

**Tadeusz Solecki\***

**MONITORING ZAWARTOŚCI WĘGLOWODORÓW  
W WODZIE PODZIEMNEJ  
W OTOCZENIU STACJI PALIW PŁYNNYCH  
ZLOKALIZOWANYCH W STREFIE OCHRONNEJ  
UJĘCIA WÓD PODZIEMNYCH\*\***

**1. WSTĘP**

Przedmiotowa stacja paliw zlokalizowana jest w Krakowie, na terenie ochrony pośredniej ujęcia wód podziemnych, dlatego konieczne jest monitorowanie jej oddziaływania na wody gruntowe [2, 3].

Teren stacji paliw składa się z dwóch działek nr 33/3 i 33/6, obr. 20. Charakteryzuje się płaską, wyrównaną nasypami powierzchnią o deniwelacji rzędu 0,5 m. Na przedmiotowych działkach stwierdzono wierceniami geologicznymi (2002 r.), że pod warstwą nasypów miąższości 2,3–3,7 m występują gliny pylaste o miąższości nieprzewierconej 1,9 m i pyły o miąższości nieprzewierconej 0,3–1,5 m. Stwierdzono również wodę pochodzącą z sąsiedztwa, którą poddano badaniom laboratoryjnym w zakresie zawartości węglowodorów ropopochodnych [8].

Pod względem geomorfologicznym teren stacji paliw zlokalizowany jest na skłonie doliny Wisły i stanowi fragment tzw. tarasu lessowego, który jest 2–3 km równiną, opadającą ku Wiśle wyraźną 8–10 m krawędzią. Elementem morfologicznym w omawianym rejonie jest również dolina rzeki Dłubni.

**2. WARUNKI GEOLOGICZNE I HYDROGEOLOGICZNE TERENU**

**2.1. Warunki geologiczne**

Na podstawie archiwalnych materiałów geologicznych można stwierdzić, że w budowie geologicznej rejonu stacji paliw udział biorą utwory czwartorzędu i trzeciorzędu. Zale-

---

\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

\*\* Praca wykonana w ramach badań własnych – WWNiG AGH

ganie trzeciorzędowych iłłów miocénskich na starszych utworach kredowych jest bardzo nieregularne. Obserwacje terenowe wykazują, że iłł wykorzystywał deniwelacje w kredzie najprawdopodobniej typu erozyjnego, przy czym ogólny charakter osadu jest transgresywny. Utwory miocenu wykształcone są jako iłły, czasem pylaste lub piaszczyste o konsystencji twaroplastycznej i półzwartej. Strop utworów miocenu na terenie stacji paliw stwierdzony został na głębokości 29,7 m ppt, w otworze OW-4 (1989 r.) [5].

Następnym, młodszym stratygraficznie, kompleksem są utwory czwartorzędowe wykształcone w postaci piaszczysto-żwirowej. Kompleks piaszczysto-żwirowy podściela nie tylko taras wysoki, ale również tworzy spągowe warstwy pod tarasami niskimi. Kolejnym poziomem stratygraficznym są utwory tarasu wysokiego wykształcone w postaci glin pylastych i piaszczystych oraz pylów.

Klasyfikując utwory piaszczysto-żwirowe i gliny tarasowe odnośnie do wieku, należy je przyporządkować następująco: spągowe żwiry zaliczyć należy do pliocenu, a górne do plejstocenu, natomiast utwory lessopodobne są postglacjalne. Utwory najmłodsze grupują się na niskich tarasach Wisły, w dolinie Dłubni oraz we wcięciach erozyjnych tarasu wysokiego.

## 2.2. Warunki hydrogeologiczne

Analizując mapy hydroizohips rejonu lokalizacji stacji paliw [10], można stwierdzić, że czwartorzędowy poziom wody gruntowej ma powierzchnię bardzo wyrównaną, co świadczy o tym, że warstwa wodonośna w rejonie stacji paliw jest silnie przepuszczalna. Wpływ morfologii na tym terenie jest stosunkowo nieznaczny z wyjątkiem krawędzi tarasowych, które ze względu na zmiany facjalne wywołują nieco większe zróżnicowanie w wysokości położenia powierzchni zwierciadła wody gruntowej. Zasilanie poziomu wód w utworach czwartorzędowych na tym terenie odbywa się przez infiltrację opadów atmosferycznych. Wielkość infiltracji opadów atmosferycznych na tym terenie uzależniona jest od litologicznego wykształcenia i miąższości utworów zalegających w stropie warstwy wodonośnej. Stwierdzono na terenie stacji występowanie naporowego czwartorzędowego poziomu wodonośnego w otworze OW-4, który został nawiercony na głębokości 21,9 m a ustalony na głębokości 20,5 m [5]. Spływ wód tego poziomu odbywa się generalnie z N na S w kierunku rzeki Wisły. W rejonie lokalizacji stacji paliw dominujący wpływ na kierunek ruchu wody podziemnej może mieć ujęcie wody, dla którego ustanowiono strefę ochronną.

## 3. UWARUNKOWANIA PRAWNO-ADMINISTRACYJNE

Stacja paliw została zlokalizowana na działce położonej w strefie ochronnej, na terenie ochrony pośredniej, ujęcia wód podziemnych, ustanowionej w 1997 r. decyzją Dyrektora Wydziału Ochrony Środowiska Urzędu Wojewódzkiego w Krakowie. Decyzja ta była wydana zgodnie z obowiązującym wtedy rozporządzeniem Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa w sprawie zasad ustanawiania stref ochronnych źródeł i ujęć wód podziemnych (Dz.U. Nr 116, poz. 504.).

Obowiązujące wówczas przepisy rozporządzenia Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa (Dz.U. z 1998 r. Nr 93, poz. 589) zaliczały stacje paliw do inwestycji mogących pogorszyć stan środowiska. Z tego powodu dla terenu działek nr 33/3

i 33/6 wykonano w 2002 r. dokumentację geologiczną [8], określającą zgodnie z wymogami prawa geologicznego i górniczego (Dz.U. z 1994 r. Nr 27, poz. 96) warunki hydrogeologiczne dla projektowanej stacji paliw płynnych.

W wyniku przeprowadzonych prac geologicznych na terenie działek 33/3 i 33/6 stwierdzono przekroczenia normatywów PIOŚ [11] w zakresie dopuszczalnych zawartości węglowodorów aromatycznych, olejów mineralnych oraz benzyn w gruntach i wodzie gruntowej. Przekroczenia dopuszczalnych zawartości stwierdzono bezpośrednio przed oddaniem stacji paliw do użytkowania. Z powodu stwierdzonych zanieczyszczeń węglowodorowych w próbkach gruntu i wody gruntowej na terenie stacji, zalecono w dokumentacji [8] okresowe pobieranie próbek wody z otworów monitoringowych oraz badania laboratoryjne, w celu kontroli jakości wód gruntowych pochodzących z sączeń występujących na terenie działek nr 33/3 i 33/6.

## **4. PROCEDURA BADAŃ MONITORINGOWYCH**

### **4.1. Zakres i częstotliwość badań monitoringowych**

Na terenie stacji stwierdzono wierceniami geologicznymi (2002 r.) wodę pochodzącą z sączeń, którą ujmują otwory monitoringowe E2 i E3. Otwór E1 został zakwalifikowany jako atmogeochemiczny otwór monitoringowy do badania jakości powietrza gruntowego, z powodu braku sączeń wody. Otwór dla monitorowania jakości wody, mogącej zawierać zanieczyszczenia ropopochodne o gęstości mniejszej od gęstości wody, został zaprojektowany zgodnie z zasadami zawartymi w literaturze [4]. W związku z tym część perforowana filtra obejmuje poziom najwyżej prognozowanego położenia zwierciadła wody w otworze, co umożliwi dopływ fazy ciekłej substancji ropopochodnych do otworu monitoringowego i pobór reprezentatywnej próbki do badań. Reprezentatywna próbka pobrana z otworu monitoringowego za pomocą specjalistycznego próbnika umożliwi pomiar grubości warstwy substancji ropopochodnych zalegającej na zwierciadle wody.

Zakres badań laboratoryjnych w odniesieniu do substancji ropopochodnych obejmuje węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne, benzyny (C<sub>12</sub>-C<sub>35</sub>) i oleje mineralne (C<sub>12</sub>-C<sub>35</sub>). Częstotliwość badań co 3 miesiące w okresie 1 roku. Dopuszczono w dokumentacji geologicznej [8] możliwość zmniejszenia częstotliwości badań monitoringowych, pod warunkiem braku przekroczeń wartości dopuszczalnych badanych parametrów. Ponieważ w badanych próbkach wody ciągle występowały przekroczenia standardów ustalonych w wytycznych PIOŚ [11], utrzymano kwartalne okresy badawcze.

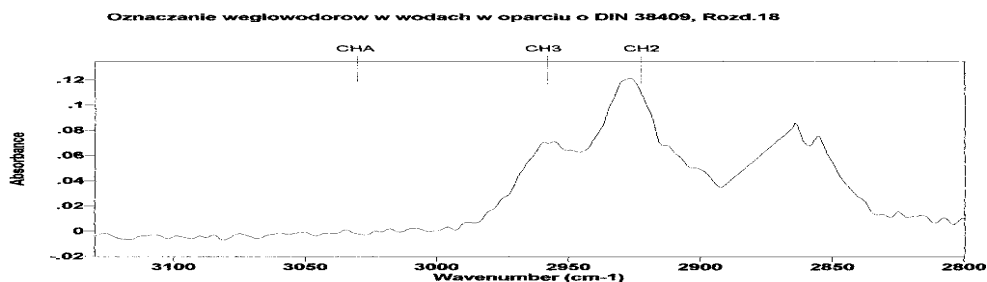
### **4.2. Metodyka badań monitoringowych**

W ramach badań terenowych wykonywano kwartalne testy obecności substancji ropopochodnych w postaci wolnego produktu naftowego na zwierciadle wody gruntowej. Testy te przeprowadzano za pomocą specjalistycznego próbnika fazowego holenderskiej firmy Ejkelkamp-Agrisearch Equipment [1].

W badaniach laboratoryjnych wykonywano kwartalne oznaczenia i analizy ilościowe zanieczyszczeń węglowodorowych w wodach gruntowych. Do badań laboratoryjnych zastosowano metodykę fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni. Wykorzystywana

aparatura to spektrometr FTS 165 firmy Bio-Rad Digilab Analytical Instruments z zastosowaniem metodyki badań w oparciu o normę DIN 38409. Metodyka ta gwarantuje zachowanie nisko wrzących składników węglowodorowych występujących np. w benzynie. Polega ona na ekstrakcji frakcji węglowodorowych przy użyciu czterochloroetylenu, oczyszczeniu ich ze śladowych ilości wody i polarnych węglowodorów, a następnie poddaniu ich promieniowaniu podczerwemu. Do ilościowego ich oznaczania wykorzystuje się absorpcję w połączeniu z pomiarem intensywności pasm pochodzących od drgań walencyjnych poszczególnych grup węglowodorów alifatycznych i aromatycznych.

Graficznym efektem pracy spektrometru FTS jest widmo absorpcyjne ekstraktu węglowodorowego wydzielonego z próbki wody, łącznie z dokładnymi oznaczeniami zawartości frakcji o dominującym charakterze alifatycznym i aromatycznym. Przykładowe widmo ekstraktu węglowodorowego wydzielonego z próbki wody pobranej z otworu E3 w lipcu 2002 r. przedstawiono na rysunku 1. Absorbancja ( $A$ ) na osi rzędnych wykresu jest wielkością fizyczną określającą ilości zaabsorbowanego promieniowania a liczba falowa na osi odciętych to wielkość fizyczna  $k = 1/\lambda$ , gdzie  $\lambda$  – długość fali.



Rys. 1. Zależność absorbancji ( $A$ ) od liczby falowej ( $1/\lambda$ )

## 5. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ MONITORINGOWYCH

### 5.1. Wyniki badań terenowych

Kwartalne badania terenowe obecności substancji ropopochodnych w postaci wolnego produktu naftowego na zwierciadle wody gruntowej przeprowadzane za pomocą specjalistycznego próbnika fazowego w otworze monitoringowym, dawały każdorazowo wynik negatywny, dlatego wyniki tych badań nie podlegają dalszej analizie.

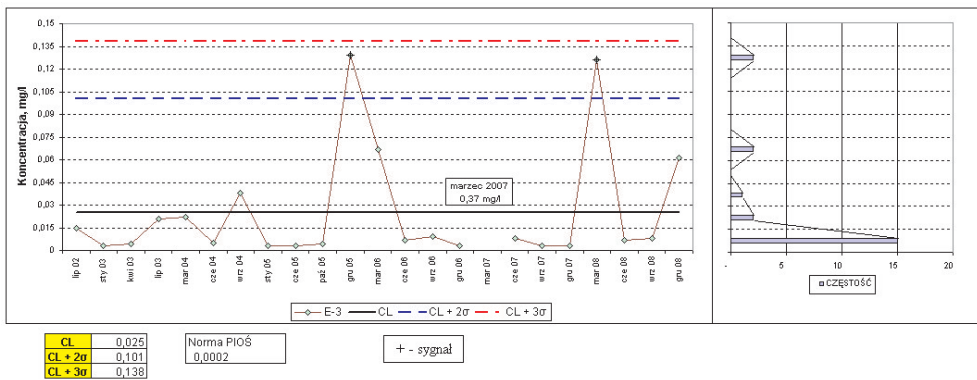
### 5.2. Wyniki badań laboratoryjnych

Kwartalne badania laboratoryjne węglowodorów ropopochodnych w próbkach wody wykazywały ich zmienną zawartość, dlatego wymagały opracowania statystycznego. Do analizy wyników badań laboratoryjnych wykorzystano karty kontrolne Shewharta [6] wartości średniej, skonstruowane w ten sposób, że na wysokości średniej mierzonego parametru wykreślono linię centralną CL oraz nad linią centralną umieszczono górną zasadniczą granicę kontrolną na poziomie ograniczeń badanego parametru o wartości  $3\sigma$  (prawdopodobieństwo  $P = 0,998$ ), gdzie  $\sigma$  oznacza odchylenie standardowe. Pod górną granicą kon-

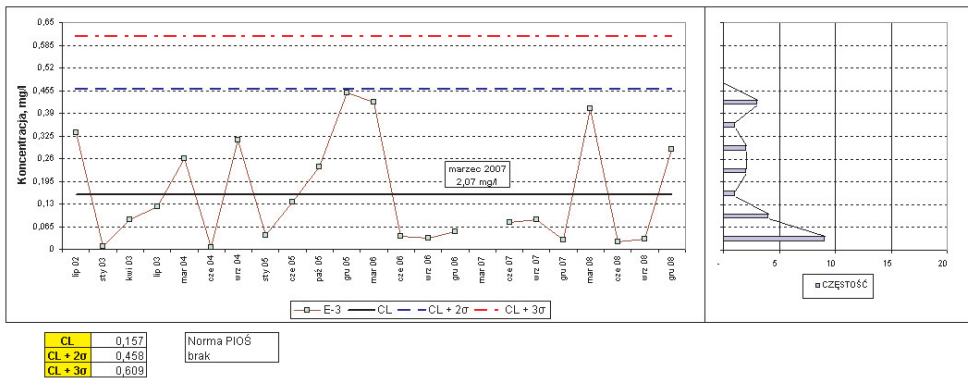
trzną, umieszczono również pomocniczą linię kontrolną określającą poziom wartości równej  $2\sigma$  (prawdopodobieństwo  $P = 0,95$ ), stanowiącą górną granicę ostrzegawczą [4, 9].

Do prezentacji na kartach kontrolnych wybrano wyniki badań wody z najbardziej reprezentatywnego otworu monitoringowego E3, ze względu na jego lokalizację w najbardziej zagrożonym zanieczyszczeniem węglowodorami rejonie stacji paliw. Karty kontrolne dotyczące zawartości węglodorów aromatycznych przedstawiono na rysunku 2, a węglodorów alifatycznych na rysunku 3. Na podstawie testu Q-Dixona [7,9] stwierdzono, że wyniki badań z marca 2007 r. są obciążone błędem grubym, dlatego nie uwzględniono ich przy obliczaniu średniej. Dwa punkty pomiarowe oznaczone na rysunku 2 znakiem „+” leżą w przedziale pomiędzy  $CL+2\sigma$  a  $CL+3\sigma$ , należy więc traktować je jako sygnały alarmowe.

Obok kart kontrolnych przedstawiono częstości występowania koncentracji, wykorzystując do tego celu jako odniesienie, odpowiednio osie rzędnych karty kontrolnej.



Rys. 2. Karta kontrolna wyników badań sumy węglodorów aromatycznych



Rys. 3. Karta kontrolna wyników badań zawartości węglodorów alifatycznych

W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy statystycznej, na której oparto konstrukcję kart kontrolnych oraz wnioskowanie. Dotyczy ona wyników z 22 kwartalnych serii pomiarowych.

**Tabela 1**  
Wyniki analizy statystycznej danych pomiarowych

Parametr/Wskaźnik statystyczny	Suma węglowodorów	Węglowodory alifatyczne	Węglowodory aromatyczne
Ilość pomiarów	22	22	22
Średnia arytmetyczna	0,181	0,157	0,025
Mediana	0,087	0,085	0,008
Rozstęp	0,572	0,443	0,126
Współczynnik zmienności V (Względne odchylenie standardowe)	101,27%	95,86%	151,56%
Klasa zmienności (rozrzut)	bardzo duża	duża	skrajnie duża

### 5.3. Klasy jakości wody

Na podstawie wyników badań laboratoryjnych zawartości węglowodorów ropopochodnych można wyznaczyć również klasy jakości wody, w odniesieniu do zawartości substancji ropopochodnych, zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz.U. z 2008r, Nr 143, poz. 896). Przepisy tego rozporządzenia stanowią, że klasy jakości wód podziemnych I–III oznaczają dobry stan chemiczny, a klasy jakości IV–V oznaczają słaby stan chemiczny. Wyniki przeprowadzonej klasyfikacji przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2**  
Charakterystyka jakości wód ze względu na zawartość substancji ropopochodnych w mg/l

Lata	Średnia arytm. z pomiarów rocznych	Klasa jakości wód podziemnych	Stan chemiczny wody
2008	0,234	III	dobry
2007	0,067*	II	dobry
2006	0,157	III	dobry
2005	0,249	III	dobry
2004	0,212	III	dobry
2003	0,080	II	dobry

\* – średnia arytmetyczna po odrzuceniu wyniku pomiaru z I kwartału (błąd grubý)

Ocenę stanu chemicznego wód podziemnych przeprowadzono dla wód podziemnych w odniesieniu do otworu E3, ustalając klasę ich jakości przez porównanie wartości sumy węglowodorów z wartościami granicznymi określonymi w załączniku do rozporządzenia

Ministra Środowiska. Ponieważ analiza dotyczy większej liczby badań monitoringowych w ciągu pięciu lat, dlatego zgodnie z przepisami rozporządzenia do porównań przyjęto wartość średniej arytmetycznej stężeń uzyskanych z rocznych wyników badań monitoringowych w punkcie monitoringowym E3.

## 6. WNIOSKI

- 1) Wyniki badań monitoringowych jakości wody gruntowej na terenie stacji paliw zlokalizowanej na działkach nr 33/3 i 33/6, obr. 20 wskazują, że występują okresowe zmiany zawartości węglowodorów w monitorowanej wodzie.
- 2) W badaniach monitoringowych obserwowany jest cykliczny wzrost zawartości węglowodorów w próbkach wody gruntowej po okresie zimowym.
- 3) Przedmiotowa stacja paliw zlokalizowana jest na terenie ochrony ujęcia wód podziemnych, dlatego migracja zanieczyszczonych wód z sączeń stanowi zagrożenie użytkowego poziomu wodonośnego.
- 4) Można postawić hipotezę, że wzrost koncentracji węglowodorów w próbkach wody po okresie zimowym, wynika z kumulacji węglowodorów ropopochodnych w śniegu na terenie stacji paliw, a pochodzące z niego roztopy infiltrują i powodują istotne zanieczyszczenie monitorowanej wody w rejonie otworu E3.
- 5) Wyniki badań monitoringowych wskazują na konieczność składowania śniegu na terenie stacji wyłącznie na specjalnym składowisku, które powinno charakteryzować się szczelnym podłożem oraz bezpośrednim odwodnieniem do kanalizacji opadowej, połączonej z separatorem produktów naftowych.

## LITERATURA

- [1] Ejkelkamp-Agriseach Equipment. Gisbeek, Netherlands – katalog produktów 2002
- [2] Kaźmierski B., Sadurski A.: *Monitoring osłony ujęć wód podziemnych. Metody badań*. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny 1999
- [3] Macioszczyk A.: *Monitoring jakości wód podziemnych w strefach ochronnych ujęć*. Problemy wykorzystania wód podziemnych w gospodarce komunalnej, t. 11, Częstochowa, 1995
- [4] Nielsen D.M.: *Practical handbook of ground-water monitoring*. Chelsa, Lewis Publ. 1991
- [5] Nowak T.: *Dokumentacja geologiczno-inżynierska dla koncepcji budowy metra w Krakowie OW-4*. Arch. Geol. Urzędu Marszałkowskiego. Kraków, 1999 (niepubl.)
- [6] PN-ISO 8258+AC1: *Karty kontrolne Shewharta*. Warszawa, PKN 1996
- [7] Rorabacher D.B.: *Statistical Treatment for Rejection of Deviant Values: Critical Values of Dixon's „Q” Parameter and Related Subrange Ratios at the 95% Confidence Level*. Anal. Chem. 63, 1991
- [8] Solecki T.: *Dokumentacja geologiczna określająca warunki hydrogeologiczne w związku z projektowaniem inwestycji mogącej zanieczyścić wody podziemne na działkach nr 33/3 i 33/6, obr. 20*. Kraków, Arch. Geol. Urzędu Marszałkowskiego 2002 (niepubl.)

- [9] Szczepańska J., Kmiecik E.: *Statystyczna kontrola jakości danych w monitoringu wód podziemnych*. Kraków, UWND AGH 1998
- [10] Szklarczyk T.: *Projekt stref ochronnych czwartorzędowego ujęcia wód podziemnych w Krakowie, Pas „A”*. Kraków, Arch. Geol. Urzędu Marszałkowskiego 1997 (niepubl.)
- [11] *Wskazówki metodyczne do oceny stopnia zanieczyszczenia gruntów i wód podziemnych produktami ropopochodnymi i innymi substancjami chemicznymi w procesach rekultywacji*. Warszawa, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska 1995