

Anastazja Czajka

174906@edu.p.lodz.pl

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Kontrola stanu środowiska glebowego w sąsiedztwie infrastruktury komunikacyjnej

Wstęp

Infrastruktura transportowa oddziałuje na rozwój gospodarczy i społeczny kraju, rozbudowana sieć dróg i autostrad świadczy o dobrobycie, postępie technicznym i cywilizacyjnym państwa, a opłaty tranzytowe mogą być źródłem dochodów. Nowe inwestycje drogowe zajmują coraz większy obszar i bezpowrotnie zmieniają krajobraz naturalny, w którym obok dróg powstają parkingi, stacje paliw, restauracje przydrożne, hotele. Niestety wraz z intensywnym rozwojem infrastruktury komunikacyjnej pojawia się niebezpieczeństwo zanieczyszczenia środowiska, w tym m.in. gleb. Obecność zanieczyszczeń wpływa na stan gruntów. Szkodliwe substancje zmieniają właściwości gleby pod względem chemicznym, fizycznym i biologicznym, mogą zakłócać prawidłową wegetację roślin, mają wpływ na wygląd szaty roślinnej, a w przypadku gleb rolniczych mogą obniżyć ich urodzajność i wpływać na wielkość plonów. Współczesny system infrastruktury transportowej powinien być rozwijany w sposób zrównoważony. Dlatego planowanie nowych inwestycji wymaga uwzględnienia potrzeb gospodarki, społeczeństwa oraz środowiska naturalnego. Zanieczyszczenia z dróg przedostają się bezpośrednio do gleby albo są przenoszone w sposób niekontrolowany wraz z powietrzem w postaci cząstek zawieszonych, pyłów lub substancji lotnych. Wraz z deszczem zanieczyszczenia z powietrza mogą migrować do gleby [1-3].

Intensywny rozwój infrastruktury komunikacyjnej może przyczynić się do zanieczyszczenia środowiska substancjami ropopochodnymi, organicznymi związkami powstającymi przy niepełnym spalaniu paliw, gazami towarzyszącymi spalaniu paliw, składnikami olejów i smarów, m.in. związkami metali ciężkich, solą stosowaną do likwidacji oblodzenia dróg zimą. Szkodliwe działanie mogą mieć substancje przedostające się do gleby w wyniku katastrof drogowych. Do środowiska mogą również uwalniać się składniki materiałów konstrukcyjnych drogi i nawierzchni. Negatywne skutki ma też nieprzemyślane zachowanie użytkowników dróg, którzy zostawiają po sobie śmieci. Ze środków transportu mogą

przedostawać się do atmosfery pyły powstające podczas ścierania okładzin hamulców i tarcz sprzęgłowych oraz opon. Z powodu małych wymiarów cząstki stałe utrzymują się długo w atmosferze i rozprzestrzeniają się na dużych obszarach, a wraz z opadami mogą przedostawać się do gleby [1, 4, 5]. Szacuje się, że w dużych miastach spaliny emitowane przez samochody stanowią około 80% wszystkich zanieczyszczeń powietrza [3]. Składniki gazów spalinowych – węglowodory i tlenki azotu – w wyniku oddziaływania z promieniowaniem słonecznym tworzą smog fotochemiczny [6].

Monitoring stanu gleb przy drogach

Gleby w bliskim sąsiedztwie infrastruktury komunikacyjnej są bezpośrednio narażone na zanieczyszczenie metalami ciężkimi emitowanymi w postaci m.in. składników spalin i pyłów z elementów konstrukcyjnych samochodów. Przyjmuje się, że pas gleby w odległości 150 m po obu stronach jezdni jest w największym stopniu narażony na oddziaływanie zanieczyszczeń komunikacyjnych. Jest to granica umowna, znaczenie ma również ukształtowanie terenu oraz sposób jego zagospodarowania. O rozprzestrzenianiu się zanieczyszczeń decyduje też rodzaj infrastruktury komunikacyjnej i związane z tym natężenie ruchu drogowego [1, 3, 6]. Według Werkenthina [5] w Europie największe stężenie metali ciężkich występuje w warstwie wierzchniej gleby oddalonej do 5 m od drogi. Zanieczyszczenia mogą jednak migrować na znaczne odległości wraz z wodą lub być przenoszone przez wiatr. W zależności od konstrukcji drogi, użytych materiałów budowlanych oraz nachylenia drogi zanieczyszczenia mogą być transportowane, np. wraz z rozpryskiem kropli wody na odległość do 10 m. Dodatkowo bardzo małe cząstki mogą się przenosić wraz z powietrzem zgodnie z kierunkiem wiatru na znaczne odległości, oddziałując na tereny oddalone nawet do 250 m [5, 6].

Niektóre metale ciężkie są niezbędnymi mikroelementami dla roślin i organizmów żywych, np. cynk i miedź. Jednak powyżej pewnej granicy stężeń metale ciężkie są toksyczne.



W glebach w strefie oddziaływania drogi i zanieczyszczeń komunikacyjnych bada się najczęściej zawartość kadmu, chromu, miedzi, ołowiu, cynku i niklu [5]. Powszechne stosowanie w samochodach konwerterów katalitycznych ma na celu zmniejszenie zanieczyszczenia atmosfery gazami spalinowymi. Układy katalityczne zawierają jako składniki aktywne platynę, rod i pallad. Dlatego w ostatnich czasach uważa się za konieczny monitoring tych metali w glebie, ponieważ obecne w gorącym strumieniu gazów wydechowych mogą przedostawać się do środowiska. W porównaniu do badań przeprowadzonych w 1994 roku w Niemczech zawartość platyny w glebie znacząco zwiększyła się po dwóch latach z 46 do 330 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Kiedyś do benzyny dodawano związki ołowiu jako środek przeciwstukowy. Ołów uwalniał się do środowiska wraz ze strumieniem gazów wydechowych w postaci bromku ołowiu(II). W raporcie Polskiego Towarzystwa Chemicznego z 1984 roku odnotowano, że na każdy kilometr drogi w Polsce przypada 5,6 kg metalicznego ołowiu. W Polsce wyeliminowanie czteroetylu ołowiu z paliwa rozpoczęto w 2005 roku. Jednak ze względu na silnie toksyczne właściwości tego metalu oraz jego zdolność do bioakumulacji uważa się za konieczne stałe monitorowanie tego pierwiastka w glebie [6].

W najbliższym sąsiedztwie drogi oznacza się metale w różnej formie, jako cząstki stałe zawieszane, osady albo w postaci rozpuszczonej. Jako cząstki stałe oznacza się najczęściej miedź, cynk i ołów. Z kolei kadm, sód i wapń występują w postaci stałej albo w formie rozpuszczonej [5].

Metody ochrony środowiska gleb przed zanieczyszczeniem – działania naprawcze

Mając na uwadze negatywne oddziaływanie rozwiniętej infrastruktury drogowej na środowisko konieczne jest podejmowanie działań w celu ochrony gleb przed zanieczyszczeniem. Jedną z metod ochrony jest odpowiedni dobór roślinności przydrożnej. Strefy zieleni izolacyjnej uwzględnia się na etapie projektowania dróg, zwracając uwagę na natężenie ruchu na danym odcinku drogi oraz potencjalnie szkodliwe czynniki. Obszary przydrożne zagospodarowane w sposób świadomy mogą stanowić dobrą barierę ochronną, która zatrzymuje zanieczyszczenia. Dlatego istotne jest odpowiednie i kontrolowane planowanie oraz gospodarowanie terenami wokół inwestycji infrastruktury komunikacyjnej [1, 7].

Pojęcie zieleni przydrożnej zostało zdefiniowane w ustawie o drogach publicznych [8] w art. 4 pkt 22 i oznacza roślinność umieszczoną w pasie drogowym, mającą na celu w szczególności ochronę użytkowników drogi przed oślepieniem przez pojazdy nadjeżdżające z kierunku przeciwnego,

ochronę drogi przed zawiewaniem i zaśnieżaniem, ochronę przyległego terenu przed nadmiernym hałasem, zanieczyszczeniem powietrza, wody i gleby. Odpowiednio zaprojektowane wzdłuż dróg pasy roślinności mają podwójną rolę, stanowią warstwę ochronną dla gleb położonych dalej od jezdni oraz poprawiają walory estetyczne i wpływają na postrzeganie inwestycji jako bezpiecznej dla środowiska. Mając na uwadze efektywność izolacji ważny jest wybór odpowiednich gatunków roślin. Ponadto należy uwzględnić takie czynniki jak wysokość i szerokość oraz zagęszczenie warstwy roślinności, a także usytuowanie układu izolacyjnego możliwie blisko granicy jezdni. Jako warstwę zieleni izolacyjnej określa się roślinność rozciągającą się na szerokości 10-20 m oraz o wysokości minimalnej 8 m. Wzdłuż szlaków komunikacyjnych sadi się zarówno krzewy i drzewa liściaste jak i zimozielone rośliny iglaste. Układy izolacyjne tworzy się w postaci zróżnicowanej roślinności wielowarstwowej albo jako gęste żywopłoty. Spotyka się również sadzenie roślinności na pasie dzielącym jezdnie [1, 9].

Systemy odwodnienia dróg zapobiegają przedostawianiu się zanieczyszczeń bezpośrednio do wód i gleb. Odwodnienie drogi realizuje się poprzez projektowanie rowów odprowadzających oraz za pomocą urządzeń ściekowych i kanalizacyjnych. Do ochrony środowiska przed zanieczyszczeniem spływami z nawierzchni zastosowanie mają następujące rozwiązania [9]:

- zbiorniki infiltracyjne
- zbiorniki retencyjno – infiltracyjne
- rowy infiltracyjne
- powierzchnie trawiaste, rowy trawiaste
- piaskowniki, osadniki
- separatory substancji ropopochodnych
- studnie chłonne, rowy chłonne

W tabeli 1 przedstawiono efektywność oczyszczania wód opadowych za pomocą różnych rozwiązań. Roślinność w porównaniu z bardziej skomplikowanymi technologiami oczyszczania charakteryzuje się nierównomierną i losową wydajnością retencji zawiesin ogólnych i substancji ropopochodnych.

Metale ciężkie w materiałach budowlanych

Odzyskiwanie materiałów i surowców z recyklingu do wytwarzania materiałów budowlanych jest przykładem dążenia do poszukiwania nowych i wdrażania znanych metod ponownego przetwarzania i wykorzystywania odpadów. Promowanie stosowania surowców wtórnych wynika z założeń europejskiej strategii zrównoważonego gospodarowania zasobami.



Tabela 1. Porównanie skuteczności metod ochrony środowiska przed migracją zanieczyszczeń drogowych [9]

Urządzenie oczyszczające	Zawiesiny ogólne	Substancje ropopochodne
Rowy trawiaste, powierzchnie trawiaste	40-90%	20-90%
Zbiorniki retencyjno – oczyszczające (szczelne)	80%	80%
Zbiorniki infiltracyjne	80%	80%
Piaskowniki, osadniki, studnie osadowe	60-80%	60-80%
Grawitacyjne separatory substancji ropopochodnych (klasy II)	–	> 90%
Grawitacyjne separatory substancji ropopochodnych (klasy I)	–	18-96% (średnio 58%)
Rowy chłonne, studnie chłonne	80%	80%

Jednym ze sposobów zagospodarowania surowców odpadowych jest rozwijanie metod wytwarzania kruszyw alternatywnych oraz ich wykorzystanie w budownictwie. Pojęcie kruszywa alternatywne dotyczy kruszyw wytwarzanych z surowców wtórnych w odróżnieniu od kruszywa naturalnego otrzymywanego z surowców mineralnych [10-16]. Producenci kruszyw alternatywnych wykorzystują materiały odpadowe pochodzące m.in. z przemysłu energetycznego, hutnictwa oraz górnictwa. Na kruszywo przetwarza się również odpady z przemysłu ceramicznego, m.in. niespełniające wymagań jakościowych dachówki, cegły i kafle. Wdrażane są również metody odzyskiwania materiałów pochodzących z rozbiórki obiektów budowlanych [10-13, 17].

Kruszywa wytwarzane z surowców odpadowych mają duże zastosowanie szczególnie w budownictwie drogowym, gdzie wykorzystywane są przede wszystkim jako materiał do wzmocnienia skarp i budowy nasypów oraz wyrównywania terenu. W konstrukcjach drogowych kruszywa alternatywne mają zastosowanie jako podbudowa, czyli warstwa wzmacniająca pod nawierzchnią. Stosowane są również jako nawierzchnia z kruszywa stabilizowanego mechanicznie lub jako nawierzchnia w postaci cementogruntu [10-13].

Zagospodarowanie odpadów wiąże się z koniecznością analizy ich właściwości również pod względem bezpieczeństwa dla zdrowia i środowiska. Materiały wytwarzane z surowców odpadowych wymagają innego rozpatrywania i w związku z tym nowych, ujednoczonych metod badań wg PN-EN. Metody badań obowiązujące dla produktów wytwarzanych z surowców naturalnych nie zawsze będą odpowiednie, ponieważ materiały i surowce przetwarzane znacznie różnią się składem chemicznym od minerałów występujących w złożach naturalnych. Pierwiastki śladowe, w tym metale ciężkie mogą występować we wszystkich surowcach i materiałach oraz w odpadach przemysłowych wykorzystywanych w budownictwie. W tabeli 2 przedstawiono przykładowe zawartości metali ciężkich w materiałach, które mogą być składnikiem mieszanek betonowych [17].

W Polsce obserwuje się wzrost masy odpadów paleniskowych, będący konsekwencją dopuszczenia spalania węgla z paliwami alternatywnymi. Przykładem odpadów energetycznych są popioły lotne, które wykorzystuje się w produkcji cementu i betonu. Surowce odpadowe i paliwa wtórne mają coraz większe zastosowanie przy produkcji klinkieru portlandzkiego [17, 18]. W 2011 roku około

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w wybranych składnikach mieszanek betonowych [17]

Materiał	Zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.]						
	Cr	Cd	Pb	Co	Ni	Mn	Cu
CEM I 32,5 R	29	4,5	42	6	7	244	17
Cement portlandzki popiołowy (28% popiołu)	56	7	57	15	23	317	30
Cement hutniczy (60% żużła)	17	3,1	22	6,7	3,2	710	62
Żużel wielkopiecowy	12	3	<5	6	<2,5	1978	12
Popiół lotny krzemionkowy	97	11	34	32	41	482	97
Pył krzemionkowy	15	3	64	90	160	528	15



40% energii cieplnej potrzebnej do wypalania klinkieru w piecach obrotowych pochodziło ze spalania paliw wtórnych. Według danych z roku 2013 w niektórych zakładach nawet 85% energii pozyskiwano z paliw alternatywnych. Taka tendencja jest spowodowana korzyścią wynikającą z obniżenia kosztów produkcji oraz stosowaniem się do wymagań dotyczących emisji CO₂ i regulacji określających przetwarzanie odpadów. Jako paliwo alternatywne w cementowniach zastosowanie mają odpady komunalne, zużyte opony samochodowe, miąż gumowy, zużyte oleje, łupki powęglowe, trociny i biomasa [18]. W cementowniach do produkcji klinkieru portlandzkiego wykorzystuje się surowce węglanowe, skały wapienne i margle. W terminologii przemysłu cementowego są to tzw. surowce normalne lub wysokie czyli o zawartości odpowiednio 42-45% CaO (w przeliczeniu 75-80% CaCO₃) lub > 45% CaO (80% CaCO₃). Zastosowanie mają również surowce ilaste i gliny, które klasyfikowane są jako surowce niskie (o zawartości CaO < 42%) oraz materiały zastępujące naturalne surowce niskie – odpady przemysłowe: pyły, popioły, żużle. Stosowanie do produkcji klinkieru paliw alternatywnych i poprodukcyjnych surowców odpadowych może rodzić obawy podwyższenia zawartości metali ciężkich w cemencie i zagrożenia zwiększonej ich emisji z wyrobów wytwarzanych z cementu [18, 19]. W tabeli 3 przedstawiono zawartości metali ciężkich w różnych paliwach alternatywnych.

która jest przedmiotem badań [17, 20] ze względu na potencjalne możliwości immobilizowania w jej strukturze substancji niebezpiecznych dla środowiska oraz dla zdrowia i życia ludzi. Faza typu C-S-H tworzy się w procesie hydratacji m.in. cementu, spoiwa żużlowo-alkalicznego oraz w strukturze betonu. Na jej powierzchni mogą być adsorbowane metale ciężkie, ze względu na rozwiniętą powierzchnię właściwą i związany z tym duży potencjał sorpcyjny. Metale ciężkie ulegają nie tylko adsorpcji na powierzchni struktury typu C-S-H, ale tworzą też roztwory stałe w jej obszarze. Możliwe jest również przyłączenie pierwiastków śladowych, a następnie wbudowanie ich w sieć krystaliczną. Autorzy [17] zaobserwowali immobilizację wybranych metali ciężkich w postaci jonów: Zn²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ oraz Pb²⁺ w strukturze betonu z dodatkiem popiołu lotnego w różnej ilości. W procesie immobilizacji metali ciężkich w betonie można wyróżnić wiązanie chemiczne pierwiastków z produktami hydratacji cementu oraz adsorpcję fizyczną na powierzchni ziaren uwodnionych spoiw. Zatrzymywanie metali ciężkich w betonie jest uwarunkowane m.in. stopniem wykrystalizowania się fazy typu C-S-H w procesie hydratacji spoiwa. Pierwiastki śladowe łatwiej wbudowują się w sieć krystaliczną, jednak faza C-S-H jest częściowo amorficzna. Charakteryzuje się małym stopniem uporządkowania struktury i zmiennym składem chemicznym, stosunek molowy tlenków CaO: SiO₂ zmienia się od 0,8 do 2,0. Jednak głównym czynnikiem, któ-

Tabela 3. Przykładowe zawartości metali ciężkich w wybranych paliwach alternatywnych [mg/kg] [18]

Metal	Rodzaj paliwa alternatywnego		
	odpady komunalne	odpady z przemysłu petrochemicznego	opony
	zawartość [mg/kg]		
Cr	70-2745	4070-5800	130-640
Zn	245-9000	1600-2300	1300-35000
Cd	8-60	15-30	1-20
Pb	10-240	270-380	3-760
Ni	7-790	820-1170	17-380
Cu	30-12800	1780-2550	10-300

W świetle tych informacji ważne staje się określenie wpływu obiektów budowlanych wykonanych z zastosowaniem tych materiałów na środowisko. W badaniach środowiskowych szczególnie istotne jest rozpatrywanie uwalniania metali ciężkich do środowiska wodnego bądź glebowego [17].

Immobilizacja metali ciężkich w betonie

W produktach hydratacji materiałów budowlanych wyróżnia się fazę C-S-H (uwodnionych krzemianów wapnia),

ry decyduje o mobilności/migracji metali ciężkich jest tzw. środowisko immobilizacji, czyli odczyn. Metale ciężkie mogą się wytrącać w różnej formie: wodorotlenków, węglanów, siarczanów oraz krzemianów. Środowisko o wysokiej alkalności sprzyja tworzeniu przez metale ciężkie związków trudno rozpuszczalnych [17, 20]. Metodami obrazowania SEM z możliwością badania składu chemicznego (EDS) w mikrostrukturze betonu można oznaczyć oprócz fazy C-S-H, również obecność fazy typu C-AI-H, czyli uwodnionych glinianów wapnia. Występowanie obu faz i ich wzajemne



proporcje wpływają na aktywność wbudowywania metali ciężkich w strukturę. Migracja pierwiastków do środowiska jest utrudniona przez zarastanie porów kapilarnych produktami hydratacji spoiwa [17, 20]. W publikacji [17] stwierdzono wpływ ilości popiołu lotnego krzemionkowego w betonie na kształtowanie się obu faz. Analizowane pierwiastki były w największym stopniu związane w próbkach betonu o zawartości 15% popiołu lotnego w spoiwie. Zwiększanie zawartości popiołu w próbkach powoduje większą migrację oznaczanych metali. Przykładowo poziom immobilizacji miedzi wynosi 90,0% przy 40% udziale popiołu w betonie, natomiast w próbkach betonu o zawartości 15% popiołu miedź jest zatrzymywana w 99,9%. W mieszankach betonowych o większej zawartości popiołu lotnego zachodzi powolna reakcja pucolanowa popiołu z cementem. Wzrost zawartości popiołu lotnego wydłuża okres krystalizacji fazy C-S-H, obniżając efektywność wbudowywania się pierwiastków śladowych [17].

Kontrola emisji związków chemicznych z materiałów budowlanych – metody badania materiałów budowlanych

W badaniach przedstawionych w literaturze przedmiotu [17, 21] do ilościowego oznaczenia zawartości metali ciężkich wymywanych z surowców, materiałów i wyrobów budowlanych oraz z obiektów konstrukcyjnych zastosowano testy kolumnowe (perkolacyjne) oraz metody z grupy TANK. Są to metody badań opisane w normach europejskich. Od producentów wyrobów i materiałów budowlanych wymaga się przestrzegania wymagań podstawowych podanych w Dyrektywie 89/106/EEC. Dokument ten zobowiązuje do wytwarzania materiałów w sposób, który nie będzie powodował negatywnego oddziaływania na zdrowie człowieka oraz jakość środowiska naturalnego. W ocenie wpływu na środowisko powinno się uwzględnić również etap eksploatacji materiałów budowlanych w konstrukcji budowlanej [21]. Wybierając metodę badań uwzględnia się postać materiału budowlanego w obiekcie konstrukcyjnym, czyli tzw. scenariusz aplikacji. W ten sposób rozpatrywane są różne mechanizmy uwalniania się metali ciężkich z materiałów budowlanych, np. dla konstrukcji monolitycznych zachodzą procesy wymywania z powierzchni, procesy dyfuzyjne oraz rozpuszczanie [21]. W budownictwie drogowym materiał budowlany eksponowany jest w różnej formie: wykorzystywane są kruszywa o określonej granulacji, ale zastosowanie ma również mniej jednorodny gruz budowlany, nawierzchnia asfaltowa lub betonowa mająca postać monolityczną. W projekcie drogi uwzględnia się też systemy odprowadzania wody, studzienki kanalizacyjne, rury itp. [22 – 25].

Podział materiałów budowlanych ze względu na tzw. scenariusz aplikacji, czyli formę ekspozycji materiału w konstrukcji [21]:

- materiały zgranulowane umieszczone w gruncie lub na jego powierzchni;
- materiały monolityczne umieszczone w gruncie lub na jego powierzchni;
- luźny materiał, np. gruz budowlany o różnej wielkości ziaren;
- rury (np. do transportu wody pitnej) umieszczone w ziemi (możliwe wymywanie metali ciężkich zarówno do wody, jak i otaczającej gleby);
- monolityczne formy poddawane procesom moczenia i suszenia (np. elementy konstrukcji budowlanej wystawione na działanie deszczu i słońca);
- formy monolityczne umieszczone w wodzie (np. konstrukcje przybrzeżne).

W projekcie Europejskiego Komitetu Technicznego materiały budowlane scharakteryzowano pod kątem przepuszczalności wody i podzielono na trzy scenariusze aplikacji [21]:

- scenariusz I – zalecany w przypadku produktów nieprzepuszczalnych umieszczonych w gruncie lub pod wodą oraz dla materiałów budowlanych, dla których obserwuje się ruch wody po powierzchni, np. metalowe płyty, paski, dachówki ceramiczne, szkło, produkty bitumiczne;
- scenariusz II – charakterystyczny dla produktów o niskiej przepuszczalności, w których woda transportowana jest do wnętrza matrycy przez pory kapilarne. Rozpuszczone substancje transportowane są na zewnątrz matrycy na skutek adwekcji i dyfuzji, np. cegły, beton, zaprawy, rury;
- scenariusz III – produkty przepuszczalne (porowate), przez które woda łatwo przepływa na skutek siły grawitacji, np. gleba, materiały o dużej porowatości, gruz budowlany (tabela 4).

Do oznaczenia poziomu immobilizacji metali ciężkich oraz stopnia ich wymywania z materiałów budowlanych stosuje się różne metody analityczne. Etap końcowy polega na ilościowym oznaczeniu pierwiastków w badanym roztworze. Ważnym etapem jest odpowiednie przygotowanie próbek do badań, np. poprzez zmielenie. Mielenie ma na celu nie tylko rozdrobnienie materiału do badań. Pozwala uzyskać próbki jednorodne o odpowiednim uziarnieniu. W normach przedmiotowych dopuszcza się badanie wyciągów wodnych z odpadów o różnym stopniu uziarnienia. Należy wtedy zastosować zmienny stosunek objętości medium ługującego do masy próbki [17].

Autorzy publikacji [21] porównali metodykę badań opisaną w normie PN-EN 12457-4 z badaniami typu TANK



Tabela 4. Scenariusze uwalniania substancji niebezpiecznych z materiałów konstrukcyjnych i odpowiadające im metody badawcze [21]

Materiały	Proponowane metody badawcze	Przykład materiału
nieprzepuszczalne	DSLIT – dynamiczne wymywanie z powierzchni	płyty metalowe, szkło, bitumen
o niskiej przepuszczalności	metoda DSLIT i dodatkowo metoda dla materiału rozdrobnionego	beton, cegły, zaprawy
przepuszczalne	metoda perkolacyjna (kolumnowa)	gleba, materiał rozdrobniony (np. gruz budowlany)

uwzględnionymi w EA NEN 7375 oraz z zapisami w dokumentach Komitetu Technicznego CEN PrCEN/TS 14429. Badania zgodne z Polską Normą i grupę badań TANK scharakteryzowali pod kątem następujących czynników:

- czasu trwania: długoterminowe lub krótkoterminowe,
- dynamiki wymywania,
- sposobu przygotowania próbki,
- odczynu medium wymywającego.

Odczyn medium wymywającego – obojętny lub kwaśny; w normie EA NEN 7375 ciecz o neutralnym pH obmywa próbkę monolityczną, cieczą obmywającą jest woda destylowana. W dokumentach Komitetu Technicznego CEN PrCEN/TS 14429 badaną próbkę poddaje się działaniu cieczy o różnym odczynie pH (w granicach od 4 do 12). Pod względem czasu trwania testy wymywania dzieli się na długoterminowe, do których należą badania typu TANK oraz krótkoterminowe opisane w normie PN-EN 12457-4. W normie polskiej przedstawiono metodykę badań wymywania metali ciężkich z ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Pod względem dynamiki wyróżnia się wymywanie: (a) statyczne – pozwalające przewidzieć zachowanie się stwardniałego betonu w warunkach statycznych, badania z grupy metod TANK; (b) dynamiczne – wykonywanie testów wymywalności w warunkach dynamicznych, metoda z normy PN-EN 12457-4. Ciecz wymywająca kontaktuje się z dużą powierzchnią rozdrobnionego materiału odpadowego, co pozwala stosować ten test np. w przypadku próbek gruzu. Biorąc pod uwagę sposób przygotowania próbki metody dzieli się na badania próbek o strukturze nienaruszonej, próbki rozdrobnione, bądź fragmenty wycięte z monolitu. W testach z grupy TANK badaniom poddaje się próbki monolityczne umieszczone na określony czas w pojemnikach z cieczą wymywającą (wodą demineralizowaną). Natomiast w normie PN-EN 12457-4 próbkę o masie 100 g rozdrabnia się do wielkości ziaren poniżej 10 mm. Taką rozdrobnioną i ujednoczoną próbkę zalewa się odpowiednią ilością wody i wytrząsa przez 24h. W normie określono stosunek fazy ciekłej do fazy stałej, L/S = 10. W ten sposób można określić uwalnianie metali ciężkich z gruzu budowlanego [21].

Stopień wymywania metali ciężkich z gleb, osadów i odpadów uzależniony jest od kilku czynników fizycznych i chemicznych. Jednym z kluczowych parametrów regulujących proces wymywania jest pH środowiska, w jakim znajduje się odpad. W badaniach laboratoryjnych dąży się do odzwierciedlenia warunków naturalnych panujących w środowisku, na przykład na składowiskach odpadów. W związku z tym, ważnym czynnikiem wpływającym na mobilność metali ciężkich jest rodzaj oraz pH cieczy wymywającej. Do określania uwalniania metali ciężkich w funkcji pH wykorzystuje się tak zwane pH-dependent tests. Badania polegają na osiągnięciu stanu równowagi pomiędzy materiałem badawczym, a cieczą wymywającą. Stan ten osiąga się poprzez dodanie do wody wstępnie ustalonej (obliczeniowej) ilości kwasu lub zasady, w celu osiągnięcia i utrzymania na stałym poziomie pożądanej wartości pH lub wartość ta jest stale kontrolowana i regulowana poprzez automatyczne dodawanie kwasu lub zasady. Metody te w konsekwencji pozwalają na dokładną ocenę wpływu środowiska na badany materiał [26]. W pracy przedstawiono wstępne wyniki wymywalności metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, Cr) w zależności od pH cieczy wymywającej. Materiał do badań stanowił żużel hutniczy z huty cynku i ołowiu, z działu rafinacji ołowiu. Przy wykorzystaniu HNO₃ oraz NaOH doprowadzono wodę dejonizowaną do odpowiedniej wartości pH: 3; 5; 10,5 oraz 12, a następnie zalano nią próbki odpadu o rozdrobnieniu <1 mm, <2,8 mm oraz <4 mm. Zbadano także wymywalność metali ciężkich z odpadu w wodzie dejonizowanej o pH 7,4. Badania przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN 12457-2:2006. Stwierdzono wpływ pH wody na poziom wymywania metali ciężkich. Najniższe stężenia większości metali oznaczono w środowisku obojętnym, a wysokie przy pH 3 oraz 10,5. Wyjątek stanowił chrom, którego stężenia w każdej frakcji badanego odpadu były najniższe przy pH 3, a najwyższe przy pH 12 [26].

Informacja dotycząca uwalniania substancji niebezpiecznych z wyrobu budowlanego powinna być zawarta w informacji towarzyszącej oznakowaniu CE. Pogrupowanie materiałów na te, które wymagają dalszych testów zwią-



zanych z uwalnianiem substancji niebezpiecznych i na te, które takich testów nie wymagają, gdyż mechanizm i poziom uwalniania jest już rozpoznany, ułatwiłoby producentom procedury kontroli i umożliwiłoby klasyfikację ogólnoeuropejską materiałów. W dokumencie Komitetu Technicznego zastrzega się prawo każdego kraju członkowskiego do stanowienia własnych limitów, dotyczących uwalniania substancji niebezpiecznych do gleb, wód podziemnych i powierzchniowych oraz powietrza wewnątrz pomieszczeń (indoor air) [21].

Ważnym problemem jest także ustalenie hierarchii w stosowaniu testów wymagalności. Wyróżnia się 3 poziomy w tej hierarchii [21]:

- testy charakteryzujące, stosowane do charakterystyki podstawowej wymywalności z określonego materiału. Dane te pozwalają na ocenę i podział materiałów na kategorie. W ramach jednej kategorii mogą być ujęte te materiały, w których mechanizm uwalniania metali ciężkich jest podobny;
 - badanie zgodności – testy, które mają na celu sprawdzić za pomocą innych badań, czy materiał jest zgodny z poprzednim opisem (testem charakteryzującym), a następnie czy spełnia założone kryteria. Po określeniu charakteru wymywalności i charakterystyki wstępnej, prosty test pomiaru tej samej właściwości (np. wymywanie przy określonym odczynie pH) jest wystarczający;
 - weryfikacja na miejscu/badania kontroli jakości – są to szybkie testy, które pozwalają stwierdzić, czy materiał jest zgodny z wcześniej ustalonym lub przewidywanym zachowaniem. W tym przypadku można dokonać prostego pomiaru chemicznego (np. pH, przewodność) czy też kontroli wzrokowej. Aby uzyskać pewność, należy jednak wykonać ocenę zgodności.
- Główną zaletą hierarchii badań jest możliwość dokonania

wstępnej charakterystyki i wybór wielu prostszych metod badawczych. Przykłady metod badań wraz z opisami oraz sposób, w jaki mogą być wykorzystane do różnych celów przedstawiono w tabeli 5.

Z dokumentów przygotowanych przez Komitet Techniczny TC 351 wynika, że prace nad systemem oceny środowiskowej materiałów konstrukcyjnych (w tym szczególnie nad problemem wymywania substancji niebezpiecznych), idą w kierunku podziału tych materiałów na wymagające dalszych testów (WTF) oraz te, które po wstępnej kontroli nie wymagają testów (WT). Taki podział miałby dotyczyć [21]:

- wyrobów budowlanych wytworzonych z jednego lub więcej materiału, np. zaprawy murarskie, rury, okna;
- materiałów kształtujących produkt i charakteryzujących uwalnianie z niego substancji niebezpiecznych, np. cegły, dachówki ceramiczne, ściany wyprodukowane z zakonserwowanego drewna lub materiały bezpośrednio użyte w pracach konstrukcyjnych, np. beton, belki drewniane, niezwiązane kruszywa do nasypów i fundamentów drogowych;
- składników użytych do wytworzenia materiału, np. cement, wapno, kruszywa do betonu;
- elementów konstrukcji budowlanej, takich jak np. płyty gipsowo – kartonowe i całe, okno zamontowane w system ścian prefabrykowanych, ramy i podwójnie oszklone panele okienne.

Literatura

[1] Czubaszek R., Bartoszek K., 2011, Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach w zależności od ich odległości od ulicy i sposobu użytkowania terenu, *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 2, 27-34.

[2] Komornicki T., *Infrastruktura transportowa*, [w:] Terytorialny wymiar rozwoju. Polska z perspektywy badań ESPON, Olechnicka A., Wojnar K. (red.), Wydawnictwo Naukowe Scholar, Warszawa 2013, s. 104-117.

Tabela 5. Przykłady zastosowania różnych metod badań do odpowiednich poziomów charakterystyki [21]

Test	Opis	Poziom
PrEN 14429	Test pozwalający określić zależność wymywalności od pH, wykonywany na materiałach granulowanych lub o zredukowanych wymiarach	Testy charakteryzujące
PrEN 14405	Testy kolumnowe, wykonywane na materiałach granulowanych	Testy charakteryzujące
PN-EN 12457	Tzw. batch test, naturalny odczyn pH odczynnika wymywającego, wykonywany na materiałach granulowanych	Badanie zgodności
WI292010	Tzw. TANK test, wykonywany na próbce monolitycznej	Badanie zgodności



- [3] Potarzycki J., Apolinarska K., 2000, Wpływ autostrady na tereny przyległe, Materiały z VII Międzynarodowego Sympozjum Szkoleniowego „Wpływ zanieczyszczeń naftowych i chemicznych na środowisko”, Piła.
- [4] Walczak B., Chutko T., 2014, Zawartość miedzi w glebie w różnych odległościach od krawędzi jezdni drogi krajowej nr 3 w okolicach Nowego Miasteczka, Inżynieria Środowiska, 155 (35), 95-105.
- [5] Werkenthin M., Assessment of metal contamination and retention capacity of highway embankment soils, rozprawa doktorska, Berlin 2015.
- [6] Hofman M., Wachowski L., 2010, Badania zawartości platyny i ołowiu w glebie wzdłuż głównych dróg wylotowych z Poznania, Ochrona Środowiska, 32 (3), 43-47.
- [7] Nowakowski T., Podedworna – Łuczak M., Raport o oddziaływaniu na środowisko dróg i autostrad. Poradnik prawno-metodyczny, wyd. Seidel – Przywecki, Warszawa 2009.
- [8] Ustawa z dnia 21 marca 1985 r. o drogach publicznych, Dz. U. z 2016 r. poz. 1440, 1920, 1948, 2255, z 2017 r. poz. 191, 1089.
- [9] <http://siskom.waw.pl/nauka-srodowisko.htm#112> (dostęp 05.06.2017 20:12).
- [10] Uzunow E., 2014, Surowce odpadowe jako alternatywa wobec kruszyw naturalnych, Kruszywa Alternatywne, 4, 36-39.
- [11] Machniak Ł., Kozioł W., 2014, Kruszywa alternatywne – baza zasobowa i kierunki wykorzystania w budownictwie, Kruszywa Alternatywne, 4, 28-33.
- [12] Kozioł W., Kawalec P., 2008, Kruszywa alternatywne w budownictwie – Tańsze i przyjaźniejsze dla środowiska, Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne, 4 (19), 34-37.
- [13] Ćwik S., Jaskóła R., 2009, Wykorzystanie odpadów budowlanych grupy 17 z recyklingu, Prace ICiMB, 2 (3), 151-160.
- [14] Smakowski T.J., 2011, Perspektywy rynku kruszyw mineralnych w Polsce, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Studia i Materiały, 132 (39), 259-276.
- [15] Galos K., 2008, Źródła, produkcja i znaczenie gospodarcze kruszyw sztucznych w Polsce, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, 121, 45-58.
- [16] Ney R., Surowce Mineralne Polski. Surowce Skalne. Kruszywa Mineralne, Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków 2007.
- [17] Haustein E., 2016, Wpływ popiołu lotnego na stopień wymywania wybranych metali ciężkich z betonu, Materiały Budowlane, 7, 88-90.
- [18] Kalarus D., Baran T., Ostrowski M., 2016, Wpływ składników paliw wtórnych stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego na wartość emisji metali ciężkich z cementu i betonu, Prace ICiMB, 25, 7-17.
- [19] <http://surowce-kopalnie.pl/aktualnosc/86> (dostęp 11.08.2017 15:20).
- [20] Żak R., Deja J., 2012, Synteza i właściwości produktów hydratacji alkalicznie aktywowanych szkielek glinokrzemianowych, Prace ICiMB, 11, 159-171.
- [21] Król A., 2012, Metody badań i oceny uwalniania metali ciężkich z konstrukcyjnych materiałów budowlanych, Materiały Budowlane, 10, 48-50.
- [22] Poluszyńska J., 2013, Ocena możliwości zanieczyszczenia środowiska glebowo – gruntowego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) zawartymi w popiołach lotnych pochodzących z kotłów energetycznych, Prace ICiMB, 12, 60-71.
- [23] Czerniak A., Poszyler-Adamska A., 2006, Ocena immobilizacji metali ciężkich w kompozytach cementowo-gruntowych stosowanych do budowy dróg wiejskich, Acta Sci. Pol., Formatio Circumietus, 5 (1), 29–38.
- [24] Mizera K., Król A., 2016, Znaczenie uwalniania cynku, miedzi i ołowiu z żużła szybowego w kontekście jego stosowania w drogownictwie, Materiały Budowlane, 10, 55-57.
- [25] Jeziński P., Jagodzik W., 2010, Ocena zagrożenia zanieczyszczenia gruntów ornych metalami ciężkimi w wyniku stosowania żużła pohnicznego do utwardzania dróg polnych, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 42, 158-166.
- [26] Mizerna K., Król A., 2015, The effect of leachant pH on the level of heavy metals release from industrial from industrial waste, Applied mechanic and materials, 797, 408-414.

Hanna Makowska, Izabela Bobowska, Aleksandra Wypych-Puszkarcz
 hanna.makowska@dokt.p.lodz.pl, aleksandra.wypych@p.lodz.pl
 Katedra Fizyki Molekularnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Synteza i modyfikacja nanocząstek TiO₂

Wstęp

Tlenek tytanu(IV) jest najpowszechniejszym i najtrwalszym z tlenków tytanu. Charakteryzuje się wysokimi temperaturami topnienia i wrzenia, a także brakiem rozpuszczalności w wodzie. W naturze występuje w postaci trzech form polimorficznych, jako: rutil i anataz o strukturze

tetragonalnej oraz rombówy brukit, które różnią się ułożeniem oktaedrów (rutil i anataz) oraz konformacją (brukit) w komórce kryształu [1]. Właściwości chemiczne i fizyczne TiO₂ zależą nie tylko od struktury krystalograficznej, ale również od rozmiaru cząstek. Nanometrowy TiO₂ (N-TiO₂) charakteryzuje: dobra stabilność i odporność chemiczna,

