



Zastosowanie metod wskaźnikowych do oceny jakości gleby na terenach poszukiwania i eksploatacji gazu z niekonwencjonalnych złóż węglowodorów

*Ewa Kukulska-Zajac, Jadwiga Holewa-Rataj, Anna Król
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, Kraków*

1. Wstęp

Wprowadzanie do środowiska nowych substancji chemicznych, stosowanie nowych rozwiązań technologicznych i szybki postęp techniczny powoduje, że nowowprowadzana technologia wymaga szerokiego, indywidualnego i kompleksowego podejścia pod kątem ochrony środowiska. Z tego typu sytuacją mamy do czynienia w przypadku prowadzenia prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych niekonwencjonalnych złóż węglowodorów. Dokładne poznanie możliwych zagrożeń oraz opracowanie odpowiednich metod badawczych pozwalających na szybką ocenę stanu środowiska glebowego w rejonie prowadzenia prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych przyczynia się do zwiększenia bezpieczeństwa środowiska naturalnego i zdrowia ludzi. Ocena stanu środowiska glebowego przy użyciu metod wskaźnikowych, rozumianych jako proste metody analityczne stosowane w warunkach polowych, pozwala na szybkie uzyskanie informacji o ewentualnych zanieczyszczeniach jakie przedostały się do środowiska, wraz z określeniem skali i zasięgu powstałych zanieczyszczeń. Uzyskanie takich informacji w warunkach polowych pozwala również na podjęcie odpowiednich działań naprawczych. Zastosowanie metod wskaźnikowych wymaga jednak:

- ich właściwego doboru pod kątem mogących wystąpić w środowisku zanieczyszczeń,

- opracowania właściwych zwalidowanych procedur badawczych stosowanych w terenie oraz
- określenia wartości parametrów granicznych, których przekroczenie stanowi informację o potencjalnym zanieczyszczeniu gleby.

Ze względu na fakt, że metody wskaźnikowe nie dają pełnej informacji o substancjach zanieczyszczających, w celu prawidłowej oceny stanu środowiska glebowego z wykorzystaniem metod wskaźnikowych, niezbędne jest również określenie zestawu uzupełniających badań laboratoryjnych, jakie powinny zostać wykonane w przypadku przekroczenia wartości granicznej przypisanej danej metodzie wskaźnikowej. Opracowanie poprawnych algorytmów postępowania, opartych na zwalidowanych metodach wskaźnikowych, posiadających właściwie wyznaczone wartości graniczne parametrów, i badaniach uzupełniających stanowi właściwe narzędzie, które może być stosowane podczas oceny stanu środowiska glebowego na każdym etapie prowadzenia prac poszukiwawczych oraz wydobywczych węglowodorów ze złóż konwencjonalnych oraz niekonwencjonalnych.

2. Wybór, optymalizacja i walidacja metod wskaźnikowych

2.1. Wybór metod

Metody wskaźnikowe, mimo iż swoją czułością i niezawodnością nie dorównują metodom laboratoryjnym, mogą być stosowane do szybkiej, wstępnej oceny zanieczyszczenia poszczególnych elementów środowiska w warunkach polowych. Aktualnie stosowane szybkie metody kontroli stanu środowiska (metody skringingu), obejmujące proste testy stosowane w celu wstępnej identyfikacji zagrożeń, charakteryzują się niskim kosztem, szybkim uzyskaniem wyniku, ale niestety z drugiej strony niską precyzją i dokładnością. Metody wskaźnikowe służące do oceny stanu gleby powinny (Zueng-Sang 1999):

- korelować dobrze z naturalnymi procesami zachodzącymi w ekosystemie,
- integrować fizyczne, chemiczne i biologiczne właściwości i procesy zachodzące w glebie oraz służyć jako podstawa do oceny właściwości lub funkcji gleby, które trudno zmierzyć bezpośrednio,

- być stosunkowo łatwe w użyciu w warunkach polowych, dzięki czemu mogą być stosowane do oceny jakości gleby,
- być wrażliwe na zmiany w technologii i klimacie; powinny być wystarczająco czułe, aby odzwierciedlić wpływ technologii i klimatu na długoterminowe zmiany w jakości gleby, ale powinny być odporne na krótkoterminowe zmiany pogodowe oraz
- w miarę możliwości znajdować się w istniejących bazach danych glebowych.

Doran i Parkin stworzyli listę podstawowych właściwości gleby i/lub wskaźników do skriningu jakości gleby. Lista ta obejmuje (Doran i Parkin 1994) :

- wskaźniki fizyczne, w tym strukturę gleby, głębokość warstwy ornej gleb, infiltrację, gęstość objętościową gleby oraz zdolność zatrzymywania wody,
- wskaźniki chemiczne, w tym zawartość materii organicznej w glebie lub węgla organicznego i azotu, pH gleby, przewodnictwo elektryczne oraz zawartość ekstrahowalnego azotu, fosforu i potasu,
- wskaźniki biologiczne, w tym mikrobiologiczny węgiel i azot, potencjalnie ulegający mineralizacji azot oraz zawartość wody i temperatura gleby.

Wskaźniki jakości gleby wymienione na powyższej liście są najczęściej oznaczanymi podstawowymi parametrami (wskaźnikami) podczas prowadzenia oceny jakości środowiska glebowego i nie wyczerpują listy wszystkich parametrów, które są oznaczane w glebach (Jurandy Bran Nogueira Cardoso i in. 2013, Kelly i in. 2009, Arshad i Martin 2002, Giacometti i in. 2013, Pulido i in 2017, Rojas 2016). Zakres oznaczanych parametrów powinien być za każdym razem indywidualnie dobierany w zależności od typu badanej gleby, celu prowadzenia badań oraz obowiązujących regulacji prawnych. Z tego względu podczas oceny stanu środowiska glebowego na terenach prowadzenia prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych na konwencjonalnych i niekonwencjonalnych złożach węglowodorów najodpowiedniejsze do stosowania wydają się być wskaźniki chemiczne, które zgodnie z obowiązującym prawodawstwem pozwalają na zidentyfikowanie zagrożeń związanych z występowaniem w glebie co najmniej

metali ciężkich, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (BTEX) oraz węglowodorów benzynowych i olejowych (Rozporządzenie Ministra Środowiska 2016, Kukulska-Zajac i in. 2017).

Mając powyższe na uwadze oraz uwzględniając zarówno skład płynów technologicznych stosowanych w procesach poszukiwania i eksploatacji gazu z formacji łupkowych (Kujawska i in. 2016, Pawłowski i in. 2015, Karakulski i in. 2012, Kowalik-Klimczak i in. 2016, Granops i in. 2013), jak i skład powstających w wyniku tych procesów odpadów, jako wskaźniki charakteryzujące jakość gleby wytypowano cztery parametry:

- pH gleby – metoda elektrochemiczna (Metoda 1),
- przewodność elektryczna właściwa gleby – metoda elektrochemiczna (Metoda 2),
- zawartość jonów chlorkowych – metoda miareczkowa (Mohra) (Metoda 3) oraz
- sumaryczna zawartość węglowodorów – metoda spektroskopii w podczerwieni (Metoda 4).

Pierwsze z trzech wybranych parametrów stanowią wskaźniki dla zanieczyszczeń nieorganicznych, ostatni parametr natomiast dla zanieczyszczeń organicznych (głównie węglowodorowych), mogących przedostać się do gleby w wyniku prowadzonych prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych na niekonwencjonalnych złożach węglowodorów.

2.2. Optymalizacja metod

Opracowane dla metod wskaźnikowych procedury pomiarowe w większości oparto na znormalizowanych metodykach badawczych i doniesieniach literaturowych (PN-EN ISO 10390:1997, PN ISO 11265:1997, PN-ISO 9297:1994, Gajec i in. 2016). Ze względu na specyficzny charakter metod wskaźnikowych konieczne było ich maksymalne uproszczenie i skrócenie czasu realizacji w taki sposób, aby metody te mogły być stosowane w laboratorium mobilnym w warunkach terenowych i pozwalały na szybką diagnozę stanu środowiska glebowego. Optymalizacja procedur pomiarowych dla metod wskaźnikowych koncentrowała się w głównej mierze na:

- skróceniu czasu ekstrakcji, który zgodnie ze znormalizowanymi metodykami badawczymi wynosił nawet do 24 godzin (PN-EN ISO 10390:1997),
- wyeliminowaniu, stosowanego w metodach znormalizowanych (PN-EN ISO 10390:1997, PN ISO 11265:1997, PN-ISO 9297:1994) etapu suszenia próbki oraz
- możliwości prowadzenia pomiarów w szerokim zakresie temperatur.

Podczas optymalizacji procedur pomiarowych wykorzystano przygotowane w laboratorium próbki gleby, których matrycę stanowiła gleba pobrana z terenu wiertni i zanieczyszczona w laboratorium rzeczywistymi płynami technologicznymi i/lub odpadami powstającymi podczas poszukiwania i eksploatacji niekonwencjonalnych złóż węglowodorów. Charakterystykę kluczowych parametrów dla zoptymalizowanych metod wskaźnikowych, służących do wstępnej oceny jakości gleby, przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka kluczowych parametrów opracowanych metod wskaźnikowych

Table 1. Characteristics of key parameters of the developed indicator methods

Cecha/Metoda	Metoda 1	Metoda 2	Metoda 3	Metoda 4
rozpuszczalnik	woda	woda	woda	tetrachloroetylen
stosunek próbki do rozpuszczalnika	1:5	1:5	1:5	1:2 lub 1:4
czas ekstrakcji, min.	15	15	15	30 lub 45
stan próbki	po pobraniu			
temperatura prowadzenia badań, °C	10-25	10-25	10-25	brak ograniczeń

Zoptymalizowane metody wskaźnikowe pozwalają na pomiar wybranych parametrów wskaźnikowych w warunkach terenowych np. przez laboratoria mobilne.

2.3. Walidacja metod

Opracowane metody wskaźnikowe, mimo iż oparte na normach, to jednak ze względu na wprowadzenie licznych modyfikacji pozwa-

lających na ich realizację w terenie, nie mogą być traktowane jako metody znormalizowane. Dlatego też przed wdrożeniem metod wskaźnikowych należy dokonać walidacji tych metod. Celem walidacji jest wykazanie, że dana metoda jest odpowiednia i optymalna dla osiągnięcia zamierzonego przez analityka celu (Konieczka 2007). Walidacja może składać się z wielu elementów i zgodnie z definicją walidacji należy dokonać wyboru jej elementów w taki sposób, aby wykazać wystarczające sprawdzenie metody i jej użyteczność do celu w jakim ma być stosowana (Burnus 2013). Do najważniejszych parametrów wyznaczanych podczas walidacji metody zaliczamy (Konieczka 2003, Konieczka i Namieśnik 2007):

- poprawność metody – czyli stopień zgodności pomiędzy uzyskanym wynikiem pomiaru a wartością oczekiwaną (rzeczywistą),
- granice wykrywalności i oznaczalności – czyli odpowiednio najmniejszą ilość lub najmniejsze stężenie substancji możliwe do wykrycia, z odpowiednim prawdopodobieństwem, za pomocą danej procedury analitycznej albo najmniejszą ilość lub najmniejsze stężenie substancji możliwe do ilościowego oznaczenia daną metodą analityczną z założoną dokładnością i precyzją,
- zakres pomiarowy metody – czyli przedział zamknięty pomiędzy najwyższym a najniższym stężeniem, które mogą zostać oznaczone za pomocą danej metody z założoną dokładnością i precyzją,
- precyzja metody – czyli parametr charakteryzujący rozrzut wyników oznaczeń wokół wartości średniej, na który składają się powtarzalność i odtwarzalność. Powtarzalność wyznacza się na podstawie odchylenia standardowego serii pomiarów wykonanych przez danego analityka przy użyciu danego urządzenia pomiarowego w krótkim czasie, natomiast odtwarzalność wyznacza się na podstawie odchylenia standardowego wyników uzyskanych przez różne laboratoria,
- liniowość metody – czyli parametr charakteryzujący przedział zawartości analitu, dla którego sygnał wyjściowy urządzenia jest proporcjonalny do zawartości analitu,
- specyficzność/selektywność metody – czyli parametr charakteryzujący możliwość dokładnego oznaczenia zawartości analitu w obecności innych składników występujących w próbce,
- elastyczność metody – czyli parametr określający przydatność metody analitycznej w przypadku zmiany warunków prowadzenia pomiaru.

Zakres w jakim przeprowadzana jest walidacja metody zależy od wielu czynników, głównie związanych z charakterem danej metody oraz z wymogami stawianymi metodzie analitycznej. W przypadku metod wskaźnikowych wymogi analityczne stawiane metodzie nie są bardzo restrykcyjne, dlatego też nie wszystkie z wymienionych parametrów metody wymagają uwzględnienia ich w procesie walidacji.

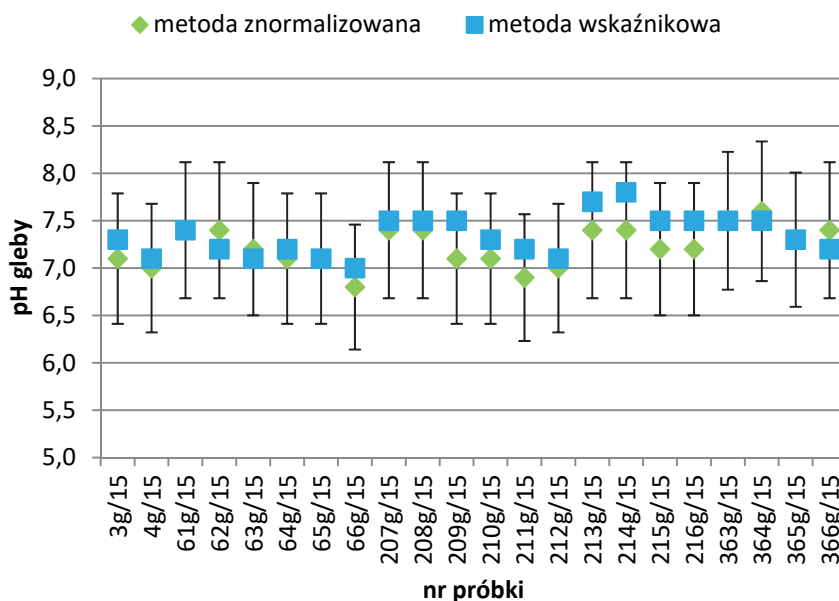
Bez wątplenia najważniejszymi walidowanymi parametrami metody są jej zakres pomiarowy i poprawność metody w tym zakresie. Pożądaný zakres pomiarowy poszczególnych metod wskaźnikowych ustalony na podstawie danych literaturowych (Rozporządzenie Ministra Środowiska 2016, Hołubowicz-Kliza 2006, Jakubiak 2010) przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zwalirowany zakres pomiarowy opracowanych metod wskaźnikowych

Table 2. Validated measurement range of the developed indicator methods

Zakres metody	
Metoda 1	4-9
Metoda 2, mS/m	1-600
Metoda 3, mg/kg	50-10 000
Metoda 4, mg/kg	150-20 000

Z reguły poprawność metody analitycznej określa się przy użyciu certyfikowanych materiałów odniesienia (Mironiuk i in. 2014, Bodnar i in. 2013), jednak w przypadku walidowanych metod wskaźnikowych duży wpływ na poprawność otrzymywanych wyników może mieć złożona matryca próbki, jaką stanowi gleba zanieczyszczona płynami technologicznymi i/lub odpadami powstającymi podczas prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych niekonwencjonalnych złóż węglowodorów. Z tego względu poprawność procedur wskaźnikowych oceniono poprzez porównanie wyników uzyskanych metodą wskaźnikową z wynikami uzyskanymi akredytowaną metodą odniesienia. Jako kryterium akceptacji dla poprawności walidowanej metody przyjęto założenie, że wynik otrzymany metodą wskaźnikową powinien mieścić się w przedziale wyznaczonym przez wartość uzyskaną metodą odniesienia wraz z odpowiadającą jej niepewnością. Przykładowy wynik walidacji poprawności wskaźnikowej metody pomiaru pH gleby przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Ocena poprawności metody pomiaru pH gleby

Fig. 1. Evaluation of the accuracy of methods for measuring soil pH

Przedstawione na rysunku 1 wyniki badań otrzymane podczas walidacji metody wskaźnikowej oznaczania pH gleby w zakresie poprawności pokazują, że w przypadku wszystkich analizowanych 22 próbek spełnione zostało założone kryterium akceptacji. Oznacza to, że walidowana metoda może być stosowana do założonego celu.

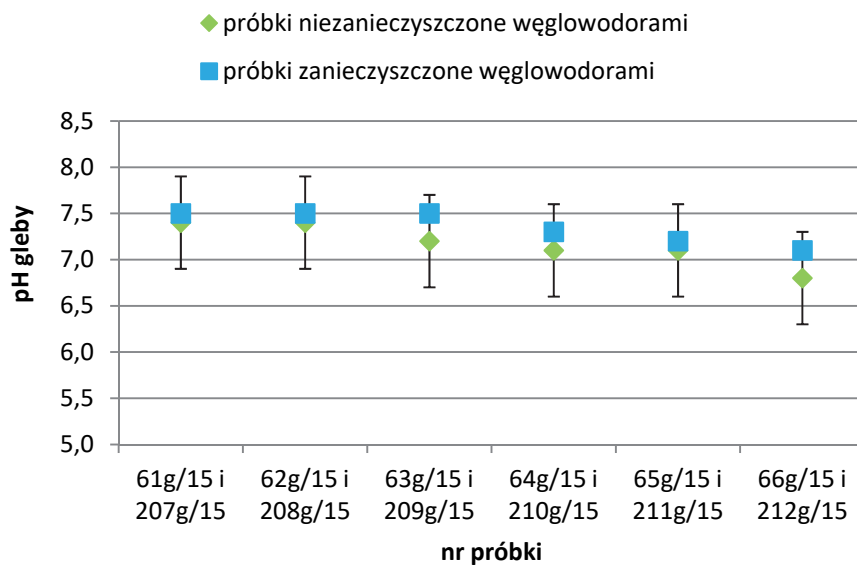
Następnym elementem walidacji wszystkich metod wskaźnikowych była ocena ich powtarzalności. W przypadku tego parametru przyjęto, że względne odchylenie standardowe (CV) wyznaczone dla serii 5 pomiarów nie może przekraczać 5% (dla metod pomiaru pH, przewodności elektrycznej właściwej oraz zawartości jonów chlorkowych) oraz 15% (dla metody pomiaru zawartości węglowodorów). Wyniki walidacji w zakresie powtarzalności wybranych do wstępnej oceny jakości gleby metod wskaźnikowych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Ocena powtarzalności metod wskaźnikowych
Table 3. Evaluation of repeatability of indicator methods

Metoda	CV, %	Kryterium akceptacji CV, %
Metoda 1	0,87-2,25	5
Metoda 2	1,49-3,51	5
Metoda 3	1,17-1,99	5
Metoda 4	2,60-12,30	15

Kolejnym walidowanym parametrem metod wskaźnikowych była ich selektywność. W przypadku trzech pierwszych metod, ze względu na to, że oznaczane parametry mają służyć przede wszystkim do oceny potencjalnych zanieczyszczeń gleby spowodowanych wprowadzeniem substancji nieorganicznych, istotne jest, aby metody te były selektywne dla tej grupy związków, czyli żeby na wyniki pomiarów uzyskiwanych metodami wskaźnikowymi nie miało wpływu wprowadzenie do próbki związków organicznych. W celu oceny selektywności trzech pierwszych metod wskaźnikowych porównano wyniki oznaczenia poszczególnych parametrów metodą wskaźnikową w próbkach gleby zanieczyszczonych płynem po szczelinowaniu z wynikami uzyskanymi dla tych samych próbek zanieczyszczonych dodatkowo zużytą płuczką wiertniczą zawierającą węglowodory. Natomiast w przypadku metody oznaczania sumarycznej zawartości węglowodorów, metoda ta powinna być odporna na efekty interferencyjne pochodzące głównie od innych substancji organicznych mogących występować w płynach technologicznych i odpadach, w tym głównie od alkoholi (Gajec i in. 2016). Kryterium akceptacji przyjęte podczas walidacji metody w zakresie selektywności oparto na różnicy w wynikach otrzymanych metodą wskaźnikową dla próbek niezawierających i zawierających wybrany interferent. Przykład oceny selektywności metod wskaźnikowych przedstawiono na rysunku 2.

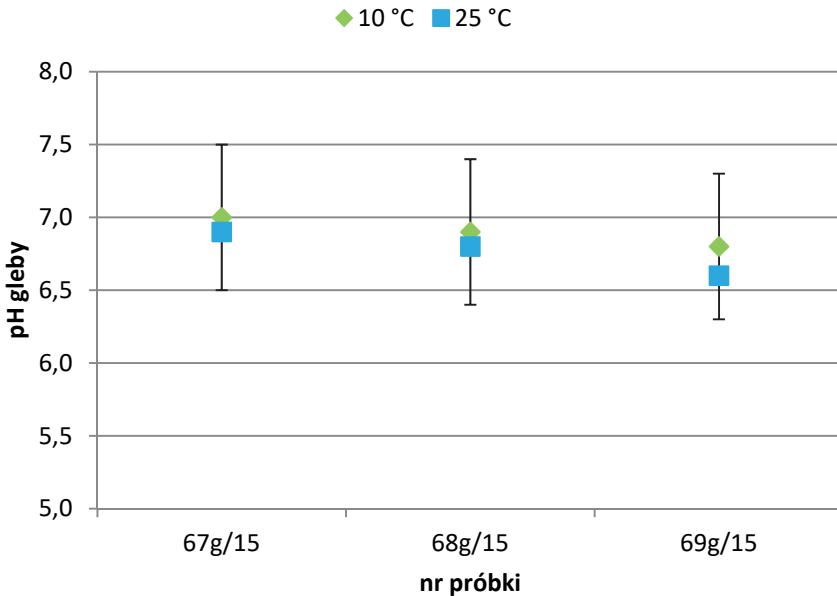
Przedstawione na rysunku 2 wyniki badań oznaczania pH gleby wykonane w ramach walidacji metody w zakresie selektywności wskazują, że w przypadku wszystkich analizowanych próbek spełnione zostało założone kryterium akceptacji. Oznacza to, że walidowana metoda jest selektywna.



Rys. 2. Ocena selektywności metody pomiaru pH gleby

Fig. 2. Evaluation of the selectivity of methods for measuring soil pH

Ostatnim walidowanym elementem dla trzech pierwszych metod wskaźnikowych, tj. pomiaru pH, przewodności elektrycznej oraz zawartości jonów chlorkowych, była ich elastyczność. Elastyczność metody charakteryzuje jej odporność na zmiany warunków prowadzenia pomiaru i jest cechą niezmiernie istotną w przypadku metod polowych, gdyż w terenie trudno o utrzymanie stałych, założonych warunków prowadzenia pomiaru. Elastyczność metody oceniono w zakresie zmiany dwóch najbardziej istotnych warunków prowadzenia pomiaru, czyli zmiany zawartości wilgoci w próbce oraz zmiany temperatury ekstraktu. Podczas oceny elastyczności metody pod uwagę wzięto zmianę wilgotności próbki w zakresie od stanu powietrze-suchego do 15% zawartości wilgoci oraz zmianę temperatury ekstraktu w zakresie od 10 do 25°C. Kryterium akceptacji przyjęte podczas walidacji metody w zakresie elastyczności oparto na różnicy w wynikach otrzymanych metodą wskaźnikową dla próbek badanych w różnych warunkach. Przykład oceny elastyczności metod wskaźnikowych przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Ocena elastyczności metody pomiaru pH gleby

Fig. 3. Evaluation of the flexibility of methods for measuring soil pH

Przedstawione na rysunku 3 wyniki badań oznaczania pH gleby wykonane w ramach walidacji metody w zakresie elastyczności potwierdzają, że w przypadku wszystkich analizowanych próbek spełnione zostało założone kryterium akceptacji. Oznacza to, że walidowana metoda jest elastyczna.

W przypadku Metody 4, tj. oznaczania sumarycznej zawartości węglowodorów, ze względu na brak ograniczeń w zakresie warunków prowadzenia pomiarów nie dokonano oceny elastyczności metody.

Przeprowadzona walidacja metod wskaźnikowych wykazała, że spełnione zostały wszystkie założone kryteria akceptacji, co świadczy o tym, że metody te mogą być stosowane do pomiarów wskaźnikowych realizowanych w warunkach terenowych.

3. Wykorzystanie metod wskaźnikowych do oceny stanu środowiska glebowego

Opracowane metody wskaźnikowe mogą służyć do wstępnej, szybkiej oceny stanu środowiska glebowego przed, w trakcie i po zakończeniu prac związanych z poszukiwaniem i eksploatacją niekonwencjonalnych złóż węglowodorów. Metody te zostały dobrane w taki sposób, aby umożliwiały szybką diagnozę stanu środowiska glebowego, możliwą do przeprowadzenia w terenie. Natomiast wyniki uzyskane z wykorzystaniem metod wskaźnikowych pozwalają nie tylko na ocenę stanu środowiska glebowego, ale także na wskazanie przyczyn występowania potencjalnych zanieczyszczeń oraz wybranie niezbędnych uzupełniających badań laboratoryjnych, które pozwolą na uzyskanie pełnej informacji o stanie jakości gleby. W tym celu dla każdej z metod wskaźnikowych wskazano:

- wartości graniczne, których przekroczenie wskazywać będzie na potencjalne zanieczyszczenie środowiska glebowego na obszarze, z którego została pobrana próbka gleby poddana analizie,
- zestaw badań laboratoryjnych, których wykonanie jest zalecane, gdy przekroczone zostały wartości graniczne wyznaczone dla tych metod, a których celem jest uzyskanie pełnej informacji o badanych próbkach.

Wartości graniczne dla każdej z wybranych metod wskaźnikowych zostały określone na podstawie informacji uzyskanych w procesie walidacji, tj. niepewności metody oraz jej zakresu, a także danych literaturowych dotyczących zmienności poszczególnych parametrów w glebie, dopuszczalnych zawartości określonych w prawie, czy też maksymalnych zawartości, które nie powodują negatywnego wpływu na funkcjonowanie ekosystemu (Rozporządzenie Ministra Środowiska 2016, Hołubowicz- Kliza 2006, Jakubiak 2010, Rozporządzenie Ministra Gospodarki 2015). Wartości graniczne określone dla poszczególnych metod wskaźnikowych zebrano w tabeli 4.

Tabela 4. Wyznaczone wartości graniczne dla opracowanych metod wskaźnikowych

Table 4. Determined limit values for developed indicator methods

Wartości graniczne	
Metoda 1	zmiana pH o 1 w stosunku do wartości pH określonej dla próbki ła
Metoda 2	przekroczenie wartości 200 mS/m
Metoda 3	przekroczenie wartości 500 mg/kg
Metoda 4	przekroczenie wartości 500 mg/kg

Po przekroczeniu wartości granicznych rekomendowane jest wykonanie dla próbek gleby laboratoryjnych badań uzupełniających, które pozwolą na dokładne zdiagnozowanie stanu środowiska glebowego oraz zidentyfikowanie substancji, które spowodowały zanieczyszczenie środowiska. Wykaz rekomendowanych badań uzupełniających zebrano w tabeli 5.

Tabela 5. Rekomendowane badania laboratoryjne

Table 5. Recommended laboratory tests

Metoda	Rekomendowane badania
Metoda 1	<ul style="list-style-type: none"> • oznaczenie zawartości wilgoci w glebie, • pomiar pH gleby metodą znormalizowaną, • oznaczenie zdolności do neutralizacji kwasów (ANC), • oznaczenie zawartości anionów kwasów solnego, azotowego(V) oraz octowego.
Metoda 2	<ul style="list-style-type: none"> • oznaczenie zawartości wilgoci w glebie, • pomiar przewodności elektrycznej właściwej gleby metodą znormalizowaną, • oznaczenie zawartości anionów: Cl⁻, F⁻, Br⁻ oraz SO₄²⁻, • oznaczenie zawartości metali: As, Sb, Ba, Cr, Zn, Sn, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Hg oraz Se.
Metoda 3	<ul style="list-style-type: none"> • oznaczenie zawartości wilgoci w glebie, • oznaczenie zawartości jonów chlorkowych w glebie metodą znormalizowaną, • oznaczenie anionów: F⁻, Br⁻ oraz SO₄²⁻, • oznaczenie zawartości metali: As, Sb, Ba, Cr, Zn, Sn, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Hg oraz Se.

Tabela 5. cd.

Table 5. cont.

Metoda	Rekomendowane badania
Metoda 4	<ul style="list-style-type: none">• oznaczenie zawartości wilgoci w glebie,• oznaczenie zawartości węglowodorów benzynowych C₆-C₁₂,• oznaczenie zawartości węglowodorów olejowych C₁₂-C₃₅,• oznaczenie zawartości jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych,• oznaczenie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych,• oznaczenie rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) oraz• oznaczenie ogólnego węgla organicznego (OWO).

Należy dodać, że badania rekomendowane w przypadku przekroczenia wartości granicznych wskazanych dla danego oznaczania powinny być wykonywane przez akredytowane w tym zakresie laboratoria.

4. Podsumowanie

Monitoring jakości elementów środowiska, w tym gleby, powinien być prowadzony na terenach prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych niekonwencjonalnych złóż węglowodorów na każdym etapie prowadzenia tych prac, tj. przed ich rozpoczęciem, w trakcie prowadzenia poszczególnych prac oraz po ich zakończeniu. Wytypowane i zwalidowane metody wskaźnikowe mogą z powodzeniem służyć do szybkiej wstępnej oceny jakości gleby na każdym z tych etapów, jednak nie zastąpią wymaganej prawem oceny jakości gleby, wykonywanej przez odpowiednio przygotowane laboratoria. Stosowanie opracowanych metod wskaźnikowych nie ogranicza się wyłącznie do wspomaganie rutynowego monitoringu jakości gleby, w trakcie którego wyniki uzyskane metodami wskaźnikowymi mogą służyć do wstępnej oceny jakości gleby oraz wytypowania obszarów, dla których powinny zostać utworzone próbki zbiorcze do szczegółowej analizy w laboratoriach. Opracowane metody wskaźnikowe mogą być przydatne również w sytuacji, gdy podczas prowadzenia prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych niekonwencjonalnych złóż węglowodorów dojdzie do awarii lub innych nieprzewidywanych zdarzeń, takich jak erupcja płuczki wiertniczej, niekontrolowany

wyciek płynów technologicznych czy rozszczelnienie zbiorników z odpadami. W takim przypadku uzyskane metodami wskaźnikowymi wyniki mogą posłużyć do oceny zasięgu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń.

Podczas stosowania metod wskaźnikowych należy jednak pamiętać o tym, że metody te jak wszystkie metody analityczne wymagają walidacji oraz o tym, że do prawidłowej interpretacji wyników otrzymanych metodami wskaźnikowymi niezbędne jest określenie wartości granicznych, których przekroczenie wskazywać będzie na istotne zanieczyszczenie środowiska oraz konieczność przeprowadzenia dodatkowych badań laboratoryjnych, dla których wytyczne znajdują odzwierciedlenie w obowiązujących przepisach prawnych.

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt.: Logistyka i technologie monitoringu oraz sposoby ochrony środowiska przed rozpoczęciem prac, w trakcie wiercenia, w procesach szczelinowania hydraulicznego oraz na etapie eksploatacji, w tym monitoring wód podziemnych, powietrza, hałasu, gleby, emisji gazów i innych. – praca INiG-PIB na zlecenie Narodowego Centrum Badań i Rozwoju nr archiwalny: DK-4100-13/13, nr zlecenia: 6116/GE/13

Literatura

- Arshad, M.A., Martin, S. (2002). Identifying critical limits for soil quality indicators in agro-ecosystems, *Agriculture. Ecosystems and Environment*, 88, 153-160.
- Bodnar, M., Dubalska, K., Rutkowska, M., Konieczka, P., Namieśnik, J. (2013). Certyfikowane materiały odniesienia – niezbędne narzędzie w kontroli i zapewnieniu jakości wyników pomiarów. *Analityka: nauka i praktyka*, 3, 33-39.
- Burnus, Z. (2013). Problematyka walidacji metod badań w przemyśle naftowym na przykładzie benzyn silnikowych. *Nafta-Gaz*, 2, 143-152.
- Doran, J.W., Parkin, T.B. (1994). Defining and assessing soil quality. In: *Defining Soil Quality for a Sustainable Environment. Soil Sci. Soc. Am. Special Publication*, 35, 3-21.
- Gajec, M., Holewa-Rataj, J., Wiśniecka, M. (2016). Zastosowanie techniki spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) do oceny stanu zanieczyszczenia gleb węglowodorami. *Nafta-Gaz*, 9, 729-735.
- Giacometti, C., Scott, Demyan, M., Cavani, L., Marzadori, C., Ciavatta, C., Kandeler, E. (2013). Chemical and microbiological soil quality indicators and their potential to differentiate fertilization regimes in temperate agroecosystems. *Applied Soil Ecology*, 64, 32-48.

- Granops, M., Firlit, Z., Michel, M. M., Granops, J. (2013). Oczyszczanie ścieków (pływu zwrotnego) powstających po szczelinowaniu hydraulicznym. *Przemysł Chemiczny*, 92(5), 675-678.
- Hołubowicz-Kliza, G. (2006). Wapnowanie gleby w Polsce. Instrukcja upowszechnieniowa Nr 128. Puławy. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy.
- Jakubiak, M. (2010). Zastosowanie symulacji laserowej wybranych gatunków roślin w celu zwiększenia ich przydatności dla rekultywacji terenów zasolonych. Rozprawa doktorska. Kraków. Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska Akademii Górniczo – Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie.
- Jurandy, Bran, Nogueira, Cardoso, E., Figueiredo, Vasconcellos, R. L., Bini, D., Yumi, Horta, Miyauchi, M., Alcantara, dos Santos, C., Lopes, Alves, P. R., Monteiro, de Paula, A., Shigueyoshi, Nakatani, A., de Moraes, Pereira, J., Nogueira, M. A. (2013). Soil health: looking for suitable indicators. What should be considered to assess the effects of use and management on soil health? *Review, Sci. Agric.*, 4, 274-289.
- Karakulski, K., Gryta, M., Morawski, A., Mozia, S. (2012). Oczyszczanie wód z procesu wydobywania gazu zwanego łupkowym. *Przemysł Chemiczny*, 91/10, 2011-2015.
- Kelly, B., Allan, C., Wilson, B.P. (2009). Soil indicators and their use by farmers in the Billabong Catchment. southern New South Wales. *Australian Journal of Soil Research*, 47, 234-242.
- Konieczka, P. (2003). Walidacja metodyk analitycznych. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, Vol 10, 1071-1100.
- Konieczka, P. (2007). Jakość wyników pomiarów analitycznych problemy i wyzwania. *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej. Chemia*, 56, 3-67.
- Konieczka, P., Namieśnika, J. (2007). *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*. Warszawa. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
- Kowalik-Klimczak, A., Szwał, M., Gierycz P. (2016). Procesy membranowe w zagospodarowaniu płynu powrotnego ze szczelinowania hydraulicznego złóż gazu z łupków. *Przemysł Chemiczny*, 95(5), 984-952.
- Kujawska, J., Cel, W., Wasąg, H. (2016). Wymywalność metali ciężkich z odpadów wiertniczych górnictwa gazu łupkowego. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 18, 909-919.
- Kukulka-Zajac, E., Król, A., Dobrzańska, M. (2017). Prowadzenie oceny stanu środowiska glebowego pod kątem występowania zanieczyszczeń węglowodorami w aspekcie obowiązujących uregulowań prawnych. *Nafta-Gaz*, 5, 350-359.
- Mironiuk, M., Chojnacka, K., Górecka, H. (2014). Zastosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia w walidacji metod analizy wielopierwiastkowej. *Przemysł Chemiczny*, 93(4), 578-584.

- Pawłowski, A., Pawłowski, L., Gromiec, M., Baran, S. (2015). Gaz łupkowy: wpływ wierceń na środowisko. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 254-258.
- PN-ISO 10390:1997 Jakość gleby. Oznaczanie pH.
- PN-ISO 11265:1997 Jakość gleby. Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej.
- PN-ISO 9297:1994 Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
- Pulido, M., Schnabel, S., Lavado, Contador, J. F., Lozano-Parra, J., Gómez-Gutiérrez, Á. (2017). Selecting indicators for assessing soil quality and degradation in rangelands of Extremadura. SW Spain. *Ecological Indicators*, 74, 49-61.
- Rojas, J. M., Prause, J., Sanzano, G. A., Antonio, Arce, O. E., Sánchez, M. C. (2016). Soil quality indicators selection by mixed models and multivariate techniques in deforested areas for agricultural use in NW of Chaco. Argentina. *Soil & Tillage Research*, 155, 250-262.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz. U. z dnia 1 września 2015 r.).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 nr 0 poz. 1395).
- Zueng-Sang, Ch. (1999). *Selecting Indicators to Evaluate Soil Quality*. Department of Agricultural Chemistry. National Taiwan University.

Application of Methods Indicator to Evaluation of Soil Quality in the Areas of Exploration and Exploitation of Gas from Unconventional Gas Deposits

Abstract

The paper presents the possibility of using quick field indexing methods for initial soil quality assessment in the areas of exploration and exploitation of hydrocarbon origin from unconventional fields, including hydrocarbon from shale gas fields. As methods for the initial assessment of soil quality, methods such as pH measurement, conductivity, chloride ion measurement by Mohr method and measurement of hydrocarbon content by spectrophotometry were tested. These methods was selected to provide a good indicator of typical organic and inorganic soil contamination that may result from exploration and exploitation of unconventional hydrocarbon deposits. These methods, although known for a long time and to a large extent, were subjected to an optimization process

with respect to primary methods. The optimization process was supposed to help increase the applicability of particular methods in field conditions and to shorten the time needed to implement them. For this reason, parameters such as the method and time of extraction of analytes and the necessity of drying the sample were included among the optimized parameters. At the end of the optimization process, each indicator method was subjected to a validation process to the extent necessary to evaluate whether the proposed method could be implemented in field trials. Validation parameters such as correctness, measuring range, precision, selectivity and elasticity of the method were validated and the linearity of the method was used in the case of the hydrocarbon indicator for the determination of hydrocarbon content by spectrophotometric method. Obtaining satisfactory results of validation of individual indicator methods made it possible to assure that the selected methods can be used for preliminary assessment of soil quality in exploration and exploitation areas of unconventional hydrocarbons. Full implementation for field application of indicator methods required, in addition to the optimization and validation processes, the designation of limit values which would indicate the presence of environmental pollution in the area. The limit values for each of the four tested indicator methods are based on the information obtained from the validation process, the literature data on the variability of the individual soil parameters, the permitted content of the individual substances and the maximum content that does not adversely affect the functioning of the ecosystem. Exceeding certain limits not only indicate the potential for soil contamination in a given area, but also serve as an indication that soil quality tests conducted in a given area should be supplemented by detailed laboratory tests. Consequently, for each of the four indicator methods, supplementary laboratory tests were selected which should be performed after exceeding the established limit values for the different indicator methods. Laboratory tests are designed to confirm the presence of contamination and to accurately determine its nature. The developed indicator methods along with defined limit values and the scope of complementary laboratory tests provide a sufficient tool for rapid assessment of the state of the soil environment in the exploration and exploitation areas of unconventional hydrocarbons.

Streszczenie

W artykule przedstawiono możliwość wykorzystania szybkich polowych metod wskaźnikowych do wstępnej oceny jakości gleby na terenach prowadzenia prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych węglowodorów pochodzących ze złóż niekonwencjonalnych, w tym węglowodorów ze złóż typu shale gas. Jako metody wskaźnikowe służące do wstępnej oceny jakości gleby przetestowane zostały takie metody jak pomiar pH, przewodność elektryczna właści-

wa, pomiar zawartości jonów chlorkowych metodą Mohra oraz pomiar zawartości węglowodorów metodą spektrofotometryczną. Metody te zostały dobrane w taki sposób, aby stanowiły dobry wskaźnik typowych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych gleby, które mogą wynikać z prowadzenia prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych niekonwencjonalnych złóż węglowodorów. Metody te, mimo iż znane od dawna i w znacznej mierze znormalizowane zostały poddane procesowi optymalizacji w stosunku do metod pierwotnych. Proces optymalizacji miał przyczynić się do zwiększenia możliwości zastosowania poszczególnych metod w warunkach terenowych oraz skrócenia czasu ich realizacji. Z tego względu wśród optymalizowanych parametrów znalazły się takie parametry jak sposób i czas ekstrakcji analitów oraz konieczność suszenia próbki. Po zakończeniu procesu optymalizacji, każda z metod wskaźnikowych została poddana procesowi walidacji w zakresie niezbędnym do przeprowadzenia oceny czy proponowana metoda może zostać wdrożona do prowadzenia badań w warunkach terenowych. Walidacji poddano takie parametry jak poprawność, zakres pomiarowy, precyzja, selektywność oraz elastyczność metody, a w przypadku metody wskaźnikowego oznaczania zawartości węglowodorów metodą spektrofotometryczną również liniowość metody. Otrzymanie zadawalających rezultatów walidacji poszczególnych metod wskaźnikowych pozwoliło na uzyskanie pewności, że wybrane metody mogą być stosowane do wstępnej oceny jakości gleby na terenach prowadzenia prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych węglowodorów pochodzących ze złóż niekonwencjonalnych. Pełne wdrożenie do stosowania w warunkach terenowych metod wskaźnikowych wymagało, oprócz przeprowadzenia procesów optymalizacji i walidacji, wytypowania wartości granicznych, których przekroczenie wskazywać będzie na występowanie na danym obszarze zanieczyszczenia środowiska. Wartości graniczne dla każdej z czterech przetestowanych metod wskaźnikowych określono na podstawie informacji uzyskanych w procesie walidacji, danych literaturowych dotyczących zmienności poszczególnych parametrów gleby, dopuszczalnych zawartości poszczególnych substancji określonych prawem oraz maksymalnych zawartości, które nie powodują negatywnego wpływu na funkcjonowanie ekosystemu. Przekroczenie określonych wartości granicznych nie tylko wskazuje na możliwość występowania zanieczyszczenia gleby na danym terenie, ale stanowi również wskazówkę, że badania jakości gleby prowadzone na danym terenie powinny zostać uzupełnione o szczegółowe badania laboratoryjne. W związku z tym dla każdej z czterech metod wskaźnikowych wytypowano uzupełniające badania laboratoryjne, które powinny zostać wykonane po przekroczeniu ustalonych wartości granicznych dla poszczególnych metod wskaźnikowych. Badania laboratoryjne mają na celu potwierdzenie występowania zanieczyszczenia oraz dokładne określenie jego charakteru. Opracowane metody wskaźnikowe wraz ze zdefiniowanymi wartościami granicznymi

mi oraz zakresem uzupełniających badań laboratoryjnych stanowią wystarczające narzędzie do szybkiej oceny stanu środowiska glebowego na terenach prowadzenia prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych węglowodorów pochodzących ze złóż niekonwencjonalnych.

Słowa kluczowe:

metody wskaźnikowe, jakość gleby, niekonwencjonalne złoża węglowodorów

Keywords:

indicators methods, soil quality, unconventional hydrocarbons deposits