

Jan Macuda*, Tadeusz Solecki*

Zanieczyszczenie środowiska gruntowo-wodnego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi w rejonie rafinerii**

1. Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są związkami organicznymi, zawierającymi w swej cząsteczce od dwóch do kilkunastu pierścieni aromatycznych [2, 8]. W temperaturze pokojowej są one ciałami stałymi, bardzo trudno rozpuszczalnymi w wodzie. W środowisku ulegają natomiast różnym przemianom, a powstające ich pochodne mogą być lepiej rozpuszczalne w wodzie i bardziej toksyczne dla organizmów żywych.

Ze względu na zagrożenie, jakie niesie dla organizmów żywych ich obecność w środowisku, opracowuje się we wszystkich krajach standardy jakości gleb i wód dla terenów o intensywnej uprawie rolnej oraz wykorzystywanych dla celów przemysłowych.

Każdy niekontrolowany wyciek węglowodorów jest istotną ingerencją w środowisko gruntowo-wodne. Hamują one wymianę gazową, ograniczają dostęp światła, zmniejszają stężenie rozpuszczonego tlenu, degradują wody gruntowe i powierzchniowe, zanieczyszczają glebę i grunty, zaburzają homeostazę, a przede wszystkim mają działanie toksyczne, mutagenne i kancerogenne na wszystkie organizmy żywe [3, 10].

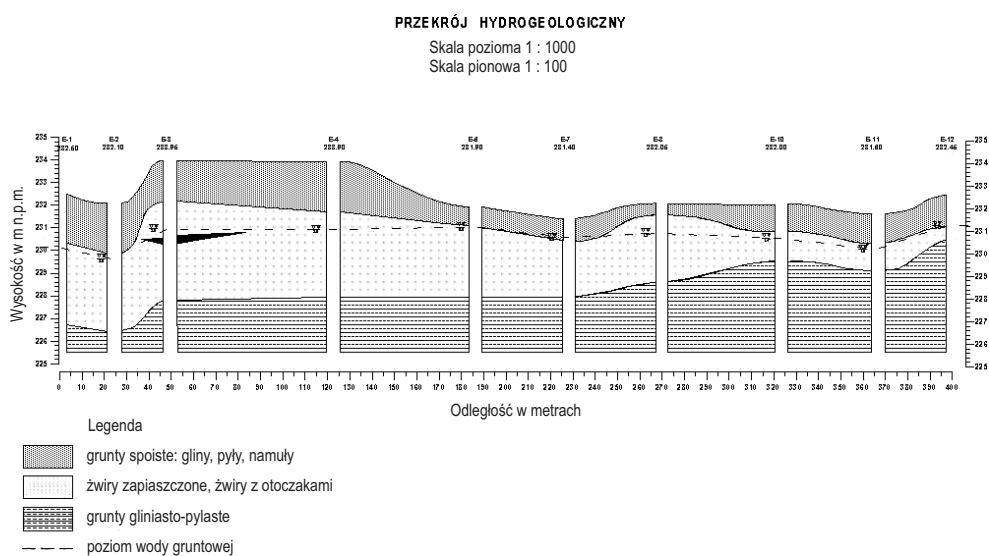
Jednymi z bardziej toksycznych składników ropy naftowej są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), których znaczne ilości powstają w przetwórstwie ropy naftowej i surowych olejów.

* Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu

** Praca wykonana w ramach badań własnych WWNiG AGH

2. Warunki gruntowo-wodne rejonu badań

W budowie geologicznej rejonu badań biorą udział utwory należące do formacji geologicznych trzeciorzędu i czwartorzędu [4]. Podłoże trzeciorzędowe zbudowane jest z gruboławicowych piaskowców oligoceńskich z wkładkami iłolupków. Seria ta uległa silnemu zwietrzeniu, dając w stropie strefę rumoszu zwietrzelnego piaskowców wapnistych i łupków, niekiedy pyłu piaszczystego lub gliny. Miąższość zwietrzliny waha się tu od około 1,0 do 3,0 m. Strop niezwiertzalnych skał podłoża zalega przeciętnie na głębokości od 7,0 do 9,0 m p.p.t. Na podłożu trzeciorzędowym zalegają wczesnoholoceńskie utwory tarasowe, będące osadami akumulacji rzecznej. Ich miąższość waha się od około 4,0 do 7,0 m. Partię spągową tworzą mocno zaglinione żwiry, żwiry z otoczkami i pospółki, przechodzące miejscami w stropie w zaglinione piaski grubo-, średnio- i drobnoziarniste. Utwory te w większości w partii stropowej przykryte są cienką warstwą glin pylistych lub pyłów.



Rys. 1. Przekrój hydrogeologiczny przedstawiający budowę geologiczną rejonu badań oraz głębokość występowania zwierciadła wody czwartorzędowego poziomu wodonośnego

Na obszarze badań występuje jeden, czwartorzędowy poziom wodonośny. Jest on związany z piaszczysto-żwirowymi osadami akumulacji rzecznej. Zalega na niewielkiej głębokości i charakteryzuje się złą jakością wody do celów pitnych. Na przekroju geologiczno-hydrogeologicznym (rys. 1) przedstawiono budowę geologiczną rejonu badań wraz z głębokością występowania zwierciadła wody.

3. Badania zawartości WWA w wodach podziemnych

W celu przeprowadzenia szczegółowych badań czwartorzędowego poziomu wodonośnego w obrębie rafinerii wykonano, metodą obrotową (bez stosowania płuczki wiertniczej), piętnaście otworów badawczych do stropu utworów trzeciorzędowych. W trakcie wiercenia otworów pobrano próby gruntu i wody do badań laboratoryjnych na zawartość sześciu węglowodorów aromatycznych (naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, chrysen, benzo(a)antracen). Próby wody gruntowej pobierano za pomocą specjalistycznego sprzętu firmy Eijkelkamp [4]. Do oznaczania WWA zastosowano metodę chromatografii gazowej z wykorzystaniem detektorów FID FDP [4].

Tabela 1. Zestawienie wyników badań próbek gruntu i wody gruntowej

Miejsce poboru próbek z otworu badawczego, nr	Zawartość WWA w gruncie, mg/kg sm		Zawartość WWA w wodzie, mg/dm ³	Zwierciadło wody, m n.p.m.
	1÷1,5 m p.p.t.	3÷4 m p.p.t.		
1	553	782	1,15	231,17
2	437	416	3,16	230,75
3	913	1216	14,34	232,68
4	3785	1087	1,87	231,27
5	11 526	1132	82,12	231,04
6	502	867	5,69	231,36
7	543	46 139	536,12	230,51
8	5537	52 631	543,31	230,19
9	2358	101 439	36,81	231,18
10	854	942	31,49	230,88
11	4793	50 014	568,09	230,64
12	461	10 432	363,19	230,59
13	2161	11 082	132,87	231,42
14	411	1135	112,87	230,49
15	381	6976	23,44	230,77
16	2946	6179	6,92	231,27
17	1006	5148	37,35	231,08
18	452	2316	166,14	230,26
19	486	1218	184,29	230,09
20	482	1232	249,51	230,42
21	5213	12 959	67,65	231,46
22	3021	8311	45,63	231,52
23	1766	954	48,91	231,47
24	1698	893	1,84	231,34
25	437	2223	1,76	231,10
28	486	816	1,05	231,39
29	493	912	1,82	229,42
Wymagane standardy	250	20	0,04	-

Wyniki badań laboratoryjnych zawartości WWA w próbkach gruntu i wody gruntowej przedstawiono w tabeli 1. Z ich analizy wynika, że węglowodory aromatyczne zostały stwierdzone zarówno w próbkach gruntu, jak i próbkach wody pobranych ze wszystkich otworów. W wykonanych otworach badawczych dokonano również pomiaru położenia zwierciadła wód podziemnych.

4. Określenie kierunków przepływu wód podziemnych oraz wielkości skażenia WWA czwartorzędowego poziomu wodonośnego

W celu określenia w badanym rejonie kierunków migracji wód w utworach czwartorzędowych oraz wielkości ich skażenia wykonano mapę piezometryczną wód wgłębnych i mapę koncentracji badanych WWA w wodach podziemnych.

Mapa piezometryczna (potencjometryczna), przedstawiająca rozkład pola hydrodynamicznego, główne kierunki przepływu wód gruntowych oraz położenie obszarów zasilania i drenażu, a także względnego zastoju wód podziemnych, jest wynikiem rozwiązania uogólnionego równania Laplace'a, w sposób analityczny lub numeryczny, które dla przepływu dwuwymiarowego będzie miało postać [1, 5]

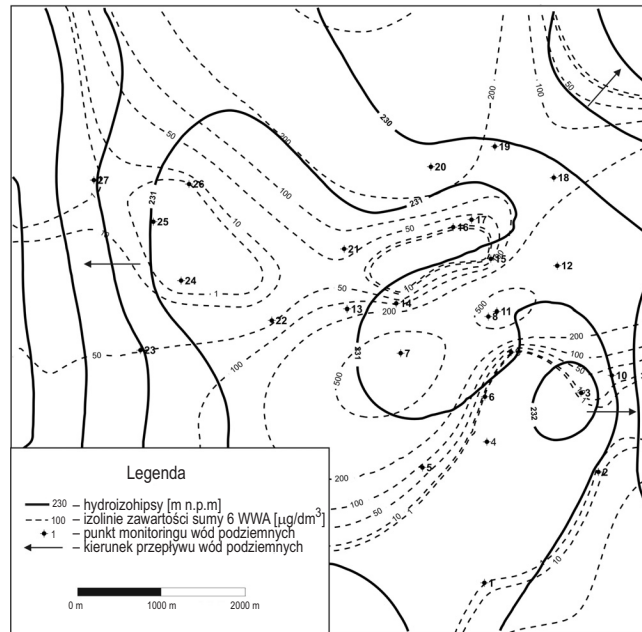
$$\nabla K \nabla H(x, y) = 0,$$

gdzie:

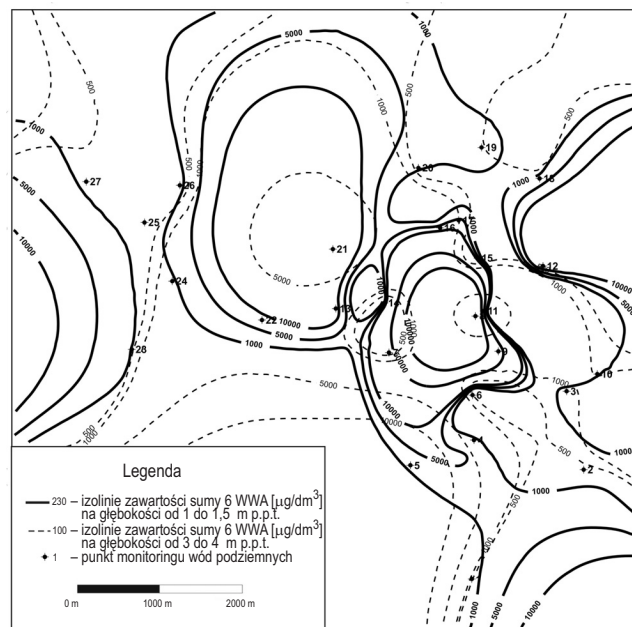
- ∇ - operator Hamiltona,
- H - wysokość hydrauliczna, m,
- K - współczynnik filtracji, m/s.

Warunkami brzegowymi dla rozwiązania powyższego równania są wartości potencjału H wyznaczone w istniejących w badanym rejonie otworach piezometrycznych.

Mapa piezometryczna wód występujących w utworach czwartorzędowych na terenie badań została przedstawiona na rysunku 2. Ukazuje ona napory hydrauliczne (hydroizohipsy) oraz kierunki przepływu wód. Mapa ta została opracowana przy pomocy programu komputerowego Visual MODFLOW Pro, na podstawie danych pomiarowych i obrazuje naturalne pole hydrodynamiczne w rejonie badań. Z analizy pola hydrodynamicznego wynika, że czwartorzędowe wody podziemne spływają generalnie w dwu kierunkach: wschodnim i zachodnim. Zatem w rejonie objętym badaniami mamy do czynienia z podziemnym wododziałem, który należy uwzględnić przy projektowaniu różnego rodzaju przedsięwzięć o charakterze hydrogeologicznym, geotechnicznym i remediacyjnym. Na rysunku 3 przedstawiono natomiast rozkład przestrzenny koncentracji WWA w badanych próbkach gruntu.



Rys. 2. Mapa piezometryczna wód podziemnych w rejonie rafinerii ropy wraz z rozkładem przestrzennym zawartości w nich WWA



Rys. 3. Mapa rozkładu przestrzennego WWA w gruncie na terenie rafinerii ropy

5. Standardy środowiskowe dla wód podziemnych i gruntów

Standardy środowiskowe dla gruntów wyznacza rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [8]. W rozporządzeniu tym glebę lub ziemię uznaje się za zanieczyszczoną, gdy stężenie co najmniej jednej substancji wymienionej w załączniku do rozporządzenia przekracza wartość dopuszczalną.

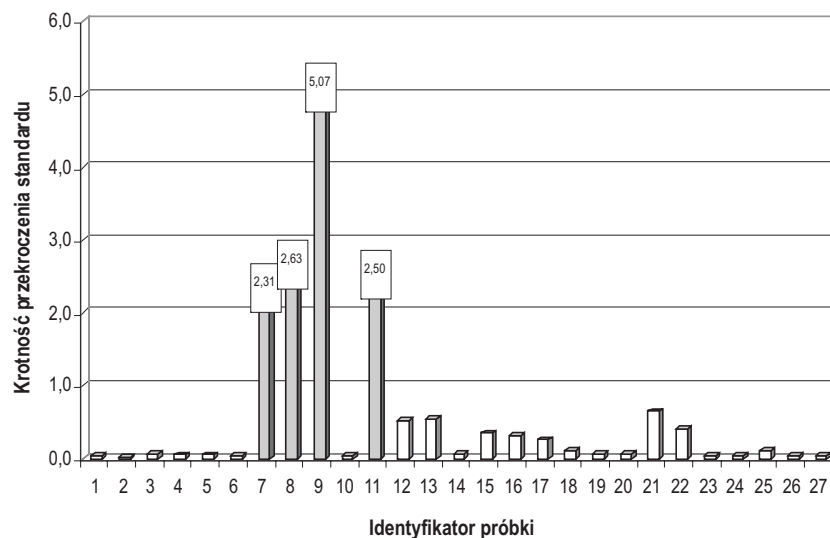
Rozporządzenie określa standardy jakości gleby lub ziemi, z uwzględnieniem ich funkcji aktualnej i planowanej, dla następujących grup rodzajów gruntów:

- grupa A to nieruchomości gruntowe wchodzące w skład obszaru poddanego ochronie na podstawie przepisów ustawy Prawo wodne oraz przepisów ustawy o ochronie przyrody, jeżeli utrzymanie aktualnego poziomu zanieczyszczenia gruntów nie stwarza zagrożenia dla zdrowia ludzi lub środowiska – dla obszarów tych stężenia zachowują standardy wynikające ze stanu faktycznego;
- grupa B to grunty zaliczone do użytków rolnych z wyłączeniem gruntów pod stawami i gruntów pod rowami, grunty leśne oraz zadrzewione i zakrzewione, nieużytki, a także grunty zabudowane i zurbanizowane z wyłączeniem terenów przemysłowych, użytków kopalnych oraz terenów komunikacyjnych;
- grupa C to tereny przemysłowe, użytki kopalne, tereny komunikacyjne.

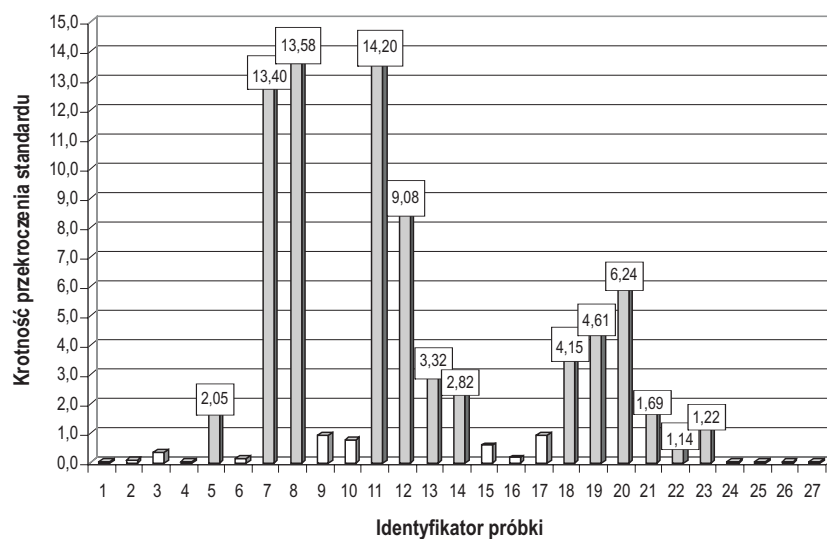
W zakresie standardów środowiskowych dla wód podziemnych nie ma dotychczas uregulowań prawnych. Można w tym zakresie wykorzystać standardy określone dla wód przez Państwową Inspekcję Ochrony Środowiska (PIOŚ) we *Wskazówkach metodycznych do oceny stopnia zanieczyszczenia gruntów i wód podziemnych produktami ropopochodnymi i innymi substancjami chemicznymi w procesach rekultywacji* [10].

Dopuszczalna zawartość sumy WWA w gruncie dla obszaru typu C wynosi: dla przedziału głębokości 0÷2 m – 250 000 mg/kg s.m., a dla interwału 2÷15 m 20 000 mg/kg s.m., natomiast dla wód podziemnych 40 mg/dm³. Krotności przekroczeń wymaganych standardów w zakresie WWA dla gruntów i wód gruntowych przedstawiają rysunki 4 i 5.

Porównując otrzymane zawartości WWA ze standardami określonymi przez Ministra Środowiska dla gruntów, a przez PIOŚ dla wód podziemnych, można stwierdzić, że zarówno grunty (wyłącznie w odniesieniu do interwału 2÷15 m), jak i wody podziemne są zanieczyszczone ponad ustalone standardy, co kwalifikuje je do remediacji. Zabieg remediacji można przeprowadzić metodą biologiczną. W tym celu należy wyizolować z badanego środowiska mikroorganizmy aktywne w stosunku do WWA, a następnie namnożyć je w reaktorze laboratoryjnym i wprowadzić do gruntu oraz wód gruntowych metodą zatłaczania.



Rys. 4. Krotności przekroczeń wymaganych standardów w zakresie WWA dla gruntów



Rys. 5. Krotności przekroczeń wymaganych standardów w zakresie WWA dla wód gruntowych

6. Wnioski

1. Wykonane badania geochemiczne gruntu oraz badania hydrochemiczne wód gruntowych w zakresie zawartości WWA wykazały znaczną ich koncentrację w gruntach i wodach gruntowych na terenie lokalizacji rafinerii ropy.

2. Zawartość badanych WWA w próbkach gruntu zawiera się w przedziale $411 \div 101\,439 \mu\text{g}/\text{kg s.m.}$, a w wodach podziemnych $1,05 \div 568,09 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, co wskazuje, że nie są dotrzymane ustalone standardy w tym zakresie oraz świadczy o degradacji środowiska gruntowo-wodnego.
3. Rozkład przestrzenny zawartości WWA w gruntach i wodach poziomu czwartorzędowego wskazuje na pochodzenie tego zanieczyszczenia z terenu rafinerii.
4. Badany teren lokalizacji rafinerii ropy powinien być poddany zabiegom remediacyjnym w celu uzyskania wymaganej jakości środowiska gruntowo-wodnego.
5. Ze względu na dobre parametry hydrauliczne utworów czwartorzędowych na terenie lokalizacji rafinerii ropy ich oczyszczanie z zawartości WWA można przeprowadzić metodą biologiczną.
6. Zastosowanie metody biologicznej powinno być poprzedzone badaniami laboratoryjnymi toksyczności powstających metabolitów.

Literatura

- [1] Domenico P.A., Schwartz F.W.: *Physical and Chemical Hydrogeology*. New York, John Wiley & Sons 1990
- [2] Franzman P., Robertson W., Zapia L., Davis G.: *The role of microbial populations in the contaminant of aromatic hydrocarbons in the subsurface*. Biodegradation, No. 13, 2003
- [3] Kołwzan B., Macuda J., Śliwka E., Surygała J.: *Ocena biodegradowalności zanieczyszczeń naftowych w odpadach wiertniczych*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 19/2, 2002
- [4] Macuda J., Łaciak S., Grochowalski A.: *Dokumentacja badań geologicznych wykonanych dla określenia poziomu zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego na terenie Wydziału Sadzy Technicznej Rafinerii Nafty*. Kraków, AGH 1998
- [5] Macuda J., Zawisza L., Nagy S.: *Ocena skażenia wód podziemnych substancją DCP w rejonie stacji redukcyjno-pomiarowej gazu*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 21/1, 2004
- [6] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska. Dz.U. Nr 62/2001, poz. 627
- [7] Riser-Roberts E.: *Remediation of Petroleum Contaminated Soils – Biological, Physical, and Chemical Processes*. London, Lewis Publishers 1998
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz.U. 02.165.1359

-
- [9] Solecki T., Macuda J.: *Metody wykrywania i identyfikacji substancji ropopochodnych w środowisku gruntowo-wodnym*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 21/1, 2004
- [10] *Wskazówki metodyczne do oceny stopnia zanieczyszczenia gruntów i wód podziemnych produktami ropopochodnymi i innymi substancjami chemicznymi w procesach rekultywacji*. Warszawa, PIOŚ 1994 (zmienione 1995)