511	<1,0	0,0040	<0,010	34	5,0	29	<0,010	<0,10		QI1	P11A	7,5	495	<1,0	0,0020	<0,010	16	3,0	4,0	<0,010	<0,10		
09.2011	DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P21A	7,5	292	1,8	0,0030	<0,010	9,0	2,0	19	<0,010	<0,10	QI1	P21A	7,7	300	5,0	0,0020	<0,010	10	2,0	24	<0,010	<0,10		
			QI2	P8	7,2	392	15	0,0040	<0,010	34	4,0	29	<0,010		<0,10	QI2	P8	7,4	383	1,8	0,0030	<0,010	16	4,0	20	<0,010	<0,10
		QI2	P11B	7,3	547	<1,0	0,0040	<0,010	34	5,0	29	<0,010	<0,10	QI2	P11B	7,5	532	<1,0	0,0030	<0,010	6,0	4,0	20	<0,010	<0,10		
			QI3	P19C	7,3	312	1,9	0,0010	<0,010	17	2,0	14	<0,010		<0,10	QI3	P19C	7,6	296	<1,0	0,0010	<0,010	12	2,0	2,0	<0,010	<0,10
		QI3	P21C	7,2	744	4,9	0,0030	<0,010	17	3,0	17	<0,010	<0,10	QI3	P21C	6,8	790	2,5	0,0040	<0,010	15	4,0	16	<0,010	<0,10		
			QI1	P12B	6,9	3744	8,6	0,011	0,010	85	11	45	<0,010		<0,10	QI1	P12B	7,0	4014	37	0,010	0,020	64	11	18	<0,010	<0,10
	09.2011	ODPLYW WÓD Z ZUT	QI1	P14A	6,3	1243	3,1	0,0080	<0,010	43	6,0	203	<0,010	<0,10	QI1	P14A	6,2	1183	8,5	0,0060	<0,010	42	7,0	10	<0,010	<0,10	
				P22A	6,8	1050	6,1	0,010	<0,010	43	6,0	46	<0,010	<0,10		P22A	6,9	879	5,6	0,0040	<0,010	24	5,0	43	<0,010	<0,10	
				P23A	7,4	21873	578	0,049	0,020	205	32	152	<0,010	<0,10		P23A	8,1	21030	621	0,056	0,040	158	28	118	<0,010	0,50	
				QI2	P12A	6,5	3520	2,5	0,018	0,020	111	14	26	<0,010		<0,10	QI2	P12A	6,5	3212	6,0	0,011	0,020	65	11	21	<0,010
			QI2	P14	7,3	577	2,5	0,0040	<0,010	34	5,0	32	<0,010	<0,10	QI2	P14	7,4	539	14	0,0030	<0,010	26	5,0	11	<0,010	<0,10	
				P16	brak próbki – zbyt niski poziom wody											QI2	P16	6,7	5008	68	0,014	0,030	95	17	86	<0,010	<0,10
				P18B	6,6	1356	9,7	0,010	<0,010	51	7,0	47	<0,010	<0,10			P18B	6,6	1291	14	0,0060	<0,010	44	7,0	56	<0,010	<0,10
				P22B	6,6	1453	4,9	0,0080	0,010	77	10	44	<0,010	<0,10			P22B	6,8	1188	3,1	0,0090	0,010	53	8,0	47	<0,010	<0,10
			QI3	P12	7,1	751	1,2	0,0060	<0,010	34	5,0	145	<0,010	<0,10	QI3		P12	6,7	729	<1,0	0,0070	<0,010	29	5,0	127	<0,010	<0,10
			QI3	P14C	7,1	212	<1,0	0,0030	<0,010	9,0	6,0	19	<0,010	<0,10	QI3	P14C	7,0	217	3,0	0,0010	<0,010	8,0	2,0	11	<0,010	<0,10	
				P20C	10,5	576	<1,0	0,0080	<0,010	9,0	1,0	30	<0,010	<0,10		P20C	10	582	<1,0	0,0030	<0,010	18	3,0	17	<0,010	<0,10	
			03.2012	DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	7,6	514	<1,0	0,0070	<0,010	19	3,0	18	<0,010	<0,10	QI1	P11A	7,4	510	<1,0	0,0060	<0,010	34	4,0	16	<0,010
P21A		7,8				292	2,5	0,0030	<0,010	13	2,0	19	<0,010	<0,10	P21A	7,7		364	2,5	0,0040	<0,010	17	3,0	43	<0,010	<0,10	
QI2		P8			7,6	410	3,7	0,018	<0,010	19	4,0	27	<0,010	<0,10	QI2	P8	7,2	387	<1,0	0,0080	<0,010	34	4,0	46	<0,010	<0,10	
		P11B			7,6	537	<1,0	0,0070	<0,010	18	4,0	24	<0,010	<0,10		P11B	7,4	530	<1,0	0,0080	<0,010	34	5,0	42	<0,010	<0,10	
QI3		P19C			7,6	601	<1,0	0,0020	<0,010	7,0	2,0	10	<0,010	<0,10	QI3	P19C	7,5	302	1,2	0,0060	<0,010	26	3,0	8,0	<0,010	<0,10	
		P21C			7,6	698	3,7	0,0050	<0,010	14	3,0	16	<0,010	<0,10		P21C	7,2	747	8,7	0,0090	<0,010	17	4,0	11	<0,010	<0,10	
06.2012		DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	7,6	514	<1,0	0,0070	<0,010	19	3,0	18	<0,010	<0,10	QI1	P11A	7,4	510	<1,0	0,0060	<0,010	34	4,0	16	<0,010	<0,10	
	P21A			7,8	292	2,5	0,0030	<0,010	13	2,0	19	<0,010	<0,10	P21A		7,7	364	2,5	0,0040	<0,010	17	3,0	43	<0,010	<0,10		
	QI2		P8	7,6	410	3,7	0,018	<0,010	19	4,0	27	<0,010	<0,10	QI2	P8	7,2	387	<1,0	0,0080	<0,010	34	4,0	46	<0,010	<0,10		
			P11B	7,6	537	<1,0	0,0070	<0,010	18	4,0	24	<0,010	<0,10		P11B	7,4	530	<1,0	0,0080	<0,010	34	5,0	42	<0,010	<0,10		
	QI3		P19C	7,6	601	<1,0	0,0020	<0,010	7,0	2,0	10	<0,010	<0,10	QI3	P19C	7,5	302	1,2	0,0060	<0,010	26	3,0	8,0	<0,010	<0,10		
			P21C	7,6	698	3,7	0,0050	<0,010	14	3,0	16	<0,010	<0,10		P21C	7,2	747	8,7	0,0090	<0,010	17	4,0	11	<0,010	<0,10		

Tabela 24. Ciąg dalszy.

08.2012	ODPLYW WÓD Z ZUT												12.2012	ODPLYW WÓD Z ZUT																					
	QII						QI2							QI3						QII						QI2						QI3			
	P12B	7,0	4755	65	0,014	<0,010	63	12	23	<0,010	<0,10		P12B	7,1	4295	28	0,013	<0,010	60	4,0	20	<0,010	<0,10												
	P14A	6,4	1389	12	0,012	<0,010	50	7,0	33	<0,010	<0,10		P14A	6,7	806	7,4	0,014	<0,010	43	5,0	21	<0,010	<0,10												
	P22A	6,9	1056	11	0,0080	<0,010	23	4,0	33	<0,010	<0,10		P22A	7,2	482	13	0,0080	<0,010	34	4,0	24	<0,010	<0,10												
	P23A	7,5	13609	493	0,049	0,040	154	28	169	<0,010	<0,10		P23A	7,5	24382	526	0,070	0,020	148	23	230	<0,010	0,64												
	P12A	6,6	3661	8,7	0,016	<0,010	68	12	22	<0,010	<0,10		P12A	6,7	3233	4,8	0,018	0,01	85	4,0	49	<0,010	<0,10												
	P14	7,7	539	7,5	0,0080	<0,010	23	3,0	15	<0,010	<0,10		P14	9,0	385	3,6	0,0060	<0,010	26	2,0	19	<0,010	<0,10												
	P16	6,8	5883	77	0,017	0,020	85	15	44	<0,010	<0,10		P16	6,8	5530	59	0,0060	<0,010	94	10	35	<0,010	<0,10												
	P18B	6,7	601	12	0,0070	<0,010	30	6,0	27	<0,010	<0,10		P18B	6,7	1335	6,8	0,015	<0,010	60	4,0	28	<0,010	<0,10												
	P22B	6,9	1721	9,9	0,0070	<0,010	45	7,0	19	<0,010	<0,10		P22B	6,8	1244	6,2	0,010	<0,010	68	4,0	22	<0,010	<0,10												
	P12	6,7	778	<1,0	0,010	<0,010	28	5,0	110	<0,010	<0,10		P12	6,7	770	<1,0	0,013	<0,010	43	6,0	130	<0,010	<0,10												
	P14C	7,1	215	<1,0	0,0030	<0,010	5,0	1,0	8,0	<0,010	<0,10		P14C	7,2	220	1,9	0,0060	<0,010	9,0	2,0	27	<0,010	<0,10												
	P20C	8,9	577	<1,0	0,0040	<0,010	13	3,0	12	<0,010	<0,10		P20C	7,4	582	9,2	0,0060	<0,010	26	3,0	12	<0,010	<0,10												
08.2012	DOPLYW WÓD DO ZUT												12.2012	DOPLYW WÓD DO ZUT																					
		P11A	7,4	487	<1,0	0,011	<0,010	28	4,0	30	<0,010	<0,10			P11A	7,4	488	<1,0	0,0030	<0,010	14	3,0	6,0	<0,010	<0,10										
		P21A	7,4	285	3,7	0,0050	<0,010	9,0	2,0	26	<0,010	<0,10			P21A	7,2	286	2,5	0,0030	<0,010	9,0	2,0	12	<0,010	<0,10										
		P8	7,5	178	<1,0	0,015	<0,010	15	3,0	22	<0,010	<0,10			P8	7,4	392	<1,0	0,0030	<0,010	24	4,0	20	<0,010	<0,10										
		P11B	7,4	516	1,2	0,0090	<0,010	26	4,0	35	<0,010	<0,10			P11B	7,4	536	<1,0	0,0020	<0,010	9,0	2,0	18	<0,010	<0,10										
		P19C	7,6	285	1,2	0,0030	<0,010	9,0	2,0	9,0	<0,010	<0,10			P19C	7,6	323	<1,0	0,0020	<0,010	9,0	1,0	4,0	<0,010	<0,10										
		P21C	6,9	723	2,5	0,0060	<0,010	12	2,0	14	<0,010	<0,10			P21C	7,1	798]	8,7	0,0040	<0,010	9,0	2,0	13	<0,010	<0,10										
		P12B	7,0	3629	33	0,010	<0,010	54	4,0	18	<0,010	<0,10			P12B	7,0	4454	28	0,012	0,010	60	7,0	20	<0,010	<0,10										
		P14A	6,5	866	11	0,011	<0,010	36	4,0	18	<0,010	<0,10			P14A	6,3	1275	11	0,0060	<0,010	36	5,0	16	<0,010	<0,10										
		P22A	6,9	730	13	0,0090	<0,010	28	3,0	18	<0,010	<0,10			P22A	7,2	703	3,7	0,0060	<0,010	22	4,0	36	<0,010	<0,10										
		P23A	brak próbki – zbyt niski poziom wody												P23A	7,5	18651	373	0,049	0,030	96	20	99	<0,010	0,20										
		P12A	6,4	3600	3,7	0,015	0,010	77	4,0	38	<0,010	<0,10			P12A	6,5	3927	9,3	0,014	0,01	54	7,0	24	<0,010	<0,10										
	P14	7,2	579	6,8	0,0050	<0,010	26	2,0	15	<0,010	<0,10		P14	7,6	582	4,4	0,0050	<0,010	24	4,0	13	<0,010	<0,10												
	P16	6,6	5537	46	0,0080	0,010	74	6,0	33	<0,010	<0,10		P16	6,8	6444	45	0,0080	0,020	84	12	93	<0,010	<0,10												

Tabela 24. Ciąg dalszy.

02.2013	DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P18B	6,7	1322	11	0,011	<0,010	54	4,0	24	<0,010	<0,10
			P22B	6,6	1244	9,3	0,011	<0,010	56	4,0	18	<0,010	<0,10
		QI3	P12	6,8	829	<1,0	0,010	<0,010	36	5,0	89	<0,010	<0,10
			P14C	7,3	250	3,1	0,0060	<0,010	8,0	1,0	22	<0,010	<0,10
			P20C	7,7	591	<1,0	0,0070	<0,010	26	2,0	10	<0,010	<0,10
		ODPLYW WÓD Z ZUT	QII	P11A	7,6	476	<1,0	<0,010	<0,010	<5,0	8,0	40	<0,050
	P21A			7,8	625	<1,0	<0,010	<0,010	<5,0	<1,0	<30	<0,050	<0,10
	QI2		P8	7,6	384	<1,0	<0,010	<0,010	<5,0	<1,0	<30	<0,050	<0,10
			P11B	brak próbki									
	QI3		P19C	7,7	556	2,5	<0,010	<0,010	<5,0	<1,0	<30	<0,050	<0,10
			P21C	7,6	631	4,4	<0,010	<0,010	<5,0	2,0	<30	<0,050	<0,10
	09.2013	DOPLYW WÓD DO ZUT	QII	P11A	7,9	578	3,0	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050
P21A				brak próbki									
QI2			P8	7,6	434	<1,0	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,10
			P11B	7,7	590	1,2	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	37	<0,050	<0,10
QI3			P19C	7,8	348	1,2	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,10
			P21C	7,3	684	5,5	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,10
ODPLYW WÓD Z ZUT		QII	P12B	7,0	4050	31	<0,010	<0,010	<5,0	<1,0	112	<0,050	<0,10
			P14A	6,4	1200	9,9	<0,010	<0,010	<5,0	<1,0	<30	0,13	<0,10
			P22A	7,2	667	3,8	<0,010	<0,010	<5,0	<1,0	37	<0,050	<0,10
			P23A	7,4	12289	371	0,059	<0,010	53	18	365	<0,050	0,25
		QI2	P12A	6,7	5234	17	0,024	<0,010	<5,0	1,0	78	0,12	<0,10
			P14	brak próbki									
P16	6,8		5244	36	<0,010	<0,010	<5,0	<1,0	<30	0,28	<0,10		
QI3	P18B	6,7	1222	13	0,029	<0,010	<5,0	2,0	109	0,23	<0,10		
	P22B	6,9	1650	4,9	<0,010	<0,010	<5,0	3,0	34	<0,050	<0,10		
DOPLYW WÓD DO ZUT	QII	P12B	7,0	2800	17	<0,010	<0,010	<5,0	0,50	40	<0,050	<0,10	
		P14A	6,7	1445	8,5	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,10	
	QI2	P22A	7,0	816	3,0	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	52	<0,050	<0,10	
		P23A	7,7	30280	304	0,029	<0,010	13	7,0	129	0,30	0,62	
		P12A	7,4	3822	15	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	33	<0,050	<0,10	
		P14	7,1	716	3,7	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,10	
QI3	P16	6,8	6502	55	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	150	<0,050	<0,10		
	P18B	7,7	1893	11	<0,010	<0,010	<5,0	0,6	117	<0,050	<0,10		
ODPLYW WÓD Z ZUT	QII	P22B	7,4	1639	6,7	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	77	<0,050	0,62	
		P12	7,0	937	<1,0	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	190	<0,050	<0,10	
	QI3	P14C	7,1	660	6,1	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,10	
		P20C	7,2	974	6,1	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	70	<0,050	<0,10	

Tabela 24. Ciąg dalszy.

01.2014													04.2014												
DOPLYW WÓD DO ZUT						DOPLYW WÓD DO ZUT						DOPLYW WÓD DO ZUT						DOPLYW WÓD DO ZUT							
ODPLYW WÓD Z ZUT						ODPLYW WÓD Z ZUT						ODPLYW WÓD Z ZUT						ODPLYW WÓD Z ZUT							
QII	P11A	7,0	590	4,2	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030	QII	P11A	7,2	524	2,5	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
	P21A	7,5	284	<1,0	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		P21A	7,0	318	2,5	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
QI2	P8	7,1	404	<1,0	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030	QI2	P8	6,8	423	4,3	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
	P11B	7,6	531	<1,0	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		P11B	7,1	559	1,2	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
QI3	P19C	7,4	353	1,8	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030	QI3	P19C	6,9	296	1,9	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
	P21C	6,9	978	3,7	<0,010	0,015	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		P21C	6,8	747	2,5	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
QII	P12B	7,0	3420	23	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030	QII	P12B	6,9	3607	15	0,013	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
	P14A	6,5	1380	11	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	60	<0,050	<0,030		P14A	6,5	1208	12	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
	P22A	7,1	769	1,8	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		P22A	6,7	854	1,2	0,011	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
	P23A	7,5	18041	245	0,058	0,010	19	9,0	281	0,10	0,52		P23A	7,6	21102	156	0,025	<0,010	19	<0,40	112	0,10	0,61		
QI2	P12A	6,5	3578	13	0,016	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030	QI2	P12A	6,3	4113	14	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
	P14	7,7	684	3,1	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		P14	6,9	578	3,1	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
	P16	6,5	5633	25	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	72	<0,050	<0,030		P16	6,5	5762	59	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
	P18B	6,6	1512	4,9	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		P18B	6,9	1953	4,9	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
	P22B	7,2	1716	9,2	<0,010	0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		P22B	6,5	1587	16	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
QI3	P12	6,9	1250	1,2	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	166	<0,050	<0,030	QI3	P12	6,3	1129	4,3	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	62	<0,050	<0,030		
	P14C	7,5	324	3,7	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		P14C	7,3	252	2,5	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		
	P20C	6,9	2637	11	<0,010	0,012	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		P20C	6,8	2191	12	<0,010	<0,010	<5,0	<0,40	<30	<0,050	<0,030		

4.5.3.3. Identyfikacja związków organicznych

Za pomocą techniki GC-MS przeprowadzono identyfikację związków organicznych ekstraktów dichlorometanowych próbek wód podziemnych pobranych w dwóch turach pomiarowych (02.2013 i 09.2013). Uzyskane wyniki zestawiono w **Tabeli 25 i 26**.

W badanych próbkach wód podziemnych, pochodzących z obu tur pomiarowych, występowała szeroka gama związków organicznych. Zidentyfikowano m.in. benzen, toluen, 2,3-dimetylobuten, heksen podstawiony grupami metylowymi, ftalany, związki cykliczne, alkanany, alkeny czy związki zawierające azot, chlor albo siarkę. Największą liczbę związków zidentyfikowano w próbkach położonych na odpływie wód z ZUT.

W próbkach wód dopływających do ZUT w największej ilości występowały ftalany, związki cykliczne, alkeny i rozgałęzione alkanany. W lutym 2013 r. we wszystkich próbkach zidentyfikowano toluen, a w trzech próbkach (P12A, P19C, P21C) benzen. Jednak jedynie próbka P19C charakteryzowała się wysokim poziomem toksyczności ostrej wobec skorupiaka *T. platyurus* (57%). W próbce tej stwierdzono dużą ilość toluenu i średnią benzenu. We wrześniu 2013 r. w próbce P19C nie zidentyfikowano tych związków i próbka wykazała niski poziom toksyczności. Obecność benzenu i toluenu stwierdzono również w próbce P21C ale ich ilość była na tyle mała, że nie wywołała wysokiego efektu toksycznego u organizmów wskaźnikowych. Obecność toluenu w wodach podziemnych dopływających do ZUT może być wynikiem beztlenowych procesów biologicznych, jakie obserwuje się m.in. we wstępnych osadach ściekowych. Skład wszystkich próbek w poszczególnych warstwach wodonośnych nie różnił się między sobą znacząco.

We wszystkich próbkach wód pobranych z piezometrów zlokalizowanych na odpływie, w największej ilości występowały rozgałęzione alkanany, alkeny, związki cykliczne i ftalany. W próbkach P23A położonej w pierwszej warstwie wodonośnej i P22B położonej w drugiej warstwie wodonośnej, zidentyfikowano związki z grupy WWA, a mianowicie: naftalen, fluoren, antracen, fenantren, fluoranten, piren, benzo(a)antracen i benzo(k)fluoranten. Zawartość tych związków we wrześniu 2013 r. była znacznie większa niż w lutym 2013 r. Potwierdzają to również wyniki z analiz fizyko-chemicznych. W ramach monitoringu środowiskowego badane są inne związki z grupy WWA niż zidentyfikowane w badanych próbkach, więc rzeczywiste wyniki mogą się nieco różnić.

Tabela 25. Klasyfikacja grup funkcyjnych i związków zidentyfikowanych w próbkach pobranych z piezometrów zlokalizowanych na dopływie i odpływie wód z ZUT – 02.2013.

Zidentyfikowane związki lub grupy funkcyjne	DOPLYW WÓD				ODPLYW WÓD									
	QI1	QI2	QI3		QI1				QI2				QI3	
	P11A	P8	P19C	P21C	P12B	P14A	P22A	P23A	P12A	P16	P18B	P22B	P12	P20C
benzen	M	nd	S	M	S	M	M	BD	M	D	M	BM	M	D
toluen	S	S	D	S	S	D	S	M	D	S	S	M	S	BD
p-,o-,m-ksylen	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	M	BM	nd	nd	nd	nd	BD
naftalen	BM	nd	nd	nd	nd	nd	nd	M	nd	nd	nd	BM	BM	nd
fluoren	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	S	nd	nd	nd	BM	nd	nd
antracen	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	S	nd	nd	nd	M	nd	nd
fenantren	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D	nd	nd	nd	M	nd	nd
fluoranten	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	M	nd	nd	nd	M	nd	nd
piren	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D	nd	nd	nd	M	BM	nd
benzo(a)antracen	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	S	nd	nd	nd	BM	nd	nd
benzo(k)fluoranten	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	BM	nd	nd	nd	BM	nd	nd
fenol i pochodne	M	nd	nd	nd	S	nd	nd	BD	nd	nd	nd	BM	nd	BD
2-metylopentanal	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,3-dimetylobuten	BM	nd	nd	nd	nd	BM	BM	nd	nd	nd	nd	M	nd	nd
2,3-dimetylohepten	S	M	S	M	S	S	nd	M	S	M	S	S	M	nd
1,2,3,4,5- pentametylocyklopentan	S	M	S	M	nd	nd	D	D	S	nd	S	BD	M	M
heksan podstawiony grupami metylowymi	M	nd	M	M	nd	M	nd	M	nd	nd	nd	D	nd	nd
heksen podstawiony grupami metylowymi	D	M	M	M	D	S	S	D	S	S	S	BD	D	M
pochodna octanu	S	M	M	M	nd	nd	M	BM	nd	nd	nd	S	nd	M
pochodna furanu	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	M	nd	nd	nd	nd	nd

Tabela 25. Ciąg dalszy.

ftalany	M	BM	BD	nd	nd	nd	nd	D	M	nd	nd	M	nd	D
terpeny	nd	nd	nd	M	nd	nd	nd	M	nd	nd	nd	nd	nd	nd
związki cykliczne	M	M	BD	M	M	S	D	D	M	BD	D	BD	D	BD
związki policykliczne	nd	nd	M	nd	nd	nd	BD	BD	nd	M	M	S	M	M
Bisfenol A	nd	nd	nd	M	nd	M	M	S	nd	S	M	BM	nd	S
alkany	D	D	S	D	D	S	D	D	BD	D	BD	BD	D	BD
alkeny	BD	M	D	S	D	S	S	BD	D	D	D	BD	D	D
alkiny	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	BM	M	nd	nd	nd	nd	nd
kwasy karboksylowe	BM	BM	BM	nd	BM	nd	BM	BM	nd	M	M	BM	M	nd
etry	M	M	M	nd	D	nd	nd	M	S	M	M	M	M	nd
estry	M	M	nd	nd	nd	nd	D	BM	M	S	M	BM	M	M
alkohole	nd	nd	nd	M	M	D	M	M	M	S	M	M	M	nd
aldehydy	nd	nd	nd	nd	M	nd	nd	M	nd	nd	M	M	nd	nd
ketony	M	M	S	M	D	S	S	M	D	M	M	M	S	M
związki zawierające N	M	M	nd	nd	nd	M	M	M	M	S	M	BM	M	M
związki zawierające Cl	D	BM	S	S	S	S	D	BM	D	S	D	BM	D	M
związki zawierające S	M	M	D	nd	D	nd	nd	BM	nd	nd	M	nd	nd	nd

Intensywność pików: nd- niezidentyfikowano; BM- bardzo mała; M- mała; S- średnia; D- duża; BD- bardzo duża.

Tabela 26. Klasyfikacja grup funkcyjnych i związków zidentyfikowanych w próbkach pobranych z piezometrów zlokalizowanych na dopływie i odpływie wód z ZUT– 09.2013.

Zidentyfikowane związki lub grupy funkcyjne	DOPLYW WÓD					ODPLYW WÓD										
	QI1	QI2		QI3		QI1				QI2				QI3		
	P11A	P8	P11B	P19C	P21C	P12B	P14A	P22A	P23A	P12A	P14	P16	P18B	P22B	P14C	P20C
benzen	nd	nd	nd	nd	M	BM	BM	BM	BD	nd	nd	S	nd	BD	nd	BD
toluen	nd	nd	nd	nd	M	S	nd	M	nd	nd	M	nd	nd	S	M	D
p-,o-,m-ksylen	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	M	nd	nd	nd	nd	nd	nd	BD
naftalen	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	S	nd	nd	nd	nd	D	nd	nd
fluoren	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	BD	nd	nd	nd	nd	BD	nd	nd
antracen	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	BD	nd	nd	nd	nd	BD	nd	nd
fenantren	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	M	nd	nd	nd	nd	S	nd	nd
fluoranten	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	BD	nd	nd	nd	nd	BD	nd	nd
piren	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D	nd	nd	nd	nd	S	nd	nd
benzo(a)antracen	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	M	nd	nd	nd	nd	D	nd	nd
benzo(k)fluoranten	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	BD	nd	nd	nd	nd	S	nd	nd
fenol i pochodne	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D
2-metylopentanal	M	M	M	M	nd	M	M	nd	nd	M	nd	nd	M	nd	nd	BM
2,3-dimetylobuten	M	BM	M	M	M	nd	nd	nd	BM	M	nd	M	M	BM	nd	nd
2,3-dimetylohepten	BM	BM	BM	BM	S	BM	BM	D	nd	BM	M	M	BM	nd	M	nd
1,2,3,4,5-pentametylo- cyklopentan	D	S	S	D	BD	D	D	BD	nd	D	BD	D	S	M	BD	S
heksan podstawiony grupami metylowymi	nd	nd	BM	M	M	BM	BM	BM	nd	BM	BM	BM	M	D	BM	BM
heksen podstawiony grupami metylowymi	M	M	M	M	BD	S	BM	BD	nd	M	BD	D	M	nd	BD	M
pochodna octanu	M	M	BM	M	S	S	BM	BM	nd	M	BM	BM	M	nd	BM	M

Tabela 26. Ciąg dalszy.

pochodna furanu	BM	BM	BM	BM	nd	BM	BM	nd	nd	BM	nd	nd	BM	M	nd	nd
ftalany	M	M	BD	BD	BD	D	D	S	nd	S	S	S	S	nd	M	M
terpeny	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	BM	nd	M	nd	nd	nd	nd
związki cykliczne	S	S	S	S	BD	D	D	BD	D	D	BD	M	S	D	BD	S
związki policykliczne	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D	nd	nd	nd	nd	D	nd	nd
Bisfenol A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	S	nd	BM	BM	BM	nd	BM	nd
alkany	D	D	D	BD	BD	BD	BD	BD	BD	D	M	D	S	BD	M	M
alkeny	BD	M	D	D	BD	S	BM	BD	BD	S	BD	D	S	D	BD	S
alkiny	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
kwasy karboksylowe	BM	BM	BM	BM	nd	BM	nd	BM	BM	BM	BM	BM	BM	BM	nd	BM
etry	nd	nd	BM	M	BM	BM	BM	BM	nd	BM	BM	M	BM	M	BM	BM
estry	S	nd	BM	nd	BM	nd	nd	BM	nd	BM	BM	BM	BM	nd	BM	BM
alkohole	M	BM	M	nd	M	M	BM	M	nd	BM	M	M	BM	nd	M	BM
aldehydy	BM	BM	M	nd	BM	M	BM	BM	nd	BM	M	BM	BM	nd	M	BM
ketony	M	M	M	S	BM	M	BM	BM	D	BM	M	S	BM	D	M	M
związki zawierające N	BM	M	BM	nd	nd	M	M	BM	nd	BM	nd	M	BM	S	nd	nd
związki zawierające Cl	M	M	M	S	M	M	BM	M	nd	BM	BM	BM	M	nd	BM	nd
związki zawierające S	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	BM	nd	M	nd	nd

Intensywność pików: nd- niezidentyfikowano; BM- bardzo mała; M- mała; S- średnia; D- duża; BD- bardzo duża

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r., w próbkach wód podziemnych badane są następujące związki z grupy WWA: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(ah)antracen, benzo(ghi)perylene, indeno(123-cd)piren. W lutym 2013 r. całkowite stężenie sumy 6 związków z grupy WWA w próbce P23A wynosiło 0,25 µg/l, a w próbce P22B było < 0,10 µg/l. Natomiast we wrześniu 2013 r. w obydwu punktach uzyskano takie samo stężenie sumy związków z grupy WWA równe 0,62 µg/l. Źródłem związków z grupy WWA w wodach podziemnych mogą być zdeponowane odpady jak i procesy rozkładu materii organicznej zawartej w odpadach [221]. Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że zawartość związków z grupy WWA w wodach podziemnych zlokalizowanych w pobliżu składowisk zależy od rodzaju składowanych odpadów, wieku składowiska, ukształtowania terenu oraz pory roku. Przykładowo w wodach podziemnych pobranych w pobliżu składowiska odpadów komunalnych w Zhoukou (Chiny) badano 11 związków z grupy WWA: acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten. Poziom stężeń związków z grupy WWA był w zakresie 0,04 – 2,08 µg/l w maju oraz 0,07 – 0,44 µg/l w grudniu [222]. Natomiast na składowisku odpadów komunalnych w Hryniewiczach na Podlasiu, średnie stężenie sumy 6 związków z grupy WWA było większe w wodach podziemnych dopływających do składowiska niż odpływających. Wynosiło odpowiednio 3,29 µg/l i 2,78 µg/l [217]. Z kolei na składowisku odpadów komunalnych w Opolu zawartość sumy 16 związków z grupy WWA uległa w czasie zmniejszeniu. W 1997 r. stężenie tych związków mieściło się w granicach 3,32 - 9,03 µg/l, a w 2006 r. 0,33 – 1,08 µg/l [223]. Na składowisku, na którym składowane są odpady po oddzieleniu substancji organicznej, stężenie sumy 6 związków z grupy WWA wynosiło od <0,01 µg/l do 0,64 µg/l, a w przypadku składowania odpadów zmieszanych od 0,0016 µg/l do 0,014 µg/l [116]. W **Tabeli 27** zestawiono informacje na temat toksyczności wybranych związków z grupy WWA wobec bakterii *Vibrio fischeri*.

Tabela 27. Toksyczność związków z grupy WWA na bakterie *V. fischeri*.

Związek	MW [g/mol]	EC ₅₀ [mg/l]	Lit.
Naftalen	128	0,93	224, 225
		0,53	209
		0,68	226
Acenaftalen	152	0,28	224, 225
		0,31	226
Acenaften	154	0,44	209
		0,74	224-226

Tabela 27. Ciąg dalszy.

Fluoren	166	0,727	209
		3,23	226
		3,24	224, 225
Fenantren	178	0,197	209
		0,53	226
Antracen	178	33,40	226
Fluoranten	202	0,373	209
		2,02	226
Benzo(a)antracen	228	0,26	226
Chryzen	228	1,49	226
Benzo(a)piren	252	8,11	226

MW – masa molowa związku

EC₅₀ – zahamowanie bioluminescencji bakterii

W próbce P20C położonej w trzeciej warstwie wodonośnej, zidentyfikowano duże ilości benzenu, toluenu, mieszaniny ksylenów oraz fenol i jego pochodne. Związki te wykazują właściwości toksyczne, co można było zaobserwować u organizmów wskaźnikowych zastosowanych w testach toksykologicznych. W lutym 2013 r. próbka ta charakteryzowała się wysokim poziomem toksyczności ostrej wobec bakterii *V. fischeri* (73%) oraz toksycznością ostrą wobec skorupiaka *T. platyurus* (27%). We wrześniu zawartość toluenu i fenolu wraz z pochodnymi była mniejsza, co mogło przyczynić się do zmniejszenia efektu toksycznego. Efekt toksyczny zaobserwowano jedynie względem bakterii *V. fischeri* wynosił 54%, a w przypadku skorupiaka *T. platyurus* odnotowano niski poziom toksyczności (3,3%). U skorupiaków efekty toksyczne benzenu (EC₅₀) zachodzą przy stężeniu 17,2 mg/l dla *Ceriodaphnia dubia* (rozwielitka) [164], 9,23 mg/l dla *Daphnia magna* (rozwielitka) [165]. W przypadku alg toksyczność benzenu objawia się zahamowaniem wzrostu, a zachodzi przy stężeniu 100 mg/l (*Pseudokirchneriella subcapitata*) [164]. Natomiast u bakterii *Vibrio fischeri*, efekt toksyczny (EC₅₀) benzenu obserwowany jest przy stężeniu 102,78 mg/l [227]. Biorąc pod uwagę dane literaturowe na temat zawartości benzenu w wodach podziemnych zlokalizowanych w pobliżu składowiska, można stwierdzić, że jego zawartość jest zróżnicowana. W próbkach wód pobieranych najbliżej składowiska, zakres stężeń wynosił od 2 do 77 µg/l. Natomiast w przypadku próbek wód pobieranych w odległości do 60 m od składowiska, zawartość benzenu znacznie spadła i była w granicach 0 – 7 µg/l [228]. W pobliżu składowiska odpadów komunalnych w Zhoukou (Chiny), stężenie benzenu było w zakresie 0,37 – 0,97 µg/l [222].

W przypadku mieszaniny ksylenów, ich efekt toksyczny (EC_{50}) u skorupiaków zachodzi przy stężeniu 3,82 mg/l (*Daphnia magna*) [229]. Efekt toksyczny poszczególnych izomerów ksylenu wobec bakterii *V. fischeri* odnotowuje się przy stężeniach 3,743 mg/l dla o-ksylenu, 2,637 mg/l dla m-ksylenu, 4,227 mg/l na p-ksylenu [209]. Średnia zawartość mieszaniny ksylenów w wodach podziemnych wynosiła od 1 – 1547 $\mu\text{g/l}$ dla składowiska Grinsted (Dania) [228], 0,17 – 0,64 $\mu\text{g/l}$ dla składowiska Zhoukou (Chiny) [222].

4.5.3.4. Ocena jakości wód

Ocenę jakości wód podziemnych przeprowadzono w oparciu o porównanie uzyskanych wyników toksykologicznych z wynikami oznaczeń parametrów fizyko-chemicznych. System klasyfikacji jakości ekotoksykologicznej oparto na systemie zaproponowanym przez Persoone'a i współpracowników. Klasyfikacja ta została szczegółowo opisana w rozdziale 4.5.2.4. W **Tabeli 28** przedstawiono informacje o zakwalifikowaniu badanych próbek do odpowiednich klas toksyczności i do klas jakości w oparciu o wartości graniczne parametrów fizyko-chemicznych. Przynależność próbek wód podziemnych zlokalizowanych na dopływie do ZUT i odpływie z ZUT do poszczególnych klas toksyczności i fizyko-chemicznej jakości przedstawiono na **Rysunku 24** i **25**. Natomiast na **Rysunku 26** porównano obie klasy na przestrzeni całego okresu badawczego.

Na podstawie danych zawartych w **Tabeli 28** można zauważyć brak korelacji między wynikami uzyskanymi w klasyfikacji toksykologicznej a wynikami otrzymanymi w oparciu o wartości liczbowe parametrów fizyko-chemicznych. Podobne wyniki badań uzyskano również w innych ośrodkach naukowych [230, 231]. Klasyfikacja fizyko-chemiczna wskazywała na gorszy stan wód niż klasyfikacja toksykologiczna. Ale w przypadku 8 próbek odnotowano sytuację odwrotną.

Próbki wód zlokalizowanych na dopływie zostały głównie przydzielone do I i II klasy toksyczności, co stanowiło 34% i 63% badanych próbek. Oznacza to, że ponad połowa próbek, zgodnie z klasyfikacją Persoone'a wykazywała nieznaczne ostre zagrożenie. Natomiast zgodnie z klasyfikacją fizyko-chemiczną wody te zostały zakwalifikowane do II i III klasy, czyli charakteryzowały się dobrą i zadowalającą jakością. Z kolei wody odpływające z ZUT zostały przyporządkowane do II, III i IV klasy toksyczności, co odpowiadało odpowiednio 40%, 22% i 24 % badanych próbek. Pod kątem parametrów fizyko-chemicznych 55% próbek charakteryzowało się wodami o złej jakości.

Na podstawie wyników badań fizyko-chemicznych można zaobserwować, że od 2014 r. nastąpiło poprawienie się stanu wód na dopływie do ZUT. W kwietniu 2014 r. wszystkie próbki z wyjątkiem P21C zostały przypisane do I klasy jakości. Jednak poprawa ta nie przekłada się na polepszenie ekotoksykologicznej jakości wód. Próbki pobrane w 2014 r. wykazywały taką samą lub niższą klasę toksyczności niż latach 2011 – 2013.

W przypadku próbek wód podziemnych zlokalizowanych na odpływie z ZUT nie zaobserwowano polepszenia jakości fizyko-chemicznej wód w czasie.

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają tezę, że ocena stanu jakości wód oparta wyłącznie na wskaźnikach fizyko-chemicznych jest niepełna, a czasami może dostarczać fałszywych informacji o dobrym jej stanie. Włączenie do monitoringu badań ekotoksykologicznych może dostarczyć dodatkowych informacji na temat jakości wód. Tym bardziej, że obecnie dostępne na rynku biotesty pozwalają na przeprowadzanie rutynowych badań bez konieczności utrzymywania hodowli organizmów wskaźnikowych, a odpowiedź uzyskuje się relatywnie w krótkim czasie.

Tabela 28. Ciąg dalszy.

09.2011	DOPŁYW WÓD DO ZUT							12.2011	DOPŁYW WÓD DO ZUT								
	QI1	QI2	P11A	0	0	0	I		III	QI1	QI2	QI3	P11A	0	0	1	II
09.2011	DOPŁYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	0	0	0	I	III	12.2011	DOPŁYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	0	0	1	II	II
			P21A	0	0	1	II	II				P21A	0	0	0	I	II
		QI2	P8	0	0	0	I	IV			QI2	P8	0	0	1	II	III
			P11B	0	0	1	II	III				P11B	0	0	0	I	III
		QI3	P19C	0	0	1	II	II			QI3	P19C	0	0	0	I	II
			P21C	2	0	0	III	IV				P21C	0	0	0	I	III
	ODPŁYW WÓD Z ZUT	QI1	P12B	0	3	2	IV	V		QI1	P12B	2	3	2	IV	V	
			P14A	0	2	1	III	V			P14A	0	0	0	I	IV	
			P22A	0	1	1	II	V			P22A	0	0	1	II	III	
			P23A	2	3	3	IV	V			P23A	2	3	3	IV	V	
		QI2	P12A	0	1	1	II	V		QI2	P12A	0	1	1	II	V	
			P14	0	0	0	I	V			P14	0	0	0	I	IV	
			P16								P16	1	3	2	IV	V	
			P18B	1	0	1	II	V			P18B	0	0	1	II	IV	
		QI3	P22B	0	0	1	II	V		QI3	P22B	0	1	0	II	IV	
			P12	0	1	0	II	IV			P12	0	0	1	II	III	
			P14C	0	0	0	I	IV			P14C	0	0	0	I	II	
			P20C	2	0	0	III	V			P20C	2	2	0	III	IV	
03.2012	DOPŁYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	0	1	1	II	III	06.2012	DOPŁYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	0	0	0	I	III
			P21A	0	1	0	II	III				P21A	0	0	1	II	II
	QI2	P8	0	0	1	II	III	QI2		P8	0	1	0	II	III		
		P11B	0	0	0	I	III			P11B	0	0	0	I	III		
	QI3	P19C	1	0	1	II	III	QI3		P19C	0	0	1	II	III		
		P21C	0	0	0	I	II			P21C	0	0	1	II	III		

Tabela 28. Ciąg dalszy.

08.2012	ODPLYW WÓD Z ZUT							12.2012	ODPLYW WÓD Z ZUT							
	QI1	P12B	1	3	2	IV	V		QI1	P12B	0	3	2	IV	V	
08.2012	ODPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P14A	0	3	0	IV	V	QI1	P14A	0	2	0	III	III	
			P22A	0	0	0	I	V		P22A	1	0	1	II	IV	
		QI2	P23A	2	3	3	IV	V	QI2	P23A	2	3	3	IV	V	
			P12A	0	2	1	III	V		P12A	0	2	1	III	V	
			P14	0	0	1	II	III		P14	1	2	2	III	III	
			P16	1	3	2	IV	V		P16	0	3	2	IV	V	
		QI3	P18B	0	0	1	II	V	QI3	P18B	0	1	1	II	III	
			P22B	0	2	1	III	V		P22B	0	0	1	II	III	
	P12		0	1	0	II	V	P12		0	1	0	II	IV		
	P14C		0	0	0	I	I	P14C		0	0	0	I	II		
			P20C	2	0	1	III	V			P20C	2	0	0	III	III
	12.2012	ODPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	0	0	0	I	III	QI1	P11A	1	0	0	II	II
				P21A	0	0	0	I	II		P21A	0	0	0	I	II
			QI2	P8	1	1	0	II	II	QI2	P8	0	0	0	I	III
				P11B	0	0	0	I	III		P11B	0	0	0	I	II
QI3			P19C	0	1	0	II	II	QI3	P19C	0	0	0	I	I	
			P21C	0	0	0	I	IV		P21C	0	0	0	I	II	
ODPLYW WÓD Z ZUT		QI1	P12B	0	3	2	IV	V	QI1	P12B	1	3	2	IV	V	
			P14A	0	1	0	II	V		P14A	0	0	0	I	IV	
			P22A	0	1	0	II	V		P22A	0	0	0	I	III	
			P23A							P23A	2	3	3	IV	V	
		QI2	P12A	0	2	1	III	V	QI2	P12A	0	1	0	II	V	
			P14	1	2	0	III	V		P14	1	0	0	II	III	
			P16	1	3	2	IV	V		P16	1	2	2	III	V	

Tabela 28. Ciąg dalszy.

		QI3	P18B	1	2	0	III	V			QI3	P18B	0	0	0	I	III
			P22B	0	1	0	II	V				P22B	0	0	0	I	III
			P12	0	0	0	I	III				P12	0	0	0	I	III
			P14C	1	1	0	II	III				P14C	0	0	0	I	II
			P20C	2	0	0	III	III				P20C	2	0	0	III	II
02.2013	DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	0	1	0	II	IV	09.2013	DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	0	0	0	I	II
			P21A	0	1	1	II	II				P21A					
		QI2	P8	0	0	0	I	II			QI2	P8	0	1	1	II	II
			P11B									P11B	0	1	1	II	III
		QI3	P19C	0	2	1	III	V			QI3	P19C	0	0	1	II	II
			P21C	0	1	0	II	IV				P21C	0	0	1	II	III
	ODPLYW WÓD Z ZUT	QI1	P12B	1	3	2	IV	V		QI1	P12B	0	3	2	IV	V	
			P14A	0	2	1	III	V			P14A	0	0	1	II	V	
			P22A	0	1	1	II	V			P22A	0	0	1	II	IV	
			P23A	2	3	3	IV	V			P23A	2	3	3	IV	V	
		QI2	P12A	0	2	1	III	V		QI2	P12A	0	0	1	II	V	
			P14								P14	0	0	0	I	III	
			P16	0	2	2	III	V			P16	1	3	2	IV	V	
			P18B	0	2	1	III	V			P18B	0	0	1	II	V	
QI3		P22B	0	1	1	II	V	QI3	P22B	0	2	1	III	V			
		P12	0	2	1	III	V		P12	0	0	1	II	III			
			P14C									P14C	0	0	1	II	III
			P20C	2	1	0	III	V				P20C	2	0	0	III	V
01.2014	DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	0	0	0	I	II	04.2014	DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	0	1	1	II	I
			P21A	0	0	1	II	II				P21A	0	1	1	II	I
		QI2	P8	0	0	0	I	II			QI2	P8	0	1	0	II	I

Tabela 28. Ciąg dalszy.

ODPLYW WÓD Z ZUT	QI3	P11B	0	0	1	II	III	
		P19C	0	0	1	II	II	
		P21C	0	1	1	II	III	
	QI1	P12B	0	3	2	IV	V	
		P14A	0	2	1	III	IV	
		P22A	0	0	1	II	III	
		P23A	2	3	3	IV	V	
	QI2	P12A	0	2	1	III	V	
		P14	0	0	1	II	III	
		P16	1	3	2	IV	V	
		P18B	0	1	1	II	V	
		P22B	0	1	1	II	V	
	QI3	P12	0	0	0	I	III	
		P14C	0	0	1	II	II	
		P20C	0	1	1	II	V	
	ODPLYW WÓD Z ZUT	QI3	P11B	0	1	0	II	I
			P19C	0	1	1	II	I
			P21C	0	1	1	II	II
QI1		P12B	0	3	2	IV	V	
		P14A	0	2	1	III	IV	
		P22A	0	1	1	II	II	
		P23A	2	3	3	IV	V	
QI2		P12A	0	1	1	II	V	
		P14	0	1	0	II	I	
		P16	1	3	2	IV	V	
		P18B	0	1	1	II	II	
		P22B	0	1	1	II	IV	
QI3		P12	0	2	1	III	IV	
		P14C	0	0	0	I	I	
		P20C	0	1	1	II	IV	

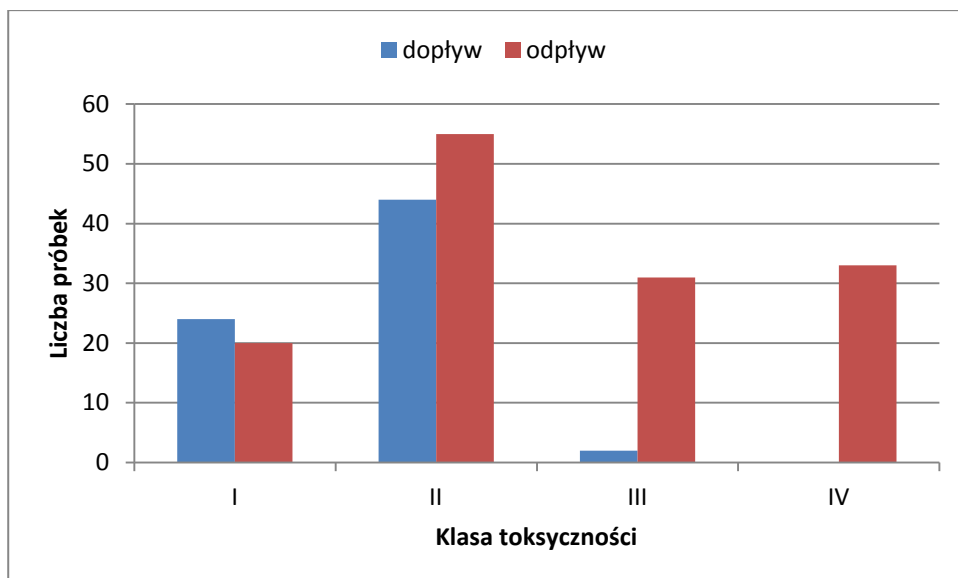
¹⁾ - Phytotoxkit FTM: wynik dla % zahamowania wzrostu korzenia

²⁾ – Wynik: <20% - 0;

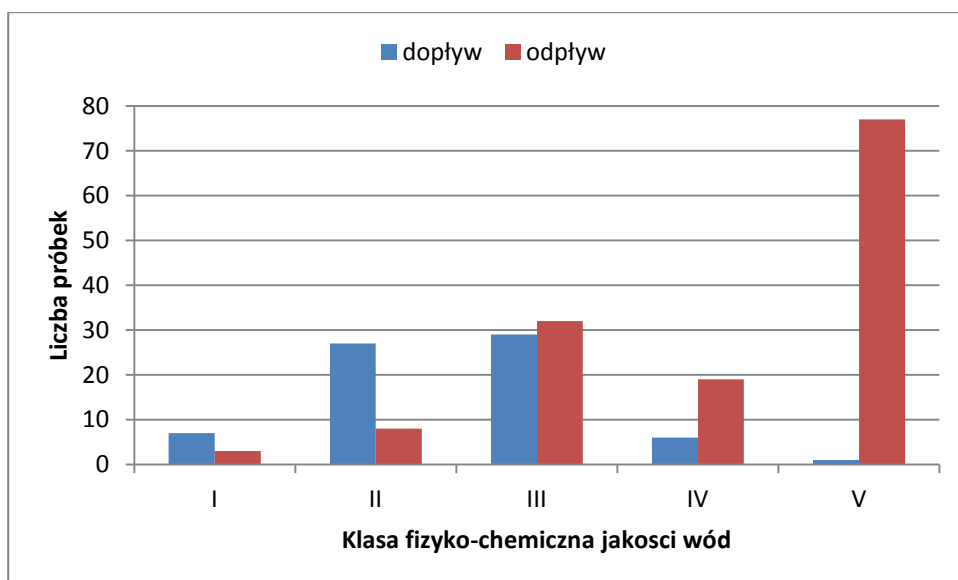
20 %-49,9% - 1

50%-99,9% - 2

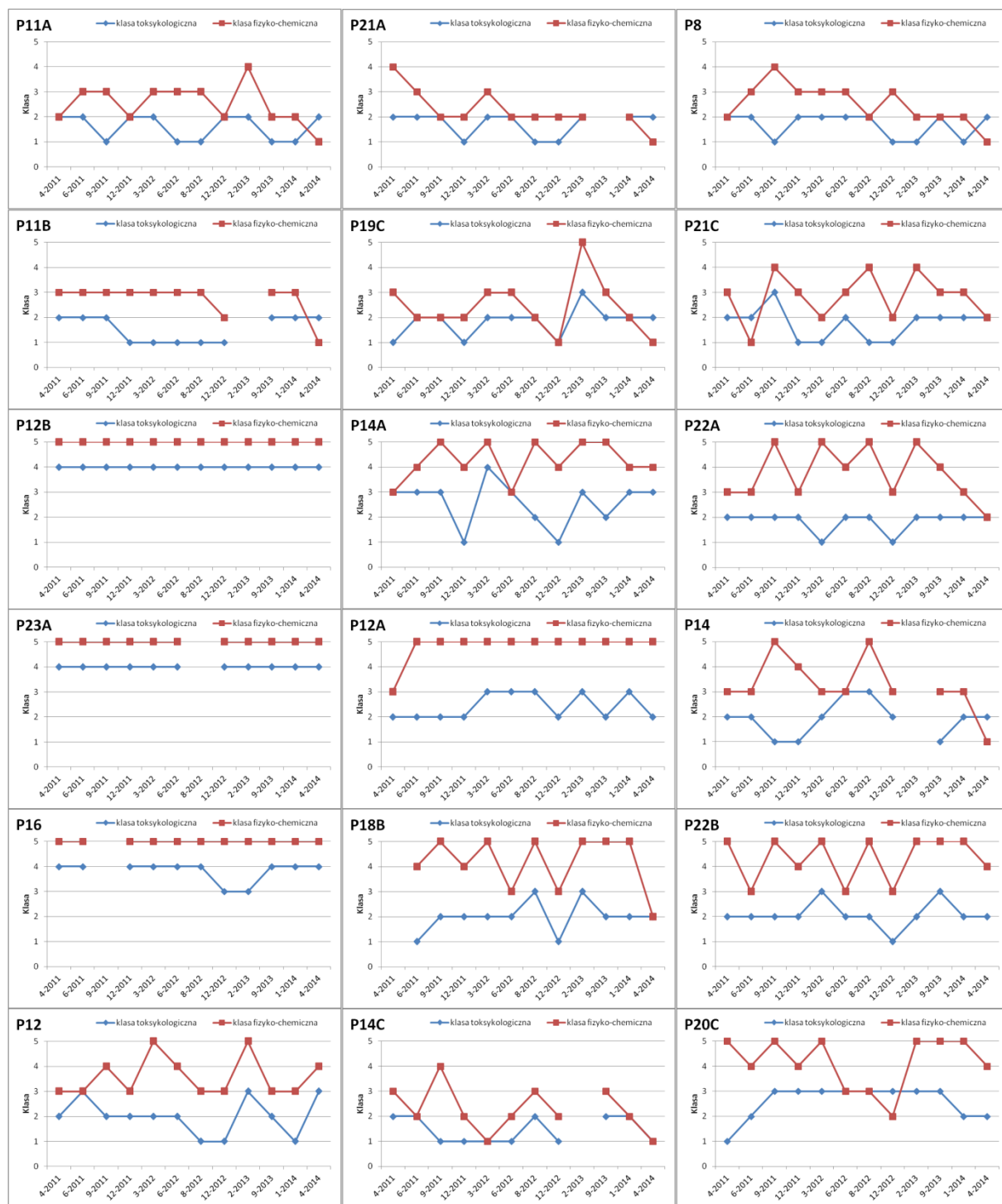
100% - 3



Rysunek 24. Przynależność próbek wód podziemnych zlokalizowanych na odpływie i dopływie z ZUT do poszczególnych klas toksyczności.



Rysunek 25. Przynależność próbek wód podziemnych zlokalizowanych na odpływie i dopływie z ZUT do poszczególnych klas fizyko-chemicznych.



Rysunek 26. Porównanie klas jakości wód podziemnych na podstawie klasyfikacji toksykologicznej i fizyko-chemicznej w przestrzeni całego okresu badawczego.

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że:

1. jakość ekotoksykologiczna i fizyko-chemiczna wód dopływających do ZUT jest lepsza niż wód odpływających, co świadczy o negatywnym wpływie zakładu na jakość wód;

2. klasyfikacja fizyko-chemiczna w większości przypadków wskazywała na gorszy stan wód niż klasyfikacja toksykologiczna;
3. brak korelacji pomiędzy parametrami fizyko-chemicznymi i ekotoksykologicznymi sugeruje obecność w wodach innych zanieczyszczeń niż tylko te wymagane prawnie;
4. w trakcie wszystkich tur pomiarowych najsilniejszy efekt toksyczny zmierzono dla próbki P23A należącej do pierwszej warstwy wodonośnej zlokalizowanej po stronie odpływu. Związane jest to z przenikaniem zanieczyszczeń z zamkniętej kwatery składowania odpadów do przypowierzchniowej warstwy wodonośnej.
5. najczęściej odnotowywano podwyższone wartości liczbowe następujących parametrów: PEW, OWO, zawartość Pb, Cd i Cu.
6. w próbkach wód w największej ilości występowały ftalany, związki cykliczne, alkeny i rozgałęzione alkany. W próbkach na odpływie zidentyfikowano związki z grupy WWA, benzen i ksyleny;
7. w próbkach o największej toksyczności zidentyfikowano toluen, fenol i jego pochodne.

4.5.4. Próba oceny wpływu zakładu unieszkodliwiania odpadów komunalnych (ZUT) na zdrowie człowieka

Potencjalne ryzyko zdrowotne związane z funkcjonowaniem zakładu unieszkodliwiania odpadów związane jest z szeroką gamą związków uwalnianych do środowiska, które w efekcie mogą wpływać na zdrowie ludzi pracujących na terenie zakładu i mieszkających w jego pobliżu. Na podstawie uzyskanych wyników badań próbek powietrza, wód podziemnych oraz gleby można sądzić, że ZUT stanowi potencjalne źródło narażenia organizmu człowieka na substancje chemiczne.

W celu przeprowadzenia oceny ryzyka zdrowotnego zastosowano najbardziej prawdopodobne drogi narażenia na substancje chemiczne:

- a) powietrze:
 - droga inhalacyjna: wdychanie substancji lotnych,
- b) wody podziemne:
 - droga pokarmowa: spożycie zanieczyszczonej wody,
 - droga dermalna: kontakt przez skórę z zanieczyszczoną wodą podczas brania prysznic, kąpieli,
- c) gleba:

- droga pokarmowa: przypadkowe spożycie zanieczyszczonej gleby,
- droga dermalna: kontakt przez skórę z zanieczyszczoną glebą,
- droga inhalacyjna: wdychanie cząstek zanieczyszczonej gleby i par substancji lotnych uwalniających się z gleby.

W przypadku próbek powietrza zastosowano dwa scenariusze narażenia na substancje chemiczne. Dla próbek powietrza pobranych na terenie ZUT wybrano scenariusz pracownika, a dla próbek powietrza pobranych poza terenem ZUT scenariusz mieszkańca. Dla próbek wód podziemnych oraz gleby zastosowano tylko scenariusz mieszkańca. Za zgodą mgr inż. Almy Melnyk, wyniki analiz próbek gleb, zostały zaczerpnięte jej doktoratu, który był realizowany równolegle. Do obliczenia ryzyka zdrowotnego wykorzystano uśrednione wyniki analiz chemicznych. W **Tabelach 29-31** przedstawiono wartości liczbowe ryzyka zdrowotnego dla substancji niekancerogennych (HI) i kancerogennych (CR) zidentyfikowanych w próbkach powietrza, wód podziemnych i gleby.

Analizując uzyskane wyniki można zaobserwować, że w większości przypadków, ryzyko zdrowotne dla ludzi mieszkających w pobliżu składowisk jest nieistotne lub niskie.

W przypadku analizy próbek powietrza, odnotowano ryzyko zdrowotne tylko w jednym punkcie (AS1, czerwiec) w wyniku narażenia na substancje niekancerogenne. Ryzyko to wystąpiło w scenariuszu pracownika podczas zsumowania wszystkich analizowanych substancji. Wartość liczbową ryzyka niekancerogenego (HI) była równa 0,111, czyli ryzyko wystąpienia szkodliwych zmian w organizmie człowieka jest na niskim poziomie. Narażenie na związki kancerogenne (benzen, etylobenzen i naftalen) w obu scenariuszach było w zakresie $9,58E-11$ – $3,09E-09$, czyli ryzyko wystąpienia raka w wyniku narażenia na daną substancję jest nieistotne. Analizując ryzyko zdrowotne pod kątem narażonej osoby, można zauważyć, że wartość liczbową ryzyka zdrowotnego jest większa dla dzieci niż dla osób dorosłych. Jest to zgodne z dostępnymi informacjami mówiącymi, że stopień narażenia organizmu człowieka na zanieczyszczenia środowiskowe maleje wraz z wiekiem [232].

Tabela 29. Wartości liczbowe obliczonego ryzyka zdrowotnego dla substancji niekancerogennych i kancerogennych zidentyfikowanych w próbkach powietrza.

Związki niekancerogenne											
Scenariusz	Punkty	Kampania	Osoba narażona	Toluen	p-ksylen	m-ksylen	Propylobenzen	1.2.4-trimetylobenzen	1.3.5-trimetylobenzen	1.2.3-trimetylobenzen	Całkowity indeks HI
scenariusz pacownika	AS1	IV	D	1,21E-04	5,05E-03	1,22E-02	1,36E-03	5,26E-03	3,88E-03	2,72E-03	3,06E-02
				VI	3,38E-04	2,82E-02	5,26E-02	3,38E-04	1,57E-02	6,58E-03	7,20E-03
	AS2	IV		3,76E-05	7,51E-04	1,09E-03	3,01E-05	1,53E-03	5,01E-04	nd	3,94E-03
		VI		3,42E-05	1,03E-03	1,52E-03	2,44E-05	1,28E-03	1,03E-03	9,08E-04	5,84E-03
	AS3	IV		3,49E-05	5,45E-04	1,63E-03	2,25E-05	7,51E-04	nd	6,89E-04	3,68E-03
		VI		4,96E-05	1,16E-03	1,97E-03	nd	9,71E-04	nd	9,08E-04	5,07E-03
scenariusz mieszkaniowy	AS4	IV	D	3,09E-04	9,59E-04	2,88E-03	nd	1,37E-03	nd	1,05E-03	6,56E-03
			Dz	5,40E-04	1,68E-03	5,03E-03	nd	2,40E-03	nd	1,84E-03	1,15E-02
		IV	D	4,97E-04	1,86E-03	3,12E-03	nd	4,47E-03	1,14E-03	9,59E-04	1,21E-02
			Dz	8,70E-04	3,26E-03	5,47E-03	nd	7,83E-03	2,00E-03	1,68E-03	2,11E-02
	AS5	IV	D	2,51E-04	9,04E-04	3,07E-03	1,92E-05	7,31E-04	1,51E-03	4,11E-04	6,89E-03
			Dz	4,40E-04	1,58E-03	5,37E-03	3,36E-05	1,28E-03	2,64E-03	7,19E-04	1,21E-02
		IV	D	4,60E-04	1,97E-03	3,29E-03	2,19E-05	2,19E-03	1,28E-03	3,65E-04	9,58E-03
			Dz	8,05E-04	3,45E-03	5,75E-03	3,84E-05	3,84E-03	2,24E-03	6,39E-04	1,68E-02
	AS6	IV	D	2,37E-04	6,30E-04	1,95E-03	nd	5,94E-04	1,51E-03	nd	4,91E-03
			Dz	4,15E-04	1,10E-03	3,40E-03	nd	1,04E-03	2,64E-03	nd	8,60E-03
		IV	D	1,20E-03	2,55E-03	4,63E-03	nd	3,65E-03	1,42E-03	nd	1,34E-02
			Dz	2,11E-03	4,46E-03	8,10E-03	nd	6,39E-03	2,48E-03	nd	2,35E-02
Związki kancerogenne											
Scenariusz	Punkty	Kampania	Osoba narażona	Benzen	Etylobenzen	Naftalen	Całkowite ryzyko CR				
scenariusz pacownika	AS1	IV	D	6,95E-10	5,42E-10	8,76E-10	2,11E-09				
		VI		1,04E-09	3,09E-09	1,57E-09	5,69E-09				
	AS2	IV		4,02E-10	1,13E-10	5,11E-10	1,02E-09				
		VI		5,28E-10	1,37E-10	1,24E-09	1,90E-09				
	AS3	IV		5,28E-10	8,86E-11	7,66E-10	1,38E-09				
		VI		5,78E-10	1,34E-10	1,31E-09	2,02E-09				
scenariusz mieszkaniowy	AS4	IV	D	2,27E-10	1,06E-10	bd	3,32E-10				
			Dz	9,94E-11	4,62E-11	bd	1,45E-10				
		IV	D	6,08E-10	9,39E-11	3,83E-10	1,08E-09				
			Dz	2,66E-10	4,11E-11	1,68E-10	4,74E-10				
	AS5	IV	D	3,96E-10	8,69E-11	9,58E-11	5,78E-10				
			Dz	1,73E-10	3,8E-11	4,19E-11	2,53E-10				
		IV	D	7,11E-10	1,01E-10	6,07E-10	1,41E-09				
			Dz	3,11E-10	4,42E-11	2,65E-10	6,20E-10				
	AS6	IV	D	2,27E-10	5,17E-11	3,51E-10	6,30E-10				

Tabela 29. Ciąg dalszy.

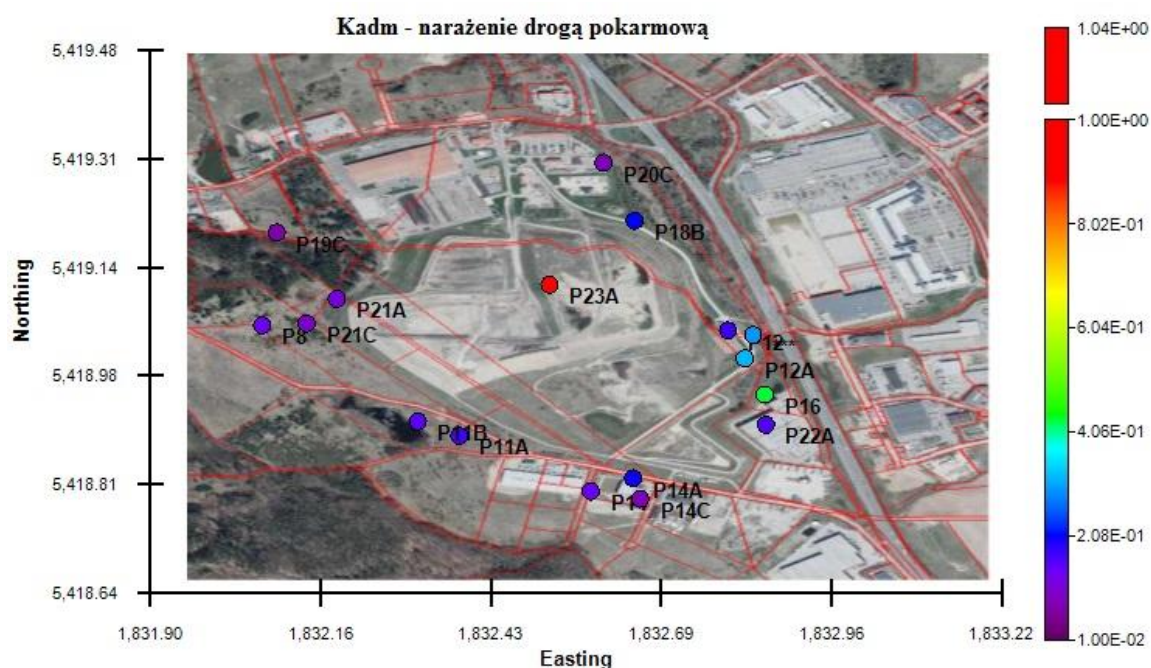
		Dz	9,94E-11	2,26E-11	1,54E-10	2,75E-10
	IV	D	7,99E-10	1,29E-10	8,3E-10	1,75E-09
		Dz	3,49E-10	5,65E-11	3,63E-10	7,69E-10

D- osoba dorosła

Dz – dziecko

nd – nie zidentyfikowano związku w próbce

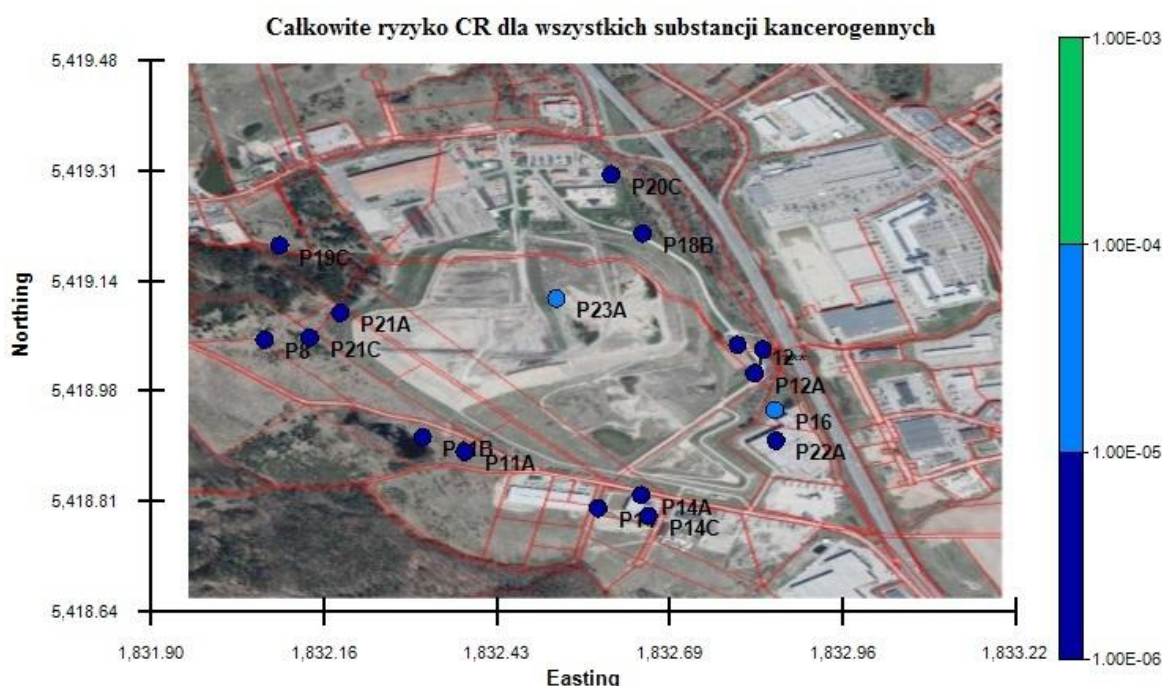
Ryzyko zdrowotne na związki niekancerogenne zidentyfikowane w próbkach wód podziemnych, wystąpiło jedynie w wyniku narażenia na kadm ($HI = 0,33$). Jest to niskie ryzyko, a głównym szlakiem narażenia jest droga pokarmowa. W przypadku pozostałych metali (Cu, Zn) ryzyko wystąpienia szkodliwych efektów zdrowotnych u człowieka nie istnieje. Na **Rysunku 27** przedstawiono poziom ryzyka zdrowotnego związanego z narażeniem na Cd przez spożycie zanieczyszczonej wody podziemnej pobranej z poszczególnych punktów. Można zauważyć, że największe ryzyko zdrowotne występuje w próbce wody podziemnej pobranej z punktu P23A ($HI=1,08$). Przeprowadzone badania toksykologiczne i fizyko-chemiczne potwierdzają, że próbki wód pobrane z tego punktu charakteryzowały się najniższymi klasami jakości.



Rysunek 27. Poziom ryzyka zdrowotnego związanego z narażeniem na Cd zawarty w wodach podziemnych przez drogę pokarmową z podziałem na poszczególne punkty.

W przypadku związków kancerogennych występujących w wodzie podziemnej, całkowita wartość ryzyka związana z analizowanymi szlakami narażenia jest na poziomie akceptowalnym lub nieistotnym. Dla ołowiu, szlakiem narażenia stwarzającym największe

zagrożenie jest spożycie zanieczyszczonej wody, dla dibenzo(ah)antracenu kontakt przez skórę z zanieczyszczoną wodą, a dla benzo(a)pirenu obydwie szlaki. Na **Rysunku 28** przedstawiono całkowite ryzyko CR dla wszystkich substancji kancerogennych z uwzględnieniem dwóch dróg narażenia. Próbkę wód podziemnych z punktu P23A i P16 wykazały prawdopodobne ryzyko, które wynosiło odpowiednio $4,48E-5$ i $1,06E-5$. Oznacza to, że 4,48 osoby na 100000 mieszkańców są narażone na wystąpienie zmian nowotworowych spowodowanych obecnością badanych związków kancerogennych w wodzie podziemnej pobranej z punktu P23A. Wartości te jednak nie przekraczają jeszcze nieakceptowalnego poziomu ryzyka ($1,00E-04$).



Rysunek 28. Poziom ryzyka zdrowotnego związanego z narażeniem na substancje kancerogenne zawarte w wodach podziemnych przez drogę pokarmową i dermalną.

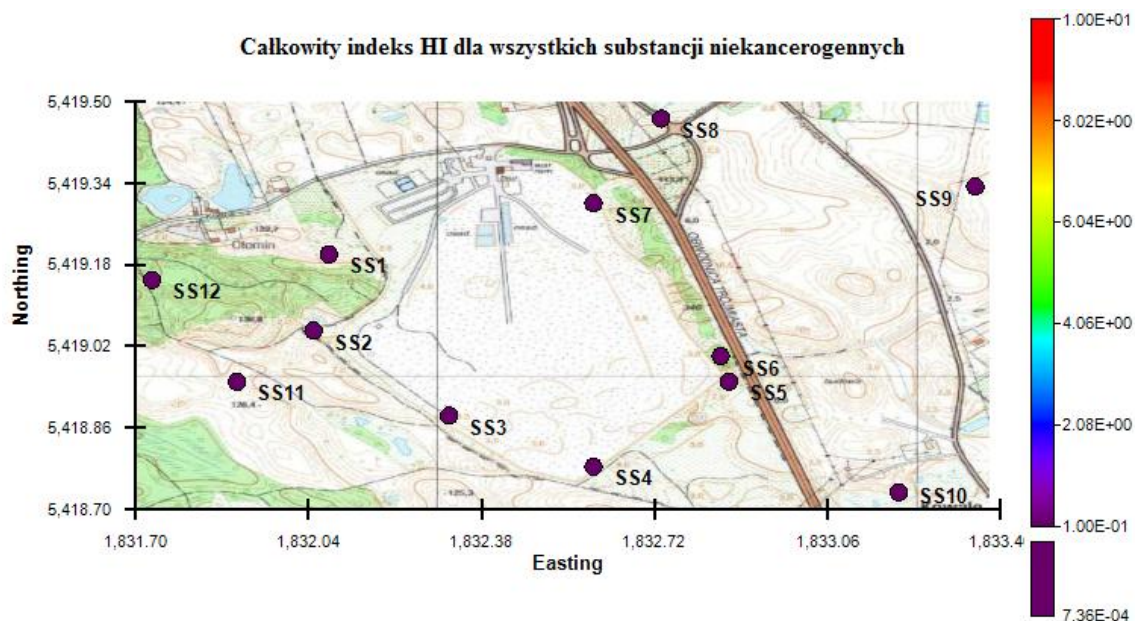
Tabela 30. Wartości liczbowe obliczonego ryzyka zdrowotnego dla substancji niekancerogennych i kancerogennych zidentyfikowanych w próbkach wód podziemnych.

Związki niekancerogenne			
Substancja chemiczna	Droga narażenia / Narażona osoba		Całkowity indeks HI
	Pokarmowa	Przez skórę	
	D	D	
Miedź	9,00E-03	1,70E-05	9,02E-03
Kadm	3,30E-01	1,30E-02	3,43E-01
Cynk	5,30E-03	6,20E-06	5,31E-03

Tabela 30. Ciąg dalszy.

Związki kancerogenne			
Substancja chemiczna	Droga narażenia / Narażona osoba		Całkowite ryzyko CR
	Pokarmowa	Przez skórę	
	D	D	
Ołów	3,80E-06	7,30E-10	3,80E-06
Benzo(a)piren	2,60E-06	3,60E-06	6,20E-06
Benzo(b)fluoranten	2,30E-07	1,90E-07	4,20E-07
Benzo(k)fluoranten	1,70E-08	2,20E-08	3,90E-08
Dibenzo(ah)antracen	9,30E-07	1,70E-06	2,63E-06
Indeno(123-cd)piren	1,40E-07	2,70E-07	4,10E-07

Na podstawie danych zawartych w **Tabeli 31** można stwierdzić, że ryzyko zdrowotne związane z narażeniem na związki niekancerogenne zidentyfikowane w przypowierzchniowej warstwie gleby (do 20 cm ppt), nie istnieje. Całkowity indeks HI był w zakresie od 1,30E-06 do 3,55E-03. Poziom całkowitego ryzyka niekancerogennego zidentyfikowanego w poszczególnych próbkach gleby z uwzględnieniem wszystkich dróg narażenia przedstawiono na **Rysunku 29**.



Rysunek 29. Poziom ryzyka niekancerogennego (HI) zidentyfikowanego w poszczególnych próbkach gleby.

W próbkach gleby stwierdzono występowanie możliwego ryzyka kancerogennego spowodowanego przez benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren i dibenzo(ah)antracen. Szlakiem narażenia, stwarzającym największe zagrożenie jest kontakt przez skórę z zanieczyszczoną glebą. Największe całkowite ryzyko kancerogenne

stwierdzono dla benzo(a)pirenu, które wyniosło 7,90E-06. Na **Rysunkach 30 i 31** przedstawiono poziom ryzyka CR w poszczególnych próbkach gleby z uwzględnieniem drogi narażenia na benzo(a)piren. W przypadku narażenia drogą pokarmową największy poziom ryzyka kancerogennego stwierdzono w próbkach SS1 (2,58E-06), SS3 (2,74E-06), SS5 (3,75E-06), SS8 (3,05E-06) i SS9 (2,58E-06). Natomiast przy kontakcie przez skórę z zanieczyszczoną glebą, to w prawie wszystkich próbkach gleby stwierdzono występowanie możliwego ryzyka kancerogennego, które było w granicach 1,03E-06 – 9,69E-06. Wyjątek stanowią próbki SS10 i SS11, w których poziom narażenia na benzo(a)piren jest nieistotny (poniżej 1,00E-06). W przypadku dibenzo(ah)antracenu, wystąpienie możliwego ryzyka CR stwierdzono po zsumowaniu wszystkich dróg narażenia (pokarmowa, inhalacyjna i dermalna) i wynosiło ono 1,15E-06. Całkowite ryzyko CR dla wszystkich substancji kancerogennych z uwzględnieniem trzech dróg narażenia w poszczególnych próbkach gleby przedstawiono na **Rysunku 32**.

Tabela 31. Wartości liczbowe obliczonego ryzyka zdrowotnego dla substancji niekancerogennych i kancerogennych zidentyfikowanych w próbkach gleby.

Związki niekancerogenne					
Substancja chemiczna	Droga narażenia / Narazona osoba				Całkowity indeks HI
	Pokarmowa		Inhalacyjna	Przez skórę	
	D	Dz	D	D	
Naftalen	3,20E-05	3,00E-04	3,00E-03	2,20E-04	3,55E-03
Acenaften	2,40E-06	2,20E-05	-	1,60E-05	4,04E-05
Fluoren	4,80E-06	4,50E-05	-	3,30E-05	8,28E-05
Antracen	7,50E-08	7,00E-07	-	5,20E-07	1,30E-06
Fluoranten	4,70E-06	4,40E-05	-	3,30E-05	8,17E-05
Piren	5,00E-06	4,70E-05	-	3,40E-05	8,60E-05
PCB 118	4,70E-05	4,40E-04	4,30E-10	3,50E-04	8,37E-04
PCB 180	1,50E-05	1,40E-04	1,40E-10	1,10E-04	2,65E-04
Związki kancerogenne					
Substancja chemiczna	Droga narażenia			Całkowite ryzyko CR	
	Pokarmowa	Inhalacyjna	Przez skórę		
	D	D	D		
Naftalen	-	1,30E-07	-	1,30E-07	
Benzo(a)antracen	4,00E-07	1,20E-11	1,00E-06	1,40E-06	
Chryzen	1,80E-09	5,10E-13	4,50E-09	6,30E-09	
Benzo(b)fluoranten	5,30E-07	1,50E-11	1,40E-06	1,93E-06	
Benzo(k)fluoranten	1,20E-08	3,50E-12	3,10E-08	4,30E-08	
Benzo(a)piren	2,20E-06	6,40E-11	5,70E-06	7,90E-06	
Indeno(123-cd)piren	1,60E-07	4,70E-12	4,20E-07	5,80E-07	
Dibenzo(ah)antracen	3,20E-07	1,00E-11	8,30E-07	1,15E-06	

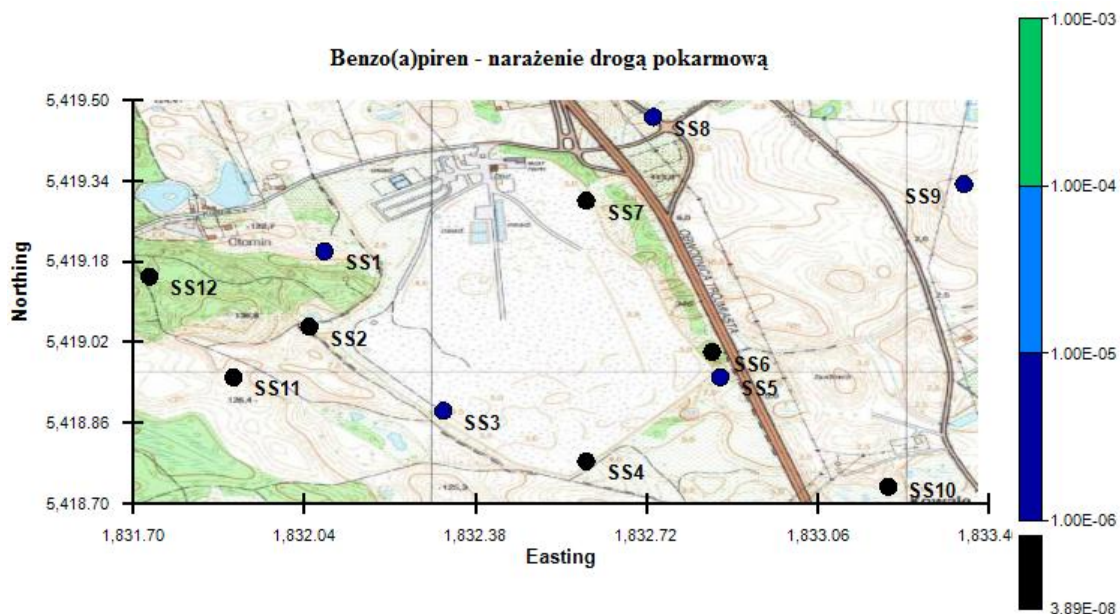
Tabela 31. Ciąg dalszy.

PCB 118	4,90E-09	2,80E-13	1,40E-08	1,89E-08
PCB 180	1,60E-09	8,90E-14	4,40E-09	6,00E-09

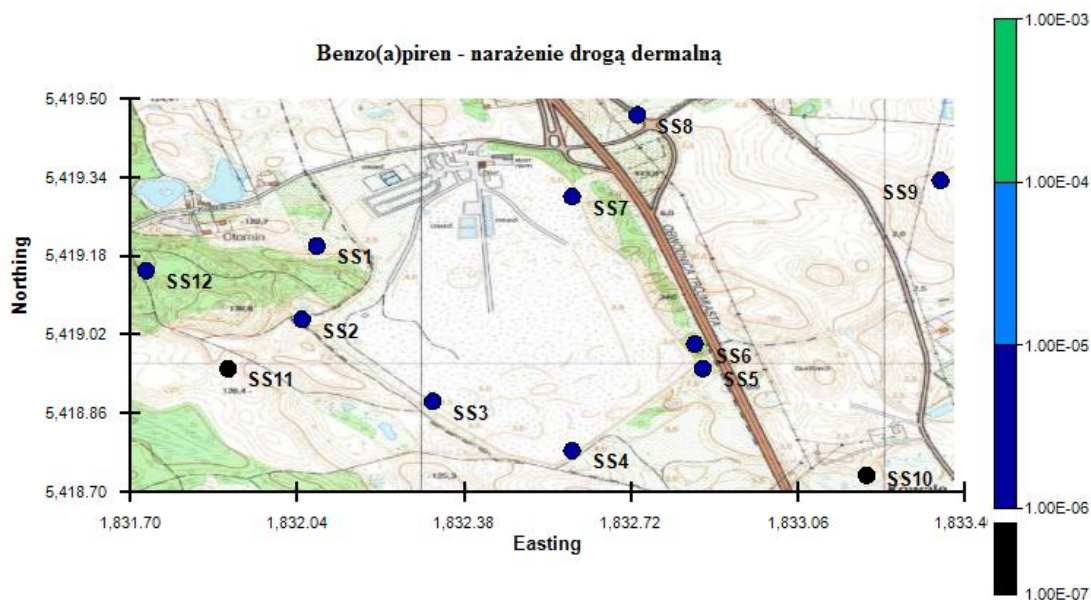
D- osoba dorosła

Dz – dziecko

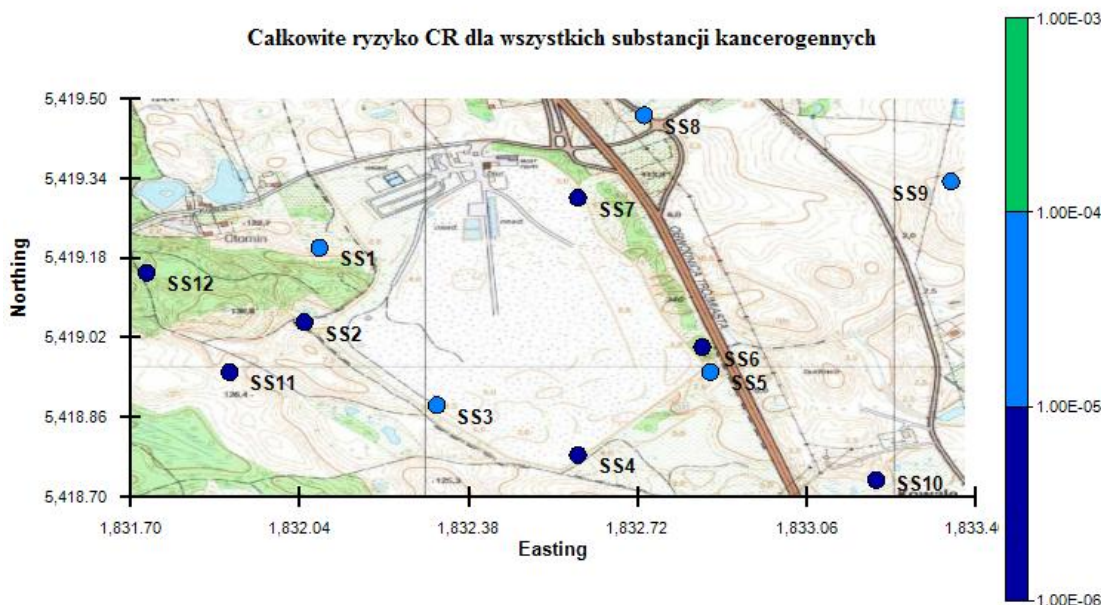
- brak wystarczających danych do wykonania obliczeń



Rysunek 30. Poziom ryzyka zdrowotnego związanego z narażeniem na benzo(a)piren zawartym w glebie przez drogę pokarmową z podziałem na poszczególne punkty.



Rysunek 31. Poziom ryzyka zdrowotnego związanego z narażeniem na benzo(a)piren zawartym w glebie przez drogę dermalną z podziałem na poszczególne punkty.



Rysunek 32. Poziom ryzyka kancerogennego zidentyfikowanego w poszczególnych próbkach gleby.

Porównując uzyskane wyniki badań z danymi literaturowymi można zauważyć, że wyniki uzyskane w ramach realizacji pracy doktorskiej są zbliżone lub niższe od wyników uzyskanych w innych zespołach badawczych. Przykładowo, na składowisku w Turcji badano narażenie pracowników m.in. na benzen obecny w powietrzu. Obliczone ryzyko zachorowania na raka było w zakresie od $9,53E-06$ do $3,73E-04$ [154] i było znacznie wyższe niż ryzyko kancerogenne obliczone w niniejszej pracy, które wynosiło od $6,95E-10$ do $1,04E-09$. Natomiast w Hiszpanii badano wpływ składowiska odpadów komunalnych na zdrowie ludzi mieszkających w pobliżu, w wyniku narażenia na lotne związki organiczne oraz metale i związki z grupy WWA zidentyfikowane w glebie. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że ryzyko zdrowotne na związki niekancerogenne u osób dorosłych jest niskie ($1,01E-04$ – $4,36E-01$), a na związki kancerogenne ryzyko zdrowotne jest nieistotne lub możliwe do wystąpienia ($3,53E-10$ – $8,75E-06$) [233].

Na podstawie przeprowadzonej oceny narażenia na związki emitowane ze składowiska do środowiska można stwierdzić, że ZUT nie wpływa negatywnie na zdrowie ludzi mieszkających w jego pobliżu. Zidentyfikowany poziom ryzyka zdrowotnego był na poziomie akceptowalnym. Osoby pracujące na terenie ZUT również nie są narażone na ryzyko zachorowania na raka drogą inhalacyjną. Jedynie stwierdzono niskie ryzyko niekancerogenne w punkcie AS1 ($HI = 0,111$). W raporcie sporządzonym przez Światową Organizację Zdrowia (ang. *Health Protection Agency*, HPA) stwierdzono, że prawidłowo zarządzane składowisko odpadów nie stwarza poważnego zagrożenia na zdrowie ludzi [97].

Procedura przeprowadzania ocen ryzyka zdrowotnego wymaga uwzględnienia parametrów np. epidemiologicznych, mikrobiologicznych i toksykologicznych, opracowania wytycznych do prawidłowej interpretacji wielkości narażenia na zanieczyszczenia czy przeprowadzania szczegółowych i regularnych badań monitoringu środowiska. Spełnienie w/w warunków dopiero pozwoli kompleksowo ocenić stan zdrowia w danej populacji.

5. PODSUMOWANIE

Kompleksowa ocena jakości środowiska wokół zakładu unieszkodliwiania odpadów wymaga identyfikacji zanieczyszczeń oraz rozpoznania możliwych źródeł emisji do powietrza, wody i gleby. Jest to istotne ze względu na jakość środowiska, ale także z punktu widzenia zdrowia człowieka, a zwłaszcza tych zamieszkujących osiedla budowane coraz bliżej składowisk odpadów komunalnych.

Wyniki wieloletnich (2011-2014) badań próbek powietrza oraz wód powierzchniowych i podziemnych pobranych na terenie i wokół Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o. w Gdańsku-Szadółkach, mogą być podstawą do sformułowania następujących wniosków:

- analiza próbek powietrza za pomocą techniki TD-GC-MS (tryb SCAN) pozwoliła na zidentyfikowanie 71 związków organicznych, których źródłem jest działalność ZUT; liczba i ilości związków z grupy LZO zidentyfikowanych w próbkach powietrza zależy w głównej mierze od miejsca pobrania oraz temperatury powietrza. Największą liczbę związków oraz największy poziom ich stężeń odnotowano w próbkach pobranych na terenie ZUT. W czerwcu związki występowały na większym poziomie stężeń niż w kwietniu. W zależności od panujących warunków meteorologicznych (róża wiatru, kierunek wiatru, temperatura) ZUT oddziałuje na jakość powietrza nad obszarami znajdującymi się w pobliżu. Znaleziono korelację między punktami AS1 i AS6 ($r=0,862$, $p<0,001$);
- wśród zidentyfikowanych LZO występowały związki o charakterze toksycznym oraz odpowiedzialne za powstawanie nieprzyjemnych zapachów (związki odorczynne); występowanie tych związków na oznaczonym poziomie stężeń, nie wpływa jednak na wzrost ryzyka zdrowotnego dla ludzi. Zidentyfikowane w powietrzu LZO o charakterze odorocznym mogą natomiast potencjalnie wpływać na komfort życia mieszkańców, których siedziby zlokalizowane są w pobliżu ZUT;

- ZUT wywiera wpływ na jakość i stan ekologiczny wód powierzchniowych Potoku Kozackiego zasilającego rzekę Radunię oraz wód podziemnych należących do pierwszej (QI1) i drugiej (QI2) warstwy wodonośnej. ZUT nie wywiera znaczącego wpływu na trzecią warstwę wodonośną (QI3). Wody na odpływie z terenu ZUT charakteryzowały się gorszymi parametrami toksykologicznymi i fizyko-chemicznymi niż wody na dopływie;
- stan ekologiczny ekosystemów wodnych zlokalizowanych wokół ZUT nie jest zadowalający. Wody zawierają silny ładunek zanieczyszczeń wymywanych z terenu Zakładu. Klasyfikacja fizyko-chemiczna wód podziemnych na ogół wskazywała na gorszy stan wód niż klasyfikacja toksykologiczna. Poznanie odpowiedzi biologicznej różnych organizmów wskaźnikowych na mieszaninę zanieczyszczeń daje możliwość oceny potencjalnych zagrożeń dla ekosystemu wodnego płynących ze strony tych zanieczyszczeń i ich współoddziaływanie;
- zróżnicowane efekty toksykologiczne potwierdzają konieczność stosowania organizmów wskaźnikowych reprezentujących różne poziomy troficzne. Test *Phytotoxkit FTM* charakteryzował się najmniejszą wrażliwością na zanieczyszczenia obecne w próbkach wód powierzchniowych i podziemnych, a test *Thamntoxkit FTM* największą;
- pomimo zanieczyszczenia gleb powierzchniowych związkami z grupy WWA i PCB, to ich poziom nie stwarza ryzyka zdrowotnego. Należy uznać, że ryzyko niekancerogenne jest na poziomie nieistotnym, a ryzyko kancerogenne jest na poziomie akceptowalnym;
- ZUT nie wpływa negatywnie na zdrowie ludzi mieszkających w jego pobliżu. Zidentyfikowane ryzyko zdrowotne było na poziomie akceptowalnym. Stwierdzono jedynie, że pracownicy pracujący na kwaterze składowania odpadów (punkt AS1) mogą być narażeni na związki niekancerogenne. Zidentyfikowane ryzyko było na poziomie niskim (HI=0,111).

Wyniki przeprowadzonych badań ekotoksykologicznych wskazują, że na terenie ZUT, biotesty mogą stanowić doskonale uzupełnienie systemu monitoringu opartego o badania chemiczne i fizyczne, a tym samym mogą być podstawą do wdrożenia nowych narzędzi oceny jakości środowiska oraz mogą stanowić nową jakość w procesie zarządzania środowiskiem. Mimo, że w Polsce testy te są stosowane w pracach badawczych od kilkunastu lat, to nadal brakuje wiedzy, umiejętności oraz woli czynników administracyjnych do wdrożenia ich do monitoringu środowiskowego. W niektórych państwach europejskich, np.

Anglia, Niemcy i Holandia, w ramach wybranych programów monitoringowych testy te są stosowane.

Zintegrowane podejście do monitorowania wód powierzchniowych i podziemnych położonych w pobliżu zakładu utylizacyjnego pozwoli uzyskać informacje o wpływie tych wód na organizmy wodne, o ich ewentualnej toksyczności, a tym samym pozwoli oszacować negatywne zmiany, które mogą zachodzić w środowisku wodnym.

Prawidłowo przeprowadzona ocena ryzyka zdrowotnego powinna uwzględniać m.in.: scenariusz narażenia, drogę narażenia, specyfikę danego zakładu utylizacyjnego i ludzi mieszkających w jego pobliżu (ich stan zdrowia, styl życia, okres zamieszkania). Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do utworzenia norm i uregulowań prawnych w zakresie oceny stopnia narażenia ludzi na związki emitowane ze składowiska. Wdrożenie oceny ryzyka zdrowotnego do Ocen Oddziaływania na Środowisko przeprowadzanych dla zakładów utylizacyjnych pozwoli uzyskać pełniejszą informację na temat jego wpływu na zdrowie ludzi mieszkających w pobliżu. Pozwoli to także na opracowanie i zastosowanie najlepszych technologii, które zminimalizują ryzyko negatywnego wpływu ZU na zdrowie ludzi i środowisko.

6. LITERATURA

- [1] Główny Urząd Statystyczny, Infrastruktura komunalna (2015)
- [2] K.R. Kim, G. Owens, *J. Environ. Manage.*, 91, 791-797 (2010)
- [3] L. Downey, M. Van Willigen, *J. Health Soc. Behav.*, 46, 289-305 (2005)
- [4] C. Wood; *Environmental Impact Assessment: a Comparative Review*. second ed., Pearson Education Limited, England, Harlow (2003)
- [5] *Evaluation and Use of Epidemiological Evidence for Environmental Health Risk Assessment*. WHO Guideline Document, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen (2000)
- [6] B. Harris-Roxas, E. Harris, *Environ. Impact. Assess. Rev.*, 31, 396-403 (2011)
- [7] World Health Organization. Health Impact Assessment. <http://www.who.int/hia/en/> (dostępne dn. 15.03.2014 r.)
- [8] B.L. Cole, R. Shimkhada, J.E. Fielding, G. Kominski, H. Morgenstern, *Am J. Prev. Med.* 28, 382-389 (2005)
- [9] Health Canada. EA within a Canadian context. Canadian handbook on health impact assessment. Ottawa, 4-1-4-4 (1999)

- [10] P. Harris, J. Spicket, *Environ. Impact Assess Rev*, 31, 425-432 (2011)
- [11] A Guide to Health Impact Assessment: Guidelines for Public Health Services and Resource Management Agencies and Consent Applicants. Public Health Commission, Wellington (1995)
- [12] D. Abrahams, F. Haigh., Pennington A.; Policy HIA for the European Union. A health impact assessment of the European employment strategy across the European Union (2004)
- [13] WHO European Centre for Health Policy. Health impact assessment. Main concepts and suggested approach. Gothenburg Consensus Paper, WHO Regional Office for Europe. Copenhagen (1999)
- [14] D. Acheson, *Bull World Health Organ.*, 78, 75-76 (2000)
- [15] Ustawa z dnia 9 listopada 2000 r. o dostępie do informacji o środowisku i jego ochronie oraz o ocenach oddziaływania na środowisko (Dz. U. 2000 nr 109 poz. 1157)
- [16] Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody (Dz. U. 2004 nr 92 poz. 880 z późn. zm. tekst jednolity na 1.08.2005, z uwzgl. zmian wniesionych ustawami zm. Prawo Ochrony Środowiska z 18.05.2005 i Prawo Wodne z 3.06.2005)
- [17] J.B Karski, *Nowiny Lekarskie*, 73, 242-247 (2004)
- [18] M. Kowalska, I. Krajewska-Siuda, J. Pastuszka, J.E. Zejda, *Ann. Acad. Med. Siles.*, 60, 83-86 (2006)
- [19] J. Kobza, J. Woźniak, M. Geremek, J. Pastuszka, *Ann. Acad. Med. Siles.*, 60, 73-76 (2006)
- [20] D. Cianciara, M.J. Wysocki, *Przegl. Epidem.*, 62, 623-632 (2008)
- [21] J. Kubicz, *Ekonomia i Środowisko*, 1, 154-163 (2014)
- [22] Zarządzenie Ministra - Kierownika Urzędu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej z dnia 27 marca 1985 r. w sprawie określenia rodzajów inwestycji szczególnie szkodliwych dla środowiska i zdrowia ludzi (M.P. 1985 nr 8 poz. 74)
- [23] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 października 1998 r. w sprawie szczegółowych zasad usuwania, wykorzystywania i unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych (Dz. U. 1998 nr 145 poz. 942)
- [24] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów (Dz. U. 2013 poz. 523)
- [25] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (Dz. U. 2001 nr 62 poz. 628)
- [26] Environment Agency, Health Impact Assessment of Waste Management: Methodological Aspects and Information Sources. Science Report P6-011/1/SR1 (2005)

- [27] Environment Agency, Exposure Assessment of Landfill Sites. Vol. 1: Main Report. Report P1-396/R (2010)
- [28] Review of Environmental and Health Effects of Waste Management: Municipal Solid Waste and Similar Wastes (2004)
- [29] Impact on Health of Emissions from Landfill Sites Advice from the Health Protection Agency (2011)
- [30] Z. Salem, K. Hamouri, R. Djemaa, K. Allia, *Desalination*, 220, 108-114 (2008)
- [31] J. Busch, L. Ahrens, R. Sturm, R. Ebinghaus, *Environ. Pollut.*, 158, 1467-1471 (2010)
- [32] I. Fuertes, S. Gomez-Lavin, M.P. Elizalde, A. Urriaga, *Chemosphere*, 168, 399-407 (2017)
- [33] B. Clarke, T. Anumol, M. Barlaz, S. Synder, *Chemosphere*, 127, 269-275 (2015)
- [34] P. Kiddee, R. Naidu, M.H. Wong, J. *Hazard. Mater.*; 252-253, 243-249 (2013)
- [35] Y. Li, J. Li, C. Dao, *Environ. Pollut.*, 184, 94-100 (2014)
- [36] C.B. Öman, C. Junestedt, *Waste Manage.*, 28, 1876-1891 (2008)
- [37] P.O. Darnerud, M. Aune, L. Larsson, S. Hallgren, *Chemosphere*, 67, 386-392 (2007)
- [38] A. Kortenkamp, M. Faust, M. Evans, R. McKinlay, F. Orton, State of the Art Assessment of Endocrine Disruptors; Final Report of European Commission. 1-135 (2011)
- [39] A. Klimek, L. Wysokiński, M. Zawadzka-Kos, M. Osęka, J. Chrzęszcz, *Poradnik metodyczny w zakresie PRTR dla składowisk odpadów komunalnych*, Warszawa (2010)
- [40] M. Żygadło, *Gospodarka odpadami komunalnymi*, Wyd. Politechnika Świętokrzyska, Kielce (1998)
- [41] K. Kathiresan, *Rev. Biol. Trop.*, 51, 629-634 (2003)
- [42] W. Sieńczuk, Toksykologia, PZWL, Warszawa (1999)
- [43] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 marca 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk odpadów (Dz. U. 2003 nr 61 poz. 546)
- [44] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz. U. 2001 nr 62 poz. 627 z późn. zm.)
- [45] Ustawa z dnia 31 stycznia 1980 r. o ochronie i kształtowaniu środowiska (Dz. U. 1980 nr 3 poz. 6 z późn. zm.)
- [46] A. Szymańska – Pulikowska. Jakość wód podziemnych w obszarze potencjalnego oddziaływania składowisk odpadów komunalnych, Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław (2009)
- [47] B. Słomczyńska, T. Słomczyński, *Polish J. Environ. Stud.*, 13, 627-637 (2004)

- [48] S. Luniewski, Wpływ składowisk na środowisko naturalne w: Bezpieczne składowanie odpadów, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Warszawa (2000)
- [49] J.A. Camargo, A. Alonso, *Environ. Int.*, 32, 831–849 (2006)
- [50] R.J. Diaz, *J. Environ. Qual.*, 30, 275-281 (2001)
- [51] B. Kronvang, E. Jeppesen, D.J. Conley, M. Sondergaard, S.E. Larsen, N.B. Ovesen, J. Carstensen, *J. Hydrol.*, 304, 274-288 (2005)
- [52] H.C. Teien, O.A. Garmo, A. Atland, B. Salbu, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 1780-1786 (2008)
- [53] K.M. Vuori, *Ann. Zool. Fenn.*, 32, 317-329 (1995)
- [54] T.H. Christensen, P.L. Bjerg, P. Kjeldsen, *Groundwater Monit. Remed.*, 20, 69-77 (2000)
- [55] A. Kabata-Pendias, A. Mukherjee A., Trace elements from soil to human, Wyd. Springer (2007)
- [56] K. Sobik, *Rozprawa doktorska*, Akademia Górniczo – Hutnicza, Kraków (2007)
- [57] G. Barczyk, Wody podziemne w środowisku przyrodniczym. W: Podstawy hydrogeologii stosowanej (Praca zbiorowa pod red. A. Macioszczyk, Wyd. PWN, Warszawa (2006)
- [58] E. Krogulec, Przepływ wód podziemnych. W: Podstawy hydrogeologii stosowanej. Praca zbiorowa pod red. A. Macioszczyk, Wyd. PWN, Warszawa (2006)
- [59] D. Dobrzyński, Naturalne czynniki i procesy kształtujące skład chemiczny wód podziemnych. W: Podstawy hydrogeologii stosowanej. Praca zbiorowa pod red. A. Macioszczyk, Wyd. PWN, Warszawa (2006)
- [60] S.F. Thornton, J.H. Tellam, D.N. Lerner, *Geotech. Geolog. Eng.*, 23, 811-829 (2005)
- [61] S. Mor, K. Ravindra, R.P. Dahiya, A. Chandra, *Environ. Model. Assess.*, 118, 435-456 (2006)
- [62] http://truloke3.linuxpl.info/badania/ekspertyza_z_sosnowca.pdf (dostępne dn.26.08.2013 r.)
- [63] E. Koda, *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 476, 415-423 (2001)
- [64] A. Macioszczyk, J. Mikołajków, Zagrożenia zasobów wód podziemnych. Rodzaje zanieczyszczeń. W: Podstawy hydrogeologii stosowanej. Praca zbiorowa pod red. A. Macioszczyk, Wyd. PWN, Warszawa (2006)
- [65] M.S. Magombeyi, R. Nyengera, *J. Environ. Sci. Water Res.*, 1, 251-258 (2012)
- [66] E.O. Longe, M.R. Balogun, *J. Eng. Tech.*, 2, 39-44 (2010)
- [67] N.I. Thomsen, N. Milosevic, P.L. Bjerg, *Waste Manage.*, 32, 2406-2417 (2012)

- [68] W. Xing, W. Lu, Y. Zhao, X. Zhang, W. Deng, T.H. Christensen, *Waste Manage.*, 33, 382-389 (2013)
- [69] J. Grzyb, K. Frączek, M.J. Chmiel, *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*, ITP., T15, Z1, 49, 47-58 (2015)
- [70] C. Satyavani, B. Venkateswararao, P.V.S. Machi Raju, *Int. J. Bioassays*, 02, 1139-1144 (2013)
- [71] J. Douwes, P. Thorne, N. Pearce, D. Heederik, *Ann. Occupat. Hygiene*, 47, 187-200 (2003)
- [72] S. Sironi, L. Capelli, P. Centola, R. DelRosso, *Grande M., Atmos. Environ.*, 39, 5387-5394 (2005)
- [73] M.R. Ray, S. Roychoudhury, G. Mukherjee, S. Roy. T. Lahiri, *Int. J. Hygiene Environ. Health*, 208, 255-262 (2005)
- [74] O.K. Tolvanen, *Waste Manage. Res.*, 19, 108-114 (2001)
- [75] F. Adani, L. Scatigna, P. Genevini, *Waste Manage. Res.*, 18, 471-477 (2000)
- [76] J.J. Fang, N. Yang, D.Y. Cen, L.M. Shao, P.J. He, *Waste Manage.*, 32, 1401-1410 (2012)
- [77] B. Scaglia, V. Orzi, A. Artola, X. Font, E. Davoli, A. Sanche, F. Adani, *Bioresource Technol.*, 102, 4638-4645 (2011)
- [78] P. Bruno, M. Caselli, G. de Gennaro, M. Solito, M. Tutino, *Waste Manage.*, 27, 539-544 (2007)
- [79] A. Tani, S. Nozoe, *J. Occup. Health*, 54, 459-468 (2012)
- [80] H.D. Lee, S.B. Jeon, W.J. Choi, S.S. Lee, M.H. Lee, K.J Oh., *Atmos. Environ.*, 74, 277-290 (2013)
- [81] D. Ying, C. Chuanya, H. Bin, X. Yueen, Z. Xuejuan, C. Yingxu, W. Weixiang, *Waste Manage*, 32, 317-326 (2012)
- [82] J.A. Nicell, *Atmos. Environ.*, 43, 196-206 (2009)
- [83] H. Tian, J. Gao, J. Hao, L. Lu, C. Zhu, P. Qiu, *J. Hazard. Mater.*, 252-253, 142-154 (2013)
- [84] Environment Agency, Investigation of the Composition and Emissions of Trace Components in Landfill Gas. R&D Technical Report P1-438/TR (2002)
- [85] T.M. Traczewska, J. Karpińska-Smulikowska, *Ochrona Środowiska*, 2, 35-38 (2000)
- [86] H. Krzywicka, J. Janowska, E. Zarzycka, *Rocz. PZH*, 48, 269-274 (1997)
- [87] P. Borello, P.M. Gucci, L. Musmeci, A. Pirrera, *Ann. Ist. Super Sanita.*, 35, 467-471 (1999)

- [88] H. Petrycka, E. Godlewska-Zabłocka, M. Kolasa, *Gaz, Woda i Tech. San.*, 8, 272-274 (1995)
- [89] M.E. Zain, *J. Audi Chem. Soc.*, 15, 129-144 (2011)
- [90] W. Barabasz, D. Albińska, K. Frączek, J. Grzyb, J. Barabasz, B. Kosińska B., *IX Konferencja Naukowo-Techniczna Kołobrzeg-Kopenhaga-Oslo*, 155-168 (2003)
- [91] M. Fit, D. Wojewódka, Ryzyko zawodowe w środowisku pracy, *Ekologia* 2, (2005)
- [92] Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz. U. 2009 nr 27, poz. 169
- [93] Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2005 r. w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki (Dz. U. 2005 nr 81, poz. 716)
- [94] Dyrektywa 2000/54/WE w sprawie ochrony pracowników przed ryzykiem związanym z narażeniem na działanie czynników biologicznych w miejscu pracy, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej (2000)
- [95] http://www.airinfonow.org/pdf/Particulate_Matter.pdf (strona dostępna dn. 26.08.2013 r.)
- [96] WHO; *Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution*, (2006)
- [97] Y.Macklin, A.Kibble, F.Pollitt, *Impact on Health of Emissions from Landfill Sites, Advice from the Health Protection Agency* (2011)
- [98] L.W. Stanek, J.D. Sacks, S.J. Dutton, J.J.B. Dubois, *Atmos. Environ.*, 45, 5655-5663 (2011)
- [99] D.L. Costa, K.L. Dreher, *Environ. Health Persp.*, 105, 1053-1060 (1997)
- [100] H. Prieditis, L.Y.R. Adamson, *Experimental lung research*, 28, 563-576 (2002)
- [101] N.D. Das, N. Sinha, P.P. Naik, P.K. Panda, S. Mukhopadhyay, S.K. Mallick, I. Sarangi, S. Bhutia, *Environ Toxicol Phar.*, 46, 131-139 (2016)
- [102] C.A. Alves, A.M.P. Vicente, J. Gomes, T. Nunes, M. Duarte, B.A.M. Bandowe, *Atmos. Res.*, 180, 128-137 (2016)
- [103] S. Lundstedt, P.A. White, C.L. Lemieux, K.D. Lynes, I.B. Lambert, L. Öberg, P. Haglund, M. Tysklind, *Ambio.*, 36, 475-485 (2007)
- [104] H. Li, H. Liu, L. Mo, G. Sheng, J. Fu, P. Peng, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 10702-10713 (2016)

- [105] M. Altarawneh, B.Z. Długogorski, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 5118-5127 (2013)
- [106] C. Chemel, C. Riesenmey, M. Batton-Hubert, H. Vaillant., *J. Environ. Manage.*, **93**, 85-94 (2012)
- [107] K. Ossowska-Cypryk, A. Kulig, *Przegląd komunalny*, **10** (2005)
- [108] I. Sówka, P. Zwoździak, A. Zwoździak, J. Zwoździak, *Wyd. Inst. Inż. Ochr. Środ.*, 409-414 (2005)
- [109] Z. Makles, M. Galwas-Zakrzewska, *Bezpieczeństwo Pracy*, **9**, 12-16 (2005)
- [110] / P. Gostelow, S.S. Parsons, R.M. Stuetz, *Wat. Res.*, **35**, 579-597 (2001)
- [111] J. Kośmider, B. Mazur-Chrzanowska, B. Wyszynski, *Odory*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA (2002)
- [112] http://www.senat.gov.pl/gfx/senat/pl/senatekspertyzy/2781/plik/oe_222_do_internetu.pdf (strona dostępna dn. 26.08.2013 r.)
- [113] A. Kulig, *Problemy Ocen Środowiskowych*, **27**, (2004)
- [114] <https://www.mos.gov.pl/srodowisko/uczalnosci-zapachowa> (dostępne dn. 29.08.2016 r.)
- [115] K. Szymański, Wpływ wysypisk odpadów komunalnych na skład odcieków i wód podziemnych, Rozprawa doktorska, Politechnika Koszalińska, (1997)
- [116] J. Wiater, *Inż. Ekol.*, **26**, 133-146 (2011)
- [117] B.J. Alloway, D.C. Ayres, *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*. WN PWN, Warszawa (1999)
- [118] T. Kowalkowski, B. Buszewski, *Ekol. Techn.*, **10**, 3 (2002)
- [119] K. Frączek, D. Ropek, A. Lenart-Boroń, *J. Environ. Sci. Heal. A*, **49**, 593–599 (2014)
- [120] K. Frączek, J. Grzyb, D. Ropek, *Ecol. Chem. Eng. S.*, **18**, 211–221 (2011)
- [121] K. Przybulewska, A. Nowak, D. Głąbowska, *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*, **10**, 159—166 (2010)
- [122] A. Białowiec, *Przegląd Komunalny*, **3**, 36-39 (2010)
- [123] B. Kusznerewicz, R. Bączek-Kwinta, A. Bartoszek, A. Piekarska, A. Huk, A. Manikowska, J. Antonkiewicz, J. Namieśnik, P. Konieczka, *Environ. Toxicol. Chem.*, **31**, 2482-2489 (2012)
- [124] Health Protection Agency: Impact on health of emissions from landfill sites. Advice from the Health Protection Agency, (2001), (strona dostępna dnia. 18.06.2016)
- [125] D., R.N. Lima, P.A. Hernandez, N.M. Perez, *Env. Sci. Pollut. Res.*, **15**, 51-60 (2008)
- [126] M. Biesiada, A. Janeczek, M. Biesiada, M. Muszyńska-Graca, B. Dąbkowska, B. Malec, B. Kalińska, Ocena ryzyka zdrowotnego mieszkańców Wiślinki związanego z

- oddziaływaniem hałdy fosfogipsu. Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, Sosnowiec (2006)
- [127] L. Giusti, *Waste Manage.*, 29, 2227-2239 (2009)
- [128] L.E. Sever, *Toxicol. Ind. Health*, 13, 145-161 (1997) / B.L. Johnson, *Toxicol. Ind. Health*, 13, 121-143 (1997)
- [129] B.L. Johnson, *Am. J. Obstet. Gynecol.*, 181, 12-16 (1999)
- [130] P. Elliott, D. Briggs, S. Morris, C. de Hoogh, C. Hurt, T.K. Jensen, I. Maitland, S. Richardson, J. Wakefield, L. Jarup, *Brit. Med. J.*, 323, 363-368 (2001)
- [131] Health Protection Agency, *Impact on Health of Emissions from Landfill Sites*, Radiation, Chemical and Environmental Hazards, RCE-18 (2011)
- [132], https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/69391/pb9052a-health-report-040325.pdf (strona dostępna dn. 18.07.2015)
- [133] E. Toufexi, V. Tsarpali, I. Efthimiou, M.S. Vidali, D. Vlastos, S. Dailianis, *J. Hazard. Mater.*, 260, 593-601 (2013)
- [134] P. Comba, F. Bianchi, L. Frazzo, L. Martina, M. Menegozzo, F. Minichilli, F. Mitis, L. Musmeci, R. Pizzuti, M. Santoro, S. Trinca, M. Martuzzi, *Ann. NY Acad. Sci.*, 1076, 449-461 (2006)
- [135] J. Goodman, *A Review of Studies of Landfills and Human Health*. Gradient Corporation (2007)
- [136] J.R. Witherspoon, G. Adams, W. Cain, E. Cometto-Muniz, B. Forbes, L. Hentz, J.T. Novack, M.M. Higgins, S. Murthy, D. McEwen, H.T. Ong, G.T. Daigger, *Water Sci. Technol.*, 50, 9-16 (2004)
- [137] C.E.W. Herr, A. zur Nieden, I. Kopka, T. Rethage, U. Gieler, T.F. Eikmann, N.I. Stilianakis, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 212, 27-36 (2009)
- [138] D. Shusterman, *Revisited; J. Environ. Med.*, 1, 249-258 (1999)
- [139] A. Kozajda, I. Szadkowska-Stańczyk, *Med. Pr.* 60, 491-499 (2009)
- [140] A. Kozajda, M. Sowiak, M. Piotrowska, I. Szadkowska-Stańczyk, *Med. Pr.* 60, 483-490 (2009)
- [141] M. Vrijheid, *Environ. Health Persp.*, 108, 101-112 (2000)
- [142] L. Saffron, L. Guisti, D. Pheby, *Manage. Environ. Qual. Int. J.*, 14, 191-213 (2003)
- [143] World Health Organisation, *Population health and waste management: scientific data and policy options*. Report of a WHO Workshop, Italy (2007)
- [144] H. Dolk, M. Vrijheid, B. Armstrong, T. Tenconi, *Lancet*, 352, 423-27 (1998)

- [145] M. Melosi, *Garbage in The Cities: Refuse Reform and the Environment*: Texas A&M Press. 1880–1980, (1981)
- [146] http://www.zgkim.zgora.pl/cms/images/pdf_files/C20_Historia_gospodarki_odpadami.pdf (strona dostępna dnia. 18.06.2016)
- [147] <http://greenrisks.blogspot.com/2011/07/landfills-history.html> (strona dostępna dnia. 18.06.2016)
- [148] J. Gajewska, A. Miszczyk, Przemiany mikrobiologiczne podczas kompostowania odpadów organicznych [w:] Komposty z odpadów komunalnych. Produkcja, wykorzystanie i wpływ na środowisko (red. Drozd J.) PTSH, Wrocław, 110-119 (2004)].
- [149] A. Kulig, *Metody pomiarowo obliczeniowe w ocenach oddziaływania na środowisko obiektów gospodarki komunalnej*, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej- Inżynieria Środowiska 44 (2003)
- [150] C.G. Golueke, *Bio. Cycle.*, 33, 55-57 (1992)
- [151] B. Filipek-Mazur, M. Tabak, *Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich*, 14, 57-64 (2010)
- [152] S. Borkowski, B. Gutarowska, K. Durka, M. Korczyński, S. Opaliński, R. Kołacz, *Przemysł Chemiczny*, 89, 318 – 322 (2010)
- [153] V. Simeonov, L. Wolska, A. Kuczyńska, J. Gurwin, S. Tsakovski, M. Protasowicki, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.* 26, 323-331 (2007)
- [154] E. Durmusoglu, F. Taspinar, A. Karademir, *J. Hazard. Mater.*, 176, 870-877 (2010)
- [155] G.Y. Li, Z.Y. Zhang, H.W. Sun, J.Y. Chen, T.C. An, B. Li, *J. Hazard. Mater.*, 250-251, 147-154 (2013)
- [156] Małaczyński M., Majorkowski A., Wieszczyński T., Pomowski K., Tichbar A., Łabieniec K., Przegląd Ekologiczny dla Składowiska Odpadów Gdańsk Szadółki (2002)
- [157] Zakład Utylizacyjny Sp. Z o.o. w Gdańsku, dostępne pod adresem <http://zut.com.pl> (dostępne dnia 15.07.2016 r.)
- [158] <http://mapy.geoportal.gov.pl/imap/?gmap=gp0> (dostępne dnia 10.09.2016 r.)
- [159] Procyk G. Ciechanowska-Żurek K., Horodecka N., Adamczewski A., Byrdy D., Ławniczak J., Przegląd ekologiczny instalacji zlokalizowanych na terenie Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o. w m. Gdańsk-Szadółki, Pszczyna (2013)
- [160] Fundacja ARMAAG, dostępne pod adresem <http://armaag.gda.pl/projekty.htm> (dostępne dnia 27.03.2016 r.)
- [161] Raport o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko, SOCOTeC, Warszawa (2009)

- [162] Ebelt M., Kiejzik-Głowińska M., Tyszecki A., Raport o oddziaływaniu na środowisko budowy zakładu unieszkodliwiania odpadów w Gdańsku Szadółkach. Eko-Konsult, Gdańsk (2005)
- [163] <http://zut.com.pl/wp-content/uploads/2016/03/sprawozdanie-z-monitoringu-za-2015.pdf> (dostępne dnia 27.03.2016 r.)
- [164] <http://www.sigmaaldrich.com/poland.html> (dostępne dnia 15.03.2016 r.)
- [165] <http://www.poch.com.pl/> (dostępne dnia 15.03.2016 r.)
- [166] <https://www.fishersci.com/us/en/home.html> (dostępne dnia 15.03.2016 r.)
- [167] <http://www.who.int/ipcs/features/benzene.pdf> (dostępne dnia 21.03.2016 r.)
- [168] http://armaag.gda.pl/powietrze_02.htm (dostępne dnia 21.03.2016 r.)
- [169] <https://www.atsdr.cdc.gov> (dostępne dnia 21.03.2016 r.)
- [170] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, zasobów naturalnych i leśnictwa z dnia 28 kwietnia 1998 r. w sprawie dopuszczalnych wartości 56 stężeń substancji zanieczyszczających w powietrzu (Dz. U. z dnia 6 maja 1998 r.)
- [171] E. Davoli, M.L. Gangai, L.Morselli, D.Tonelli, *Chemosphere.*, 51, 357-368 (2003)
- [172] A.Sadowska-Rociek., M.Kurdziel, E.Szczepaniec-Cieciak, C.Riesenmey, H.Vaillant, M.Batton-Hubert, K.Piejko, *Waste. Manage. Res.*27, 966-975 (2009)
- [173] R.Chiriac, J.Carré, Y. Perrodin, H.Vaillant, S.Gasso, P.Miele, *Atmos. Environ.*, 43, 1926-1931 (2009)
- [174] J.Fang, N.Yang, D.Cen, L.Shao, P.He, *Waste. Manage.* 32, 1401-1410 (2012)
- [175] L. Capelli, S. Sironi, R. Del Rosso, P. Centola, M. Grande, *Atmos. Environ.* 42, 7050-7058 (2008)
- [176] Z.Duan, W.Lu, D.Li, H.Wang, *Atmos. Environ.* 88, 230-238 (2014)
- [177] E.Gallego, F.J.Roca, J.F.Perales, G.Sanchez, P.Esplugas, *Waste. Manage.*32, 2469-2481 (2012)
- [178] B. Kozielska, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 15, 81-88 (2013)].
- [179] Tassi. F, Montegrossi. G., Vaselli. O., Liccioli. C., Moretti. S., Nisi. B., *Sci. Total Environ.* 407, 4513-4525 (2009)
- [180] Y. Liu. W. Lu. D. Li. H. Guo. L. Caicedo. C. Wang. S. Xu. H. Wang. *Atmos. Environ.* 111, 213-221 (2015)
- [181] L.Ran, CS.Zhao, W.Y.Xu, XQ.Lu, M.Han, W.L.Lin, P.Yan, X.B.Xu, Z.Z.Deng, N.Ma, P.F.Liu, J.Yu, W.D.Liang, L.L.Chen, *Atmos. Chem. Phys.* 11, 4657-4667(2011)
- [182] F.Dincer, M.Odabasi, A.Muezzinoglu, *J. Chromatogr. A*, 1122, 222-229 (2006)

- [183] E. Gallego, J.F. Perales, F.J. Roca, X. Guardino, *Sci. Total Environ.* 470-471, 587-599 (2014)
- [184] B.F. Staley, F.Xu, S.J.Cowie, M.A.Barlaz, G.R.Hater, *Environ. Sci. Technol.* 40, 5984–5991 (2006)
- [185] <http://aep.alberta.ca/air/legislation/ambient-air-qualityobjectives/documents/AssessmentReport-2Ethylhexanol-Nov2004.pdf> (dostępne dnia 21.03.2016 r.)
- [186] A. Banel, B. Zygmunt, *Ecol. Chem. Eng.* 16, 193-206 (2009)
- [187] C. Rodriguez-Navas, R. Forteza, V. Cerda, *Chemosphere*, 89 1426–1436 (2012)
- [188] L. Zhang, J. Qin, Z. Zhang , Q. Li, J. Huang , X. Peng, L. Qing, G. Liang, L. Liang, Y. Huang, X. Yang, Y. Zou, *Sci Total Environ.* 541, 1348-1354 (2016)
- [189] European Union Risk Assessment Report: Tert-Butyl Methyl Ether. CAS. NO. 1634-04-4, EINECS NO. 216-653-1, Final Report, Series 3rd Priority List, Vol. 19. European Commission-Joint Research Centre Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau (ECB) (2002)
- [190] A.Kolb, W.Püttmann, *Water Res.* 40, 3551–3558 (2006)
- [191] C.W. Lin, S.B. Chiang, S.J. Lu, *Environ Monit Assess.* 105, 327-339 (2005)
- [192] USEPA (United States Environmental Protection Agency), Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. EPA/630/P-03/001F. Risk Assessment Forum. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC (2005)
- [193] J.Atienza, P.Aragón, M.A.Herrero, R.Puchades, A.Maquieira, *Crit. Rev. In. Anal. Chem.* 35, 317–337 (2005)
- [194] S.C.Zou, S.C.Lee, C.Y.Chan, K.F.Ho, X.M.Wang, L.Y.Chan, Z.X.Zhang, *Chemosphere*, 51 1015–1022 (2003)
- [195] Y. Liu, W. Lu, H. Guo, Z. Ming, C. Wang, S. Xu, Y. Liu, H. Wang, *Atmos. Environ.*, 139, 205-213 (2016)
- [196] M.A. Barlaz, R.B. Green, J.P. Chanton, C.D. Goldsmith, G.R. Hater, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4891-4899 (2004)
- [197] S.W. Choi, S.W. Park, C.S. Lee, H.J. Kim, S. Bae, H.I. Inyang, *J. Environ. Sci. Health*, A44, 99-107 (2009)
- [198] M. Marć, J.Namieśnik, B.Zabiegała, *Air Qual Atmos Health*, 7, 489-504 (2014)
- [199] P.A.Scheff. R.A. Wadden. *Environ. Sci. Technol.* 27, 617-625 (1993)
- [200] M.Marczak, L.Wolska, J.Namieśnik, *Pol. J Environ. Stud.*, 12, 193-197 (2003)
- [201] V. Tsarpali, M. Kamilari, S. Dailianis, *J. Hazard. Mater.*, 233-234, 163–171 (2012)].
- [202] R. Munns, M. Tester, *Ann. Rev. Plant Biol.*, 59, 651–681 (2008)

- [203] L. Yin., S. Wang, J. Li, K. Tanaka, M. Oka, *Acta Physiol. Plant.*, 35, 3099–3107 (2013)
- [204] J.K. Zehmer, S.A. Mahon, G.M. Capelli, *Am. Midl. Nat.*, 148, 350–362 (2002)
- [205] N.A. Rukke, *Funct. Ecol.*, 16, 357–366 (2002)
- [206] D. Ashforth, N.D. Yan, *Limnol. Oceanogr.* 53, 420–432 (2008)
- [207] <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (dostępne dnia 10.10.2016 r.)
- [208] B.G. Hansen, S.J. Munn, R. Allanou, F. Berthault, J. de Bruijn, M. Luotamo, C. Musset, S. Pakalin, G. Pellegrini, S. Scheer, S. Vegro, European Union risk assessment report: toluene, vol. 30. European Chemicals Bureau, EUR 20539 EN. European Commission, Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities (2003)
- [209] S.Y. Lee, H.J., Kang, J.H. Kwon, *Ecotox. Environ. Safe.*, 94, 116-122 (2013)
- [210] A. Moles, *Trans. Am. Fish. Soc.* 110, 430–436.(1981)
- [211] E. Devlin, J. Brammer, R. Puyear, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 29, 12-17,1982
- [212] M.C. Guimarães, E.G. da Mota, D.G. Silva, M.P. Freitas, *Chemometr Intell Lab*, 134, 53-57 (2014)
- [213] V. Aruoja, M. Sihtmäe, H.C. Dubourgier, A. Kahru, *Chemosphere*, 84, 1310-1320 (2011)
- [214] G. Persoone, B. Marsalek, I. Blinova, A. Törökne, D. Zarina, L. Manusadžianas, G. Nałęcz-Jawecki, L. Tofan, N. Stepanova, L. Tothova, B. Kolar, *Environ. Toxicol.*, 18, 395 (2003)
- [215] I. Vadillo, B. Andreo, F. Carrasco, *Water Air Soil Poll.*, 162, 143-169 (2005)
- [216] O.O. Ogundiran, T.A.Afolabi, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5, 243-250 (2008)
- [217] I.A. Talalaj, *Environ. Monit. Assess.*, 186, 3673-3383 (2014)
- [218] H.I. Abdel-Shafy, M. Mansour, *Egypt. J. Petrol.*, 25, 107-123 (2016)
- [219] A. Macioszyk, D. Dobrzyński, Hydrogeochemia Strefy aktywnej wymiany wód podziemnych, Wydawnictwo Naukowe PWN (2007)
- [220] M.K. Błaszczuk., Mikroorganizmy w ochronie środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2007)
- [221] A. Verdin, A. Sahraoui, R. Newsman, G. Robinson, R. Durand, *Environ. Pollut.*, 133, 283-291 (2005)
- [222] D.M. Han, X.X. Tong, M.G. Jin, E. Hepburn, C.S. Tong, X.F. Song, *Environ. Monit. Assess.*, 185, 3413-3444 (2013)
- [223] C. Rosik-Dulewska, U. Karwaczyńska, T. Ciesielczuk, *Rocznik Ochrony Środowiska*, 9, 335-343 (2007)
- [224] K.L.E.Kaiser, V.S. Palabrica, *Water. Pollut. Res. J. Canada.* 26, 361-431 (1991)

- [225] S. Sixt, PhD-thesis at the Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Nürnberg; 260 (1998)
- [226] M.W. Jacobs, J.A. Coates, J.J. Delfino, G. Bitton, W.M. Davis, K.L. Garcia, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 24, 461-468 (1993)
- [227] T. Hartink, H.R. Norli, T. Eggen, G.D. Breedveld, *Chemosphere*, 66, 435-443 (2007)
- [228] K. Rügge, P.L. Bjerg, T.H. Christensen, *Environ. Sci. Technol.* 29, 1395-1400 (1995)
- [229] http://www.bhportal.pl/zasoby/0020_Ksyleney.pdf (dostępne dnia 21.09.2016 r.)
- [230] M. Matejczyk, G.A. Płaza, G. Nałecz-Jawecki, K. Ulfig, A. Markowska-Szczupak, *Chemosphere*, 82, 1017–1023 (2011)
- [231] J. Mankiewicz-Boczek, G. Nałecz-Jawecki, A. Drobnińska, M. Kaza, B. Sumorok, K. Izydorczyk, M. Zalewski, J. Sawicki, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 71, 830–836 (2008)
- [232] C. A. de Wit, J. A. Björklund, K. Thuresson, *Environ. Inter.* 39, 141 (2012)
- [233] V.Marti, I.Jubany, C.Perez, X.Rubio, J.de Pablo, J.Gimenez, *Appl. Geochem.*, 49, 218-224 (2014)

7. STRESZCZENIE

Składowiska odpadów komunalnych są zaliczane do przedsięwzięć mogących zawsze bądź potencjalnie znacząco oddziaływać na środowisko. Obecnie, składowiska przekształcane są w nowoczesne zakłady utylizacji odpadów. Różnorodność składowanych odpadów, a także stosowanie coraz to nowszych materiałów opakowaniowych sprawia, iż niezwykle trudno jest przewidzieć, jakie związki chemiczne i inne substancje mogą być emitowane ze składowiska do atmosfery bądź do wód powierzchniowych i podziemnych.

W pracy podjęto próbę określenia charakteru i wielkości oddziaływania Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o. w Gdańsku (ZUT) na wybrane elementy środowiska oraz na zdrowie ludzi mieszkających w jego pobliżu. Ocenę przeprowadzono w oparciu o wyniki analiz chemicznych próbek powietrza oraz wyniki analiz fizyko-chemicznych i ekotoksykologicznych próbek wód powierzchniowych i podziemnych.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że ZUT:

- wpływa na jakość powietrza nad obszarami znajdującymi się w pobliżu;
- wpływa na jakość fizyko-chemiczną i toksykologiczną wód powierzchniowych i podziemnych. Wody na odpływie charakteryzowały się gorszą jakością niż wody na dopływie;
- wskaźniki fizyko-chemiczne nie zawsze są wystarczającym źródłem informacji o stanie środowiska. Testy toksykologiczne dostarczają dodatkowych informacji o jego stanie;
- nie wpływa negatywnie na zdrowie ludzi mieszkających w jego pobliżu. Zidentyfikowany poziom ryzyka zdrowotnego był na poziomie akceptowalnym

8. ABSTRACT

Municipal waste landfill is classified as an object that can always or potentially have a significant impact on the environment. Currently, landfills are transformed into modern waste disposal plants. The variety of landfilled waste and the use of newer packaging materials makes it extremely difficult to predict what kind of compounds and other substances can be emitted from landfills into the atmosphere, surface water and groundwater.

The study attempts to assess the nature and size of the impact of the waste disposal plant in Gdansk (ZUT) on selected elements of the environment and the health of people living close to the ZUT. The assessment was based on the results of chemical analysis of air samples and the results of analysis of the physico-chemical and ecotoxicological samples of surface water and groundwater.

Based on the obtained results it can be concluded that the waste disposal plant in Gdańsk:

- affects the quality of the air on areas located nearby,
- affects the quality of the physico-chemical and toxicological of surface water and groundwater. Water samples collected at the outlet from the landfill site have worse quality than water samples collected at the inlet to the landfill site,
- physico-chemical indicators are not always enough source of information of environment. Bioassays provide additional information about its condition,
- does not adversely affect on the health of people living nearby. The acceptable health risk level was identified.

9. DOROBEK NAUKOWY

Publikacje

- A. Melnyk, A. Dettlaff, **K. Kuklińska**, J. Namieśnik, L. Wolska; Concentration and source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soil near a municipal solid waste (MSW) landfill, *Sci. Total Environ.*, 530-531, 18-27 (2015), IF=3,163
- **K. Kuklińska**, L. Wolska, J. Namieśnik; Air quality Policy in the U.S. and the EU – a review, *Atmos. Pollut. Res.*, 6, 129-137 (2015), IF=1,227
- A. Melnyk, **K. Kuklińska**, L. Wolska, J. Namieśnik; Chemical pollution and toxicity of water samples from stream receiving leachate from controlled municipal solid waste (MSW) landfill, *Environ. Res.*, 135, 253-261 (2014) IF=3,951
- **K. Kuklińska**, M. Cieszyńska, L. Wolska, J. Namieśnik, Elemental sulphur in the environment: analytical and bioanalytical problems, *Trends Anal. Chem.*, 48, 17-21 (2013), IF=6,612

Rozdziały w wydawnictwie zbiorczym recenzowanym

- **K. Kuklińska**, A. Melnyk, L. Wolska, J. Namieśnik; Składowiska odpadów komunalnych jako źródła emisji zanieczyszczeń do środowiska. W: W. Wardencki [red.], monografia w ramach IV Pomorskiej Konferencji Jakości Powietrza, Gdańsk, 2013 str. 92-101.
- **K. Kuklińska**; Use of bioassays in the analysis of environmental samples, *Advances in chemical and Mechanical Engineering*, 15th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: "Advances in chemical and mechanical engineering". W: C. Fijała [red.], Gdansk University of Technology – Gdańsk, 2012, str. 303

Książki i skrypty

- **K. Kuklińska**, A. Melnyk, B. Zabiegała; Spektrometr mas jako detektor chromatograficzny (Połączenie GC-MS), Wydawnictwo PG, 2014
- A. Melnyk, **K. Kuklińska**, L. Wolska; ABC chromatografii gazowej, Wydawnictwo PG, 2014

Wystąpienia konferencyjne

- **K. Kuklińska**, A. Melnyk, L. Wolska, J. Namieśnik, Składowiska odpadów komunalnych jako źródła emisji zanieczyszczeń do środowiska, IV Pomorska Konferencja Jakość Powietrza, 5-7.06.2013, Gdańsk
- L.Wolska, **K. Kuklińska**, A. Melnyk, J. Namieśnik, Związki toksyczne i odorocynnne emitowane z obszaru Zakładów Utylizacyjnych, Konferencja Uciążliwości odorowe – występowanie, zapobieganie, aspekty prawne, 16-17.04.2013, Sopot
- **K. Kuklińska**, Use of bioassays in the analysis of environmental samples, *Advances in chemical and Mechanical Engineering*, 15th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: "Advances in chemical and mechanical engineering", 16-17.05.2012, Gdańsk
- **K. Kuklińska**, A. Oleszczak, L. Wolska, J. Namieśnik, Wpływ składowiska odpadów komunalnych na jakość wód powierzchniowych – potok, Materiały II Krajowych Warsztatów Ekotoksykologicznych, 19-20.04.2012, Konstancin Łódzki
- M. Cieszyńska, **K.Kuklińska**, L.Wolska, J.Namieśnik, Siarka elementarna w glebie i osadach, Materiały II Krajowych Warsztatów Ekotoksykologicznych, 19-20.04.2012, Konstancin Łódzki

Plakaty

- A.Oleszczak, **K.Kuklińska**, L.Wolska, J.Namieśnik, Określenie toksyczności ostrej odcieków ze składowiska odpadów komunalnych, Materiały II Krajowych Warsztatów Ekotoksykologicznych, 19-20.04.2012, Konstancin Łódzki

Zgłoszenie patentowe

- N.Bany, K.Korzeniowski, Ł.Korzeniowski, J.Wais, K.Piotrowski, **K.Kuklińska**, M.Lewandowski, Purinova Sp. z o.o., Zgłoszenie nr PL 15461581.9, Sposób oznaczania liczby hydroksylowej w cieczach charakteryzujących się wartością liczby kwasowej większą od liczby hydroksylowej (2015)

Stypendia

- Stypendium wyjazdowe ze środków projektu „Centrum Studiów Zaawansowanych – rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w

obszarach kluczowych w kontekście celów Strategii Europa 2020”, 01.09-30.11.2014,
Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, Katowice

- Stypendium dla najlepszych doktorantów z Funduszu Pomocy Materialnej FPM przyznane na rok akademicki 2013/2014
- Stypendium dla doktorantów z dotacji projakościowej przyznane na rok akademicki 2013/2014
- Stypendium doktoranckie Politechniki Gdańskiej (2010-2014)

Współpraca z przemysłem

- Współpraca z Zakładem Utylizacyjnym Sp. z o.o. w Gdańsku w ramach umowy podpisanej między ZUT „Gdańsk-Szdółki” a Katedrą Chemii Analitycznej Politechniki Gdańskiej dotycząca oceny toksyczności próbek wód powierzchniowych, podziemnych, odciekowych oraz oceny jakości powietrza

Inne

- Udział w IX Bałtyckim Festiwalu Nauki, Politechnika Gdańska, 25-26.05.2011 r. – przedstawienie prezentacji pt. „Zastosowanie biotestów”
- Udział w badaniach międzylaboratoryjnych „International Phytotoxkit Ringtest”, 05.2011 r.

10. ZAŁĄCZNIKI

Załącznik 1. Stężenia [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] lotnych związków organicznych oznaczonych w próbkach powietrza podczas dwóch kampanii.

Związek	AS1 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		AS2 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		AS3 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		AS4 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		AS5 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		AS6 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
	Kwiecień	Czerwiec	Kwiecień	Czerwiec	Kwiecień	Czerwiec	Kwiecień	Czerwiec	Kwiecień	Czerwiec	Kwiecień	Czerwiec
<i>Węglowodory aromatyczne</i>												
Benzen	0,83 ± 0,11	1,24 ± 0,15	0,48 ± 0,033	0,63 ± 0,09	0,63 ± 0,16	0,69 ± 0,14	0,31 ± 0,03	0,83 ± 0,11	0,54 ± 0,17	0,97 ± 0,12	0,31 ± 0,11	1,09 ± 0,13
Toluen	3,224 ± 0,060	9,0 ± 7,1	1,00 ± 0,46	0,91 ± 0,60	0,93 ± 0,50	1,32 ± 0,21	1,08 ± 0,31	1,74 ± 0,68	0,88 ± 0,54	1,61 ± 0,13	0,83 ± 0,80	4,21 ± 0,60
Etylobenzen	2,02 ± 0,13	11,5 ± 7,3	0,42 ± 0,17	0,51 ± 0,03	0,33 ± 0,04	0,50 ± 0,28	0,45 ± 0,01	0,40 ± 0,10	0,37 ± 0,19	0,43 ± 0	0,22 ± 0,19	0,55 ± 0,06
m-ksylen	6,5 ± 1,1	28 ± 13	0,58 ± 0,32	0,81 ± 0,33	0,87 ± 0,10	1,05 ± 0,52	1,05 ± 0,23	1,14 ± 0,32	1,12 ± 0,61	1,20 ± 0,08	0,71 ± 0,66	1,69 ± 0,35
p-ksylen	2,69 ± 0,59	15 ± 12	0,40 ± 0,03	0,55 ± 0,54	0,29 ± 0,03	0,62 ± 0,10	0,35 ± 0,11	0,68 ± 0,22	0,33 ± 0,19	0,72 ± 0,11	0,23 ± 0,20	0,93 ± 0,17
Propylobenzen	7,23 ± 0,07	1,8 ± 1,3	0,16 ± 0,02	0,13 ± 0,05	0,12 ± 0,06	nd	nd	nd	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,01	nd	nd
1-Etylo-3-metylobenzen	2,5 ± 1,0	5,7 ± 3,6	nd	0,24 ± 0,01	nd	0,17 ± 0,01	nd	0,25 ± 0,03	0,09 ± 0,02	0,32 ± 0,01	nd	0,44 ± 0,09
1,3,5-Trimetylobenzen	1,24 ± 0,23	2,1 ± 1,1	0,16 ± 0,05	0,33 ± 0,02	nd	nd	nd	0,48 ± 0,07	0,33 ± 0,05	0,28 ± 0,02	0,33 ± 0,03	0,31 ± 0,09
o-Etylotoluen	0,598 ± 0,0016	1,28 ± 0,83	0,13 ± 0,06	0,21 ± 0	nd	nd	nd	0,10 ± 0	nd	0,12 ± 0	nd	0,15 ± 0,02
1,2,4-Trimetylobenzen	1,68 ± 0,16	5,0 ± 3,0	0,49 ± 0,07	0,41 ± 0,07	0,24 ± 0,06	0,31 ± 0,02	0,30 ± 0,05	0,98 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,48 ± 0,03	0,13 ± 0,03	0,80 ± 0,18
1,2,3-Trimetylobenzen	0,87 ± 0,11	2,3 ± 1,8	nd	0,29 ± 0,01	0,22 ± 0,03	0,29 ± 0,06	0,23 ± 0,07	0,21 ± 0,03	0,09 ± 0,02	0,08 ± 0	nd	nd
p-cymen	0,26 ± 0,02	0,39 ± 0,24	1,04 ± 0,42	0,37 ± 0,21	0,71 ± 0,23	0,65 ± 0,17	0,10 ± 0,04	0,12 ± 0	0,07 ± 0	0,16 ± 0,02	nd	nd
n-butylobenzen	0,30 ± 0,13	1,50 ± 0,90	0,37 ± 0,01	0,47 ± 0,09	0,37 ± 0,10	0,12 ± 0,01	0,31 ± 0,09	0,14 ± 0,02	0,09 ± 0,04	0,07 ± 0	nd	nd
(2-Metylooktylo)benzen	0,29 ± 0,13	0,64 ± 0,38	0,29 ± 0,01	0,25 ± 0,12	0,22 ± 0,03	0,16 ± 0	0,14 ± 0,02	0,18 ± 0	0,05 ± 0,01	0,14 ± 0,02	nd	0,06 ± 0
2-etylol-1,4-dimetylobenzen	0,24 ± 0,08	1,09 ± 0,85	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01	nd	nd
Tetralina	nd	nd	nd	nd	1,25 ± 0,42	0,33 ± 0,10	0,61 ± 0,20	0,18 ± 0	nd	nd	nd	nd
Naftalen	0,24 ± 0,13	0,43 ± 0,07	0,14 ± 0,03	0,34 ± 0,10	0,21 ± 0,03	0,36 ± 0,12	nd	0,12 ± 0	0,03 ± 0,01	0,19 ± 0,04	0,11 ± 0,01	0,26 ± 0,01
5-Metylotetralina	nd	nd	nd	nd	0,22 ± 0,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Suma	30,7 ± 4,1	86 ± 54	5,7 ± 1,7	6,5 ± 2,3	6,6 ± 1,9	6,6 ± 1,7	4,9 ± 1,2	7,6 ± 1,7	4,3 ± 1,9	6,88 ± 0,61	2,87 ± 2,02	10,5 ± 1,7
<i>Węglowodory alifatyczne</i>												
Heksan	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,76 ± 0,04	nd	nd	nd

Załącznik 1. Ciąg dalszy.

Heptan	0,28 ± 0,10	nd	0,23 ± 0,08	nd	nd	nd	nd	nd	0,43 ± 0,04	nd	0,04 ± 0,01	nd
Oktan	0,14 ± 0,02	1,32 ± 1,21	0,10 ± 0,01	0,30 ± 0,11	0,13 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,40 ± 0,11	0,48 ± 0,07	0,30 ± 0,05	0,47 ± 0,07	0,24 ± 0,14	0,40 ± 0
Etylocykloheksan	0,35 ± 0,07	0,85 ± 0,84	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nonan	0,31 ± 0,11	2,6 ± 2,3	0,19 ± 0,05	0,40 ± 0,20	0,50 ± 0,16	0,40 ± 0,01	0,38 ± 0,14	0,36 ± 0,03	0,25 ± 0,05	0,52 ± 0,10	0,13 ± 0,09	0,24 ± 0,03
Dekan	0,54 ± 0,11	5,2 ± 3,8	0,61 ± 0,07	0,68 ± 0,19	0,70 ± 0,06	0,32 ± 0,01	0,51 ± 0,05	0,40 ± 0,11	0,18 ± 0,08	0,17 ± 0,01	0,12 ± 0,02	0,24 ± 0
Undekan	1,21 ± 0,01	3,32 ± 2,04	1,15 ± 0,01	0,80 ± 0,41	1,3 ± 0	0,55 ± 0,14	1,01 ± 0,14	0,66 ± 0,08	0,28 ± 0,12	0,46 ± 0,04	0,13 ± 0,10	0,35 ± 0,02
Dodekan	0,86 ± 0,12	1,49 ± 0,34	1,71 ± 0,32	1,05 ± 0,66	1,64 ± 0,02	0,57 ± 0,18	1,80 ± 0,31	0,63 ± 0,06	0,35 ± 0,06	0,48 ± 0,01	0,14 ± 0,06	0,31 ± 0,02
Tridekan	0,66 ± 0,21	1,06 ± 0	1,46 ± 0,14	1,24 ± 0,86	2,11 ± 0,07	0,59 ± 0,18	3,15 ± 0,25	0,55 ± 0,09	0,40 ± 0,11	0,53 ± 0,01	0,17 ± 0,14	0,28 ± 0,02
2,2,4,4,6,8,8- Heptametylononan	0,19 ± 0,06	0,54 ± 0,23	1,21 ± 0,12	0,28 ± 0,05	nd	0,51 ± 0,02	nd	nd	0,10 ± 0,02	0,13 ± 0	nd	nd
2,6,10-Trimetylododekan	0,34 ± 0,13	0,34 ± 0,01	0,41 ± 0,09	0,43 ± 0,31	0,60 ± 0,02	0,20 ± 0,03	1,14 ± 0,14	0,18 ± 0,03	0,09 ± 0,01	0,13 ± 0,03	0,04 ± 0,01	0,11 ± 0,01
Tetradekan	0,83 ± 0,05	1,05 ± 0,06	1,32 ± 0,21	1,30 ± 0,81	2,02 ± 0,01	0,79 ± 0,21	3,51 ± 0,27	0,65 ± 0,08	0,41 ± 0,08	0,59 ± 0,04	0,19 ± 0,11	0,40 ± 0,07
Pentadekan	0,87 ± 0,12	1,70 ± 0,06	1,35 ± 0,26	1,73 ± 0,90	1,84 ± 0,09	1,22 ± 0,07	3,19 ± 0,17	0,92 ± 0,14	0,49 ± 0,09	1,31 ± 0,13	0,25 ± 0,12	1,71 ± 0,50
Heksadekan	0,82 ± 0,07	0,85 ± 0,03	0,81 ± 0,18	1,19 ± 0,76	1,32 ± 0,19	0,70 ± 0,22	2,13 ± 0,08	0,64 ± 0,12	0,28 ± 0,06	0,68 ± 0,08	0,21 ± 0,09	0,66 ± 0,10
Heptadekan	0,47 ± 0,15	1,00 ± 0,12	0,48 ± 0,03	1,19 ± 0,60	0,61 ± 0,20	0,88 ± 0,15	n,d,	0,67 ± 0,06	0,29 ± 0,04	0,73 ± 0,12	0,27 ± 0,10	1,05 ± 0,17
2,6,10- Trimetyloteradekan	0,37 ± 0,04	nd	0,47 ± 0,13	0,66 ± 0,29	nd	nd	1,46 ± 0,08	0,46 ± 0,11	0,21 ± 0,05	0,47 ± 0,09	nd	nd
2,6,10,14- Tetrametylopentadekan	nd	nd	nd	nd	0,48 ± 0,04	0,64 ± 0,18	0,96 ± 0,05	nd	nd	nd	0,17 ± 0,09	0,43 ± 0,01
Nonadekan	0,28 ± 0,03	0,62 ± 0,05	0,25 ± 0,02	0,70 ± 0,40	0,42 ± 0,05	0,56 ± 0,10	0,67 ± 0,10	0,53 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,53 ± 0,02	0,19 ± 0,08	0,59 ± 0,13
Suma	8,5 ± 1,4	21,9 ± 11,2	11,8 ± 1,7	11,9 ± 6,5	13,68 ± 0,93	8,4 ± 1,5	20,4 ± 1,9	7,15 ± 0,97	4,99 ± 0,92	7,20 ± 0,74	2,3 ± 1,2	6,8 ± 1,1

Terpeny

α-pinen	0,97 ± 0,05	3,21 ± 2,01	2,13 ± 0,25	1,75 ± 1,43	4,72 ± 2,39	2,15 ± 0,53	0,48 ± 0,11	1,65 ± 0,28	0,24 ± 0,01	0,61 ± 0,05	0,19 ± 0,17	1,19 ± 0,26
Kamfen	0,22 ± 0,03	0,22 ± 0,02	0,51 ± 0,10	0,35 ± 0,25	2,19 ± 0,92	0,46 ± 0,02	nd	0,09 ± 0,02	0,05 ± 0	0,07 ± 0	nd	nd
β-fenantren	nd	nd	0,38 ± 0,05	0,77 ± 0,54	0,84 ± 0,34	0,89 ± 0,34	nd	0,21 ± 0,05	nd	nd	nd	nd
β-pinen	0,33 ± 0,07	1,17 ± 0,84	1,92 ± 0,10	0,99 ± 1,03	2,72 ± 1,5	1,46 ± 0,45	0,21 ± 0,01	0,19 ± 0,03	nd	0,24 ± 0,05	nd	0,12 ± 0,01
β-mircen	nd	nd	0,29 ± 0	0,83 ± 0,39	0,36 ± 0,13	0,32 ± 0,11	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3-karen	0,32 ± 0,03	1,29 ± 0,53	0,55 ± 4,3	1,12 ± 0,88	1,78 ± 0,80	2,40 ± 0,31	0,18 ± 0	1,45 ± 0,28	0,15 ± 0	0,20 ± 0,01	0,09 ± 0,08	0,88 ± 0,02
D-limonen	10,0 ± 2,7	14,2 ± 10,8	23,0 ± 4,3	17,76 ± 9,03	14,35 ± 7,97	12,6 ± 4,6	0,50 ± 0,16	1,08 ± 0,16	1,00 ± 0,18	0,72 ± 0,01	0,06 ± 0,03	0,20 ± 0,03
Eukaliptol	nd	nd	0,12 ± 0,16	0,89 ± 0,11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
γ-terpinen	nd	nd	0,40 ± 0,05	0,37 ± 0,10	0,29 ± 0,12	0,21 ± 0,07	0,09 ± 0,01	0,07 ± 0,01	nd	nd	nd	nd
L-fenchon	0,15 ± 0	1,75 ± 1,71	0,76 ± 0,03	0,84 ± 0,28	1,07 ± 0,16	0,62 ± 0,13	nd	nd	nd	nd	nd	0,12 ± 0,02
Tujon	nd	nd	0,60 ± 0,15	0,55 ± 0,26	1,01 ± 0,06	0,75 ± 0,17	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kamfora	0,47 ± 0,38	0,33 ± 0,19	0,61 ± 0,05	0,31 ± 0,04	0,51 ± 0,02	0,44 ± 0,04	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Załącznik 1. Ciąg dalszy.

L-mentol	nd	nd	0,52 ± 0,05	nd	nd	0,29 ± 0,07	nd	nd	nd	nd	nd	nd
α-di-epoksyd limonenu	nd	0,56 ± 0,46	6,61 ± 0,96	0,15 ± 0	2,79 ± 0,58	0,38 ± 0,08	nd	nd	0,13 ± 0,01	0,03 ± 0	nd	nd
Suma	12,5 ± 3,3	23 ± 17	38,4 ± 6,3	27 ± 14	33 ± 15	23,0 ± 6,9	1,46 ± 0,30	4,74 ± 0,84	1,58 ± 0,21	1,87 ± 0,13	0,34 ± 0,28	2,51 ± 0,34
<i>Aldehydy</i>												
Heksanal	0,12 ± 0,01	nd	0,90 ± 0,16	0,33 ± 0,23	0,22 ± 0,03	0,32 ± 0,20	0,16 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,12 ± 0	0,14 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,01
Heptanal	0,29 ± 0,02	nd	0,70 ± 0,26	0,33 ± 0	nd	0,45 ± 0,17	0,20 ± 0,01	0,11 ± 0	0,11 ± 0,01	0,17 ± 0	0,11 ± 0,03	0,12 ± 0,01
Benzaldehyd	nd	nd	1,15 ± 0,05	0,49 ± 0,40	0,96 ± 0,06	0,38 ± 0,10	1,04 ± 0,26	nd	0,82 ± 0,09	0,98 ± 0,04	0,41 ± 0,33	nd
Oktanal	0,47 ± 0,23	0,68 ± 0,34	1,09 ± 0,09	0,69 ± 0,15	0,70 ± 0,13	0,84 ± 0,22	0,58 ± 0,11	0,42 ± 0,07	0,39 ± 0,14	0,32 ± 0,03	0,52 ± 0,11	0,16 ± 0,01
Nonanal	2,75 ± 0,54	3,3 ± 1,9	6,23 ± 0,55	4,7 ± 2,6	7,33 ± 0,09	7,1 ± 2,2	2,27 ± 0,37	2,10 ± 0,49	1,84 ± 0,62	1,70 ± 0,07	2,2 ± 1,2	1,42 ± 0,24
Dekanal	2,2 ± 1,3	2,87 ± 1,76	2,3 ± 1,4	2,35 ± 0,32	3,2 ± 1,2	2,60 ± 0,40	1,98 ± 0,38	1,09 ± 0,42	1,37 ± 0,43	1,83 ± 0,04	1,76 ± 0,74	1,02 ± 0,16
Dodekanal	0,36 ± 0,16	0,48 ± 0,08	0,18 ± 0,25	0,31 ± 0,23	0,34 ± 0,01	0,14 ± 0	0,37 ± 0,10	0,56 ± 0,03	nd	nd	nd	nd
4-Metylo-3-pentenal	nd	nd	nd	nd	1,24 ± 0,19	0,48 ± 0,12	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Undekanal	0,50 ± 0,11	0,34 ± 0,13	nd	nd	0,22 ± 0,04	0,49 ± 0,07	0,39 ± 0,05	0,21 ± 0,05	0,16 ± 0	0,30 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,30 ± 0,01
5,5-Dimetloheksanal	0,65 ± 0,24	n,d	3,0 ± 3,8	0,18 ± 0,07	nd	nd	3,6 ± 4,1	nd	2,0 ± 1,1	0,16 ± 0,04	0,47 ± 0,10	0,11 ± 0,02
Tetradekanal	0,30 ± 0,02	4,60 ± 1,35	0,16 ± 0,05	1,75 ± 0,33	0,34 ± 0,20	1,83 ± 0,25	nd	nd	0,13 ± 0,02	1,53 ± 0,05	0,21 ± 0,04	2,92 ± 0,05
Suma	7,6 ± 2,6	12,2 ± 5,5	15,7 ± 6,6	11,1 ± 4,4	14,8 ± 2,0	14,6 ± 3,7	10,6 ± 5,4	4,62 ± 1,07	7,0 ± 2,4	7,12 ± 0,30	6,0 ± 2,5	6,17 ± 0,50
<i>Ketony</i>												
2-Butanon	0,33 ± 0,01	nd	1,36 ± 0,38	nd	4,2 ± 2,5	nd	0,16 ± 0,04	nd	nd	nd	nd	nd
2-Pentanon	nd	nd	0,26 ± 0,04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Acetofenon	0,61 ± 0,26	0,47 ± 0,36	0,54 ± 0,39	0,19 ± 0,03	0,57 ± 0,09	0,21 ± 0,01	nd	nd	0,46 ± 0,03	0,15 ± 0,04	0,33 ± 0,11	0,06 ± 0,01
1-(4-Metylo-3-cykloheksen-1-yl)etanon	nd	nd	1,98 ± 0,09	0,34 ± 0,03	0,80 ± 0,44	0,77 ± 0,31	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Suma	0,94 ± 0,27	0,47 ± 0,36	4,13 ± 0,90	0,53 ± 0,06	5,59 ± 3,05	0,98 ± 0,32	0,16 ± 0,04	-	0,46 ± 0,03	0,15 ± 0,04	0,33 ± 0,11	0,06 ± 0,01
<i>Alkohole</i>												
1-Butanol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,40 ± 0,16	nd	nd	nd	0,26 ± 0,11	nd
Etyloheksanol	0,22 ± 0,05	1,5 ± 1,2	nd	nd	1,18 ± 0,01	0,64 ± 0,14	0,38 ± 0,05	0,46 ± 0,13	0,13 ± 0,02	1,00 ± 0,15	0,47 ± 0,17	1,58 ± 0,27
Suma	0,22 ± 0,05	1,5 ± 1,2	-	-	1,18 ± 0,01	0,64 ± 0,14	0,79 ± 0,21	0,46 ± 0,13	0,13 ± 0,02	1,00 ± 0,15	0,73 ± 0,28	1,58 ± 0,27
<i>Kwasy karboksylowe</i>												
Kwas octowy	nd	nd	0,89 ± 0,27	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kwas masłowy	nd	nd	0,67 ± 0,16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Suma	-	-	1,56 ± 0,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Załącznik 1. Ciąg dalszy.

<i>Estry</i>												
Octan butylu	0,16 ± 0,13	1,7 ± 1,6	0,11 ± 0,15	0,08 ± 0,12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03 ± 0,04	nd
Suma	0,16 ± 0,13	1,7 ± 1,6	0,11 ± 0,15	0,08 ± 0,12	-	-	-	-	-	-	0,03 ± 0,04	-
<i>Etery</i>												
Eter tert-butylo- metylowy	0,52 ± 0,05	2,4 ± 1,8	n,d,	1,00 ± 0,07	1,62 ± 0,91	2,0 ± 1,0	1,05 ± 0,13	0,32 ± 0,01	0,33 ± 0,05	1,52 ± 0,90	0,70 ± 0,19	0,78 ± 0,19
Suma	0,52 ± 0,05	2,4 ± 1,8	-	1,00 ± 0,07	1,62 ± 0,91	2,0 ± 1,0	1,05 ± 0,13	0,32 ± 0,01	0,33 ± 0,05	1,52 ± 0,90	0,70 ± 0,19	0,78 ± 0,19
Suma LZO	61 ± 12	149 ± 92	77 ± 18	58 ± 28	76 ± 24	56 ± 15	39,4 ± 9,1	24,9 ± 4,7	18,7 ± 5,5	25,7 ± 2,9	13,3 ± 6,6	28,3 ± 4,1

nd - nie wykryto

Załącznik 2. Wartości liczbowe wskaźników fizyko-chemicznych (badanych co drugi kwartał) próbek wód podziemnych.

Data pobrania próbki	Lokalizacja próbki	Warstwa wodonośna	Próbka	zasadowość [mval/l]	twardość ogólna [mg/l]	zawiesina ogólna [mg/l]	mętność [mg/l]	barwa [mg Pt/l]	zapach [TON]	utlenialność [mg O ₂ /l]	ChZT Cr [mg/l]	BZT ₅ [mg/l]	chlorki [mg/l]	siarczki [mg/l]	siarczany [mg/l]	amonowy jon [mg/l]	azotyny [mg/l]	azotany [mg/l]	fenole [µg/l]	ekstrakt eterowy [mg/l]	sucha pozostałość [mg/l]	substancje rozpuszczone [mg/l]	wodorowęglany [mg/l]	Na [mg/l]	Mg [mg/l]	K [mg/l]	Ca [mg/l]	Mn [mg/l]	Fe [mg/l]	Ni [µg/l]
DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	5	269	<2,0	1,8	18	zO	1,4	12	<3,0	9,6	<0,020	37	<0,050	<0,10	7,1	2,0	0,90	510	290	305	8,6	6,4	0,45	99	0,20	0,010	9,0	
		P21A	-	539	-	-	-	-	3,4	-	-	98	-	263	0,059	<0,10	12	<2,0	-	-	-	244	13	-	1,5	-	0,20	<0,010	-	
	QI2	P8	3,9	208	<2,0	2,2	21	zO	2,0	21	8,5	4,5	<0,020	23	<0,050	<0,10	2,0	2,0	1,0	410	220	238	5,0	2,2	0,12	80	0,16	0,010	6,0	
		P11B	3,9	286	<2,0	1,4	7,0	zO	1,3	<10	<3,0	17	<0,020	55	<0,050	<0,10	18	2,0	1,5	490	310	238	7,3	5,8	0,54	105	0,18	<0,010	9,0	
	QI3	P19C	3,6	156	40	37	22	zO	4,7	14	8,7	7,8	<0,020	<2,0	0,072	<0,10	1,1	<2,0	2,8	480	180	220	12	4,1	0,65	56	0,67	0,040	6,0	
		P21C	1,5	98,1	55	35	25	zO	7,9	33	15	166	<0,020	2,4	1,4	0,68	1,4	<2,0	1,8	480	330	92	90	4,9	1,9	31	0,23	0,040	9,0	
	ODPLYW WÓD Z ZUT	QI1	P12B	18	799	116	286	170	z2S	66	225	181	282	<0,020	227	203	<0,10	<1,0	8,0	7,2	2520	2400	1092	190	67	147	210	0,25	0,080	39
			P14A	6,2	495	2,0	23	29	zO	9,4	45	24	13	<0,020	254	<0,050	<0,10	1,2	2,0	3,6	960	640	378	20	37	14	138	0,78	0,070	15
			P22A	7,3	439	<2,0	22	34	zO	11	38	28	74	<0,020	193	0,35	9,1	65	7,0	2,8	1120	820	445	135	16	11	148	0,91	0,030	15
			P23A	80	955	323	1698	c-br	z5S	1502	2607	36	3288	2,6	48	2550	<0,10	<1,0	57	9,9	13560	9650	4892	2905	180	650	86	1,0	9,1	244
		QI2	P12A	7,9	891	<2,0	21	29	zO	8,7	69	44	659	<0,020	56	2,2	<0,10	<1,0	3,0	0,60	2100	1410	482	165	15	5,1	333	3,9	0,17	30
			P14	4,1	255	47	33	27	zO	6,2	21	9,4	16	<0,020	62	0,31	<0,10	2,4	6,0	6,6	480	285	250	8,1	<2,0	0,30	102	0,41	0,21	9,0
P16			33	1791	270	266	173	z3S	133	427	283	1246	<0,020	24	105	<0,10	<1,0	37	3,7	4880	3550	2013	706	135	2,3	495	0,32	3,0	124	
P18B			brak próbki																											
P22B		12	759	<2,0	16	23	z1S	6,8	24	13	171	<0,020	86	2,7	12	15	8,0	2,4	1480	950	750	62	4,9	0,75	296	0,19	0,030	23		
QI3		P12	4,6	376	11	6,3	21	zO	3,1	12	<3,0	81	<0,020	37	<0,050	<0,10	4,8	2,0	1,0	680	520	281	16	8,8	0,10	136	0,36	0,020	13	
		P14C	2,0	100	94	31	11	zO	3,2	36	<3,0	16	<0,020	<2,0	0,077	<0,10	<1,0	3,0	11	240	120	122	8,3	4,9	0,15	32	0,56	0,050	4,0	
		P20C	2,2	197	228	49	29	zO	6,1	24	13	13	<0,020	162	2,1	<0,10	<1,0	11	4,5	680	440	134	33	11	21	61	0,27	0,090	8,0	

Załącznik 2. Ciąg dalszy.

09.2011	DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	4,8	280	12	5,9	<1,0	z0	1,6	<30	<3,0	12	<1,0	43	0,29	<0,10	9,7	<2,0	0,60	480	360	293	16	7,2	1,4	97	0,37	0,14	17
			P21A	-	164	-	-	-	-	-	0,79	-	-	-	4,9	-	15	<0,050	<0,10	3,2	4,0	-	-	-	171	1,9	-	0,30	-	0,18
QI2	P8	1,8	280	2,0	2,0	3,0	z0	0,79	<30	<3,0	4,8	<1,0	24	<0,050	<0,10	1,8	<2,0	0,80	440	360	110	11	19	2,3	80	0,15	<0,010	13		
	P11B	4,0	296	<2,0	<1,0	<1,0	z0	0,63	<30	<3,0	20	<1,0	59	<0,050	0,28	25	<2,0	1,3	640	520	244	13	13	2,1	98	0,20	<0,010	17		
QI3	P19C	3,3	144	51	22	4,0	z0	2,5	<30	<3,0	7,9	9,4	<2,0	<0,050	<0,10	1,8	<2,0	2,3	220	200	201	18	7,3	5,2	46	0,30	0,10	6,0		
	P21C	1,9	158	180	21	24	z0	13	63	32	202	-	5,4	2,6	<0,10	4,3	<2,0	1,2	880	520	113	106	7,9	7,1	51	0,58	0,080	17		
09.2011	QI1	P12B	29	552	160	180	112	z4S	58	191	132	261	9,4	164	119	<0,10	<1,0	8,0	7,4	2400	2200	1763	>200	84	196	317	0,37	7,3	60	
		P14A	10	744	20	33	37	z0	19	77	52	25	<1,0	321	1,8	<0,10	<1,0	2,0	4,2	1350	1120	634	39	57	55	204	0,59	0,30	24	
		P22A	7,8	346	2,0	15	38	z0	8,4	<30	<3,0	54	<1,0	132	0,44	7,4	38	3,0	3,2	760	720	476	113	11	34	120	1,1	0,040	26	
		P23A	87	539	143	1975	br	z4S	1032	>700	560	3341	<1,0	176	1301	<0,10	<1,0	91	10	12880	12120	5325	>200	49	>10 0	136	16	21	39	
	QI2	P12A	20	1324	12	35	32	z2S	20	86	68	922	8,5	72	3,7	<0,10	<1,0	3,0	0,60	3120	2800	1220	>200	25	5,1	489	13	0,59	88	
		P14	4,8	330	26	50	38	z1S	7,6	<30	<3,0	16	8,5	84	0,28	1,3	1,8	2,0	6,9	480	440	293	19	7,3	2,3	120	0,42	1,8	19	
		P16	40	1997	252	182	81	z3S	95	420	328	1291	9,4	18	68	<0,10	<1,0	35	3,2	4840	4560	2440	>200	174	13	513	0,33	7,2	170	
		P18B	18	864	263	38	34	z3G	29	130	98	39	8,5	13	14	<0,10	<1,0	5,0	5,4	1240	1080	1098	89	16	4,4	320	3,4	28	39	
	QI3	P12	5,8	400	16	1,3	7,0	z0	2,8	<30	<3,0	82	<1,0	39	0,058	<0,10	8,3	<2,0	0,90	680	645	354	28	16	2,3	134	0,17	0,040	23	
		P14C	2,0	94,2	34	9,8	<1,0	z0	2,4	<30	<3,0	18	<1,0	<2,0	<0,050	<0,10	<1,0	2,0	11	190	175	122	14	4,9	5,1	30	0,46	0,19	8,0	
	03.2012	QI1	P11A	5,2	287	14	7,6	2,0	z0	0,64	<30	<3,0	11	5,1	39	<0,050	<0,10	7,1	<2,0	1,1	360	320	317	7,5	11	0,60	97	0,12	0,080	12
			P21A	-	155	-	-	-	-	0,91	-	-	5,4	-	15	<0,050	<0,10	2,1	6,0	-	-	-	195	3,5	-	0,34	-	0,61	0,020	-
		QI2	P8	6,4	221	<2,0	<1,0	18	z0	0,72	<30	<3,0	4,4	3,4	22	<0,050	<0,10	1,7	<2,0	0,70	280	240	390	5,3	4,4	1,2	81	<1,0	0,010	12
			P11B	4,6	295	<2,0	<1,0	<1,0	z0	0,60	<30	<3,0	19	3,4	58	<0,050	<0,10	18	<2,0	1,1	310	300	280	6,8	11	1,4	100	0,1	0,010	12
		QI3	P19C	6,6	167	63	41	29	z0	2,7	<30	<3,0	7,6	4,2	2,2	<0,050	<0,10	1,3	<2,0	1,9	420	320	403	91	7,7	2,8	54	0,69	0,41	5,0
			P21C	0,60	175	68	17	32	z0	6,4	<30	<3,0	222	<1,0	5,3	0,74	0,67	4,6	<2,0	0,90	490	400	37	68	8,7	1,0	56	0,97	0,010	11

Załącznik 2. Ciąg dalszy.

03.2012	ODPLYW WÓD Z ZUT	Kod	Wskazniki																											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
03.2012	QI1	P12B	32	1007	268	290	93	z3S	78	261	64	433	5,1	137	186	<0,10	<1,0	16	5,2	2720	2440	1952	427	101	343	237	7,6	1,8	59	
		P14A	8,9	636	39	25	53	z0	21	73	26	22	3,4	272	0,76	<0,10	6,1	<2,0	3,8	1002	940	543	27	48	35	175	1,2	0,020	25	
		P22A	6,4	362	4,0	35	34	z0	8,3	<30	<3,0	62	3,4	161	0,47	<0,10	24	4,0	2,8	780	760	390	73	19	44	114	0,61	0,030	15	
		P23A	30	537	1919	2102	ż-br	z5s	613	>700	968	3824	8,5	99	2782	<0,10	<1,0	187	9,8	10180	9160	1830	2175	92	1565	64	7,2	4,6	327	
	QI2	P12A	12	1315	11	31	37	z1S	14	73	21	1024	4,2	75	7,2	<0,10	<1,0	2,0	0,50	2290	2260	732	366	41	3,2	459	19	0,020	66	
		P14	4,2	286	21	31	76	z0	8,7	<30	7,0	15	1,7	91	0,18	<0,10	5,2	3,0	4,8	430	400	256	13	5,3	1,6	106	0,81	1,1	16	
		P16	38	1928	206	202	82	z4S	98	407	132	1190	3,4	44	111	<0,10	<1,0	57	2,8	4020	3800	2294	618	164	23	502	6,7	7,8	107	
		P18B	12	661	93	35	23	z1s	11	32	8,0	52	4,2	52	0,86	8,9	3,2	<2,0	4,3	860	740	732	51	38	2,8	203	1,1	0,060	30	
	QI3	P22B	14	646	422	87	23	z0	4,8	<30	<3,0	130	<1,0	95	0,50	2,7	103	7,0	1,9	1500	1040	866	44	31	10	207	1,4	0,18	26	
		P12	6,4	411	13	<1,0	3,0	z0	1,9	<30	<3,0	64	3,4	39	<0,050	1,3	12	<2,0	0,80	500	480	390	19	16	1,7	139	<1,0	0,030	16	
		P14C	1,7	89,5	42	10	34	z0	2,0	<30	<3,0	17	3,4	<2,0	0,18	<0,10	1,0	2,0	10,2	170	120	104	6,1	4,6	3,2	28	0,79	0,080	5,0	
		P20C	0,80	199	53	12	17	z5s	8,7	174	63	33	<1,0	223	6,0	0,52	<1,0	6,0	3,6	500	440	49	26	2,4	38	76	0,86	0,060	9,0	
08.2012	DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	4,7	283	11	2,5	3,0	z0	0,72	<30	<3,0	18	4,2	57	<0,050	<0,10	16	<2,0	<0,50	420	330	287	9,7	11	0,90	96	0,22	0,60	7,0
			P21A	-	158	139	125	24	z0	5,4	<30	-	4,7	-	15	0,19	<0,10	2,6	<2,0	-	304	165	165	4,2	4,4	0,38	56	0,32	0,030	6,0
	QI2	P8	4,1	217	<2,0	2,0	7,0	z0	1,0	<30	<3,0	4,3	2,6	21	<0,050	<0,10	1,5	<2,0	0,60	320	240	250	4,4	3,9	0,80	81	0,040	0,020	10	
		P11B	5,0	303	11	8,2	12	z0	0,64	<30	<3,0	21	3,4	50	<0,050	<0,10	14	<2,0	0,60	420	365	305	8,6	11	1,7	104	0,080	0,060	6,0	
	QI3	P19C	3,7	165	18	15	28	z0	2,7	<30	<3,0	6,9	<1,0	<2,0	<0,050	<0,10	1,4	<2,0	1,2	240	195	226	8,4	7,8	2,2	54	0,23	0,090	4,0	
		P21C	1,0	215	72	14	31	z0	11	38	10	213	<1,0	8,2	0,85	0,39	8,4	<2,0	0,70	495	410	61	67	12	1,0	67	0,30	0,060	10	
08.2012	ODPLYW WÓD Z ZUT	QI1	P12B	34	868	152	240	79	235	53	151	44	262	4,2	61	334	<0,10	<1,0	5,0	0,60	3400	2200	2056	333	104	278	176	1,3	1,3	14
			P14A	7,2	539	5,0	9,7	36	z0	16	47	11	29	1,7	244	0,5	<0,10	11	4,0	1,2	820	700	439	18	42	54	146	0,40	0,77	9,0
			P22A	2,6	319	7,0	6,4	18	z0	3,8	<30	<3,0	103	2,6	99	0,28	<0,10	49	4,0	0,50	650	500	159	33	9,7	44	112	0,24	0,060	9,0
			P23A	brak próbki																										
	QI2	P12A	13	1446	17	5,8	36	z1S	14	76	18	948	4,2	67	2,7	<0,10	<1,0	2,0	<0,50	3000	2100	781	508	56	5,2	488	0,30	0,10	16	
P14		5,1	319	41	27	31	z0	8,2	38	8,0	16	1,7	89	0,14	1,2	2,8	2,0	1	530	400	311	15	5,8	2,1	118	0,24	1,2	9,0		
P16		39	2015	124	270	144	z5s	94	406	146	1244	2,6	40	120	<0,10	37	36	1,2	4560	3950	2403	808	179	30	512	1,1	6,4	16		

Załącznik 2. Ciąg dalszy.

02.2013	DOPLYW WÓD DO ZUT	QI3	P18B	15	728	983	43	29	z0	9,3	38	10	66	3,4	56	0,79	8,4	2,0	24	0,80	1800	920	933	103	39	3,4	228	5,2	0,86	15
			P22B	6,5	648	52	27	29	z0	2,7	<30	<3,0	130	<1,0	105	<0,050	8,7	76	18	0,80	1040	780	397	41	21	8,4	226	0,50	0,85	10
			P12	6,2	434	30	5,0	22	z0	0,68	<30	5,0	89	3,4	36	0,14	<0,10	10	3,0	0,90	540	476	378	29	16	2,3	148	0,090	0,080	11
			P14C	2,8	107	16	19	78	z0	2,1	<30	<3,0	17	3,4	2,1	<0,050	<0,10	<1,0	6,0	0,70	200	120	174	6,9	4,9	3,6	35	0,10	0,12	4,0
			P20C	3,8	191	30	34	27	z5s	12	146	59,9	22	<1,0	65	6,2	<0,10	18	638	0,50	560	340	232	32	3,9	42	70	0,12	0,19	10
	DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	4,5	288	15	8,2	6,0	z0	0,80	<30	<3,0	18	<1,0	61	<0,050	<0,10	15	<2,0	0,60	420	390	275	7,8	11	0,85	97	<0,050	0,071	<5,0
			P21A	2,8	159	19	5,7	14	z0	0,80	<30	7,1	8,6	<1,0	8,5	0,082	<0,10	4,0	<2,0	1,4	480	440	171	4,2	3,9	0,50	57	<0,050	<0,050	<5,0
		QI2	P8	2,9	159	26	7,5	7,0	z0	0,96	<30	<3,0	6,9	<1,0	15	0,064	<0,10	3,6	<2,0	0,60	260	190	177	4,1	4,4	0,50	57	<0,050	0,062	<5,0
			P11B	brak próbki																										
		QI3	P19C	7,0	313	89	21	18	z0	4,0	<30	5,0	17	<1,0	56	0,21	<0,10	16	<2,0	1,1	580	480	427	46	11	34	108	<0,050	0,088	<5,0
			P21C	1,0	275	106	30	22	z0	13	36	10	244	<1,0	4,5	1,8	0,19	3,1	3,0	7,2	700	580	61	68	12	5,4	91	0,34	0,17	<5,0
	ODPLYW WÓD Z ZUT	QI1	P12B	26	895	174	31	55	z2s	85	266	86	400	3,4	77	283	<0,10	<1,0	7,0	0,90	2600	2420	1604	365	83	180	223	2,0	1,2	<5,0
			P14A	8,2	766	29	23	31	z0	19	49	12	25	<1,0	434	1,1	0,62	5,1	<2,0	0,70	1100	980	500	26	62	59	205	1,4	0,86	<5,0
			P22A	6,9	313	160	18	19	z0	4,2	<30	<3,0	18	<1,0	58	0,2	<0,10	15	<2,0	<0,50	720	540	421	47	9,7	34	110	<0,050	0,085	<5,0
			P23A	98	378	2805	208	br	z5s	478	>700	170	2056	5,1	75	1587	<0,10	<1,0	608	27,1	11900	9000	6002	265	51	130	68	0,17	5,6	245
QI2		P12A	18	1552	59	18	24	z0	21	95	24	1036	1,7	67	4,9	<0,10	<1,0	2,0	0,60	3100	2800	1086	420	68	4,2	510	16	0,44	<5,0	
		P14	brak próbki																											
		P16	37	1920	166	38	61	z4s	99	428	110	1383	1,7	29	102	<0,10	<1,0	22	1,1	4640	4160	2281	740	193	44	451	0,55	28	174	
QI3		P18B	17	1234	54	21	24	z0	21	95	19	956	<1,0	79	5,2	<0,10	30	<2,0	4,6	1190	1100	1037	512	48	3,9	415	16	0,58	<5,0	
		P22B	11	836	298	22	20	z0	8,6	<30	<3,0	125	1,7	104	1,9	2,1	64	<2,0	2,3	1440	1100	683	42	29	5,4	287	1,9	0,11	<5,0	
		P12	8,7	776	34	18	37	z0	21	49	10	35	1,7	393	1,4	0,60	9,5	3,0	2,0	540	480	531	26	65	58	203	1,3	0,92	<5,0	
QI3	P14C	brak próbki																												
	P20C	0,50	211	66	17	21	z5s	9,2	85	74	73	<1,0	243	5,0	<0,10	<1,0	601	2,6	540	460	31	43	4,8	40	77	0,12	0,098	<5,0		

Załącznik 2. Ciąg dalszy.

09.2013	DOPLYW WÓD DO ZUT	QI1	P11A	4,8	286	62	11	9,0	z0	1,0	<30	<3,0	15	<1,0	46	<0,050	<0,10	9,6	<2,0	0,50	502	440	293	11	13	2,3	94	<0,050	<0,050	<5,0
			P21A	brak próbek																										
QI2	P8	4,2	230	2,0	4,3	5,0	z0	1,0	<30	<3,0	5,1	<1,0	25	<0,050	<0,10	2,5	<2,0	0,90	390	325	256	6,2	6,8	2,3	81	<0,050	<0,050	<5,0		
	P11B	4,9	314	54	9,2	8,0	z0	1,0	<30	<3,0	19	<1,0	59	0,067	<0,10	14	<2,0	<0,50	480	400	299	8,7	9,7	7,9	110	<0,050	<0,050	<5,0		
QI3	P19C	3,5	171	106	13	9,0	z0	3,3	<30	<3,0	8,8	<1,0	7,1	0,054	<0,10	1,9	<2,0	<0,50	390	240	214	11	6,8	4,4	57	0,17	<0,050	<5,0		
	P21C	1,4	268	114	22	12	z0	5,6	<30	<3,0	248	<1,0	6,2	0,35	0,11	3,8	<2,0	<0,50	670	550	85	61	11	4,8	89	0,36	<0,050	<5,0		
09.2013	QI1	P12B	21	993	26	11	48	z2s	29	102	39	400	2,6	165	74	75	59	3,0	<0,50	2460	2380	1281	185	113	170	211	1,3	0,14	<5,0	
		P14A	9,3	479	16	15	36	z0	7,3	<30	<3,0	33	<1,0	352	0,61	<0,10	12	<2,0	0,60	1280	1040	567	30	62	54	199	2,0	0,47	<5,0	
		P22A	6,5	395	22	8,5	8,0	z0	4,3	<30	<3,0	20	<1,0	97	0,10	<0,10	46	<2,0	<0,50	560	500	367	32	9,6	17	137	0,070	0,060	<5,0	
		P23A	208	615	1670	298	br	z5s	475	1906	602	5736	4,3	54	2711	<0,10	37	552	23	26000	28600	12688	3285	92	1540	96	0,080	7,7	333	
	QI2	P12A	15	1370	20	8,5	18	z2s	20	68	20	915	<1,0	74	1,9	13	19	2,0	1,0	2960	2160	915	425	39	10	4,9	14	0,12	<5,0	
		P14	4,4	347	26	14	15	z0	6,7	<30	<3,0	17	<1,0	142	0,9	0,20	6,3	<2,0	1,1	640	560	268	19	7,2	3,9	127	0,24	0,070	<5,0	
		P16	37	2025	168	42	53	z4s	131	384	115	1247	<1,0	48	64	2,2	<1,0	14	5,4	4320	4100	22631	765	198	35	485	0,47	7,4	99	
		P18B	16	804	1222	17	12	z0	5,8	<30	<3,0	155	<1,0	73	1,1	<0,10	18	<2,0	1,9	2460	1240	988	155	46	6,0	247	4,5	0,28	<5,0	
		P22B	12	883	482	20	17	z0	5,9	<30	<3,0	169	<1,0	128	2,1	0,57	49	<2,0	<0,50	1760	1240	732	58	24	7,5	314	1,9	0,050	<5,0	
	QI3	P12	7,2	464	44	5,2	5,0	z0	1,2	<30	<3,0	98	<1,0	42	0,062	<0,10	18	<2,0	<0,50	880	800	439	43	18	4,4	156	<0,050	0,080	<5,0	
		P14C	4,8	367	22	19	27	z0	7,8	<30	<3,0	16	<1,0	114	0,22	<0,10	4,7	2,0	0,50	640	560	293	16	9,7	2,5	131	0,25	<0,050	<5,0	
		P20C	0,50	318	87	17	6,0	z2s	7,5	<30	<3,0	189	<1,0	272	0,64	<0,10	4,1	593	1,3	855	760	31	85	4,8	48	119	0,23	<0,050	<5,0	
01.2014	QI1	P11A	2,6	175	<2,0	<1,0	9,0	z0	1,0	<30	<3,0	11	<1,0	13	<0,050	<0,10	6,3	<2,0	2,0	600	550	159	11	12	2,1	51	<0,050	0,090	<5,0	
		P21A	2,6	143	16	1,7	6,0	z0	1,0	<30	<3,0	5,4	<1,0	13	0,09	<0,10	3,9	<2,0	0,90	320	290	159	5,5	3,9	2,2	51	<0,050	<0,050	<5,0	
	QI2	P8	4,0	226	<2,0	<1,0	12	z0	1,0	<30	<3,0	6,2	<1,0	13	<0,050	<0,10	3,0	<2,0	2,0	350	340	244	7,3	4,8	2,8	83	<0,050	0,090	<5,0	
		P11B	5,0	322	<2,0	1,1	12	z0	1,0	<30	<3,0	18	<1,0	56	<0,050	<0,10	11	<2,0	2,1	600	550	305	8,6	12	1,8	110	<0,050	<0,050	<5,0	
	QI3	P19C	4,2	196	49	2,5	24	z0	3,3	<30	<3,0	8,2	4,3	3,3	0,15	0,12	1,5	2,0	1,3	430	360	256	11	9,2	3,1	64	0,17	0,10	<5,0	
		P21C	7,1	393	139	4,3	35	z1s	15	53	16	129	3,4	3,2	1,1	<0,10	2,2	<2,0	1,5	950	700	433	74	16	4,2	130	0,53	0,070	7,0	

Załącznik 2. Ciąg dalszy.

ODPLYW WÓD Z ZUT	QI1	P12B	23	1241	121	3,7	152	z1s	45	176	55	312	2,6	168	41	1,1	23	8,0	3,7	2500	2350	1427	220	101	115	330	1,3	0,21	22
		P14A	9,4	1002	42	9,8	76	z0	25	71	24	36	3,4	353	2,4	0,70	10	4,0	1,5	1600	1250	573	35	7,0	58	286	2,1	0,34	<5,0
		P22A	5,6	342	83	1,1	21	z0	3,2	<30	<3,0	20	6,8	85	0,26	0,31	34	2,0	0,50	750	600	342	18	11	14	119	0,16	<0,050	<5,0
		P23A	110	417	219	31	z-br	z4s	697	2273	729	3548	6,8	112	2166	<0,10	<1,0	79	8,8	17300	16000	6710	3445	48	1690	88	0,14	4,1	>200
	QI2	P12A	18	1449	8,0	18	39	z2s	20	106	30	999	6,0	70	4,1	<0,10	<1,0	5,0	1,6	3500	3300	1098	475	48	3,9	501	11	0,43	42
		P14	4,6	339	78	1,5	37	z1r	8,6	<30	<3,0	17	<1,0	126	0,93	0,22	6,8	2,0	1,0	800	750	281	20	3,9	2,6	130	0,18	0,12	<5,0
		P16	42	1985	190	23	172	z4s	104	441	150	1216	<1,0	104	70	<0,10	59	36	1,4	4450	4100	2586	832	178	39	501	0,47	9,6	93
		P18B	12	794	879	26	71	z2s	10,3	40	11	246	<1,0	67	2,3	<0,10	10	4,0	0,80	2500	1600	708	129	39	4,1	255	4,7	0,73	21
		P22B	13	913	592	3,0	24	z1s	15,5	51	19	185	<1,0	133	2,6	2,3	39	7,0	<0,50	1900	1300	781	80	34	3,5	310	4,3	0,080	10
	QI3	P12	6,2	526	37	18	5,3	z0	2,69	<30	<3,0	124	<1,0	52	<0,050	<0,10	30	6,0	6,2	1000	950	378	43	7,7	4,8	179	<0,050	<0,050	9,0
		P14C	2,8	163	2,0	<1,0	27	z0	2,0	<30	<3,0	21	<1,0	6,4	0,36	<0,10	1,7	3,0	1,6	400	350	171	5,2	5,8	2,7	56	0,060	<0,050	<5,0
		P20C	10	843	250	21	74	z2s	24	93	29	585	4,3	56	1,3	<0,10	19	13	0,90	2550	2150	634	260	41	14	270	0,54	1,3	25

Barwa: c-br - ciemno-brązowa; br – brązowa; ż-br – żółto-brązowa