

Jan Macuda\*, Łukasz Macuda\*\*, Małgorzata Macuda\*\*\*, Renata Rogowska-Kwas\*

## Zanieczyszczenie środowiska gruntowego substancjami ropopochodnymi na terenach rafineryjnych\*\*\*\*

### 1. Wstęp

W przemyśle rafineryjnym, w różnych i bardzo rozbudowanych instalacjach technologicznych wytwarza się szeroką gamę produktów ropopochodnych. Powstają one w procesach destylacji, krakingu termicznego lub katalitycznego i hydrokrakingu, procesach ulepszania produktów (reforming katalityczny, polimeryzacja, izomeryzacja, alkilacja), oczyszczania poprzez rafinację chemiczną, adsorpcyjną, rozpuszczalnikową i hydrorafinację oraz komponowania produktów.

Awaria każdej z wymienionych instalacji powoduje niekontrolowany wyciek produktów ropopochodnych do środowiska co wiąże się głównie ze skażeniem gleb i gruntów. Substancje ropopochodne hamują w nich wymianę gazową i zmniejszają koncentrację tlenu w powietrzu glebowym. Substancje te mają również działanie toksyczne, mutagenne iancerogenne na wszystkie organizmy żywe [1, 3, 5]. Zanieczyszczone substancjami ropopochodnymi gleby i grunty na terenach rafineryjnych są również wtórnym źródłem skażenia wód podziemnych. W wyniku infiltracji w głąb wolnych produktów naftowych oraz ich wymywania z gleb i gruntów przez wody opadowe przedostają się one do wód podziemnych, powodując ich degradację. W sprzyjających warunkach hydrogeologicznych, odpływające z terenu rafinerii zanieczyszczone wody podziemne stanowią również zagrożenie dla zlokalizowanych w pobliżu ujęć wód podziemnych oraz wód powierzchniowych.

### 2. Warunki geologiczne i hydrogeologiczne

W budowie geologicznej rejonu badań biorą udział utwory należące do formacji geologicznych trzeciorzędu (oligocen) i czwartorzędu (neogen) [2]. Występujące

---

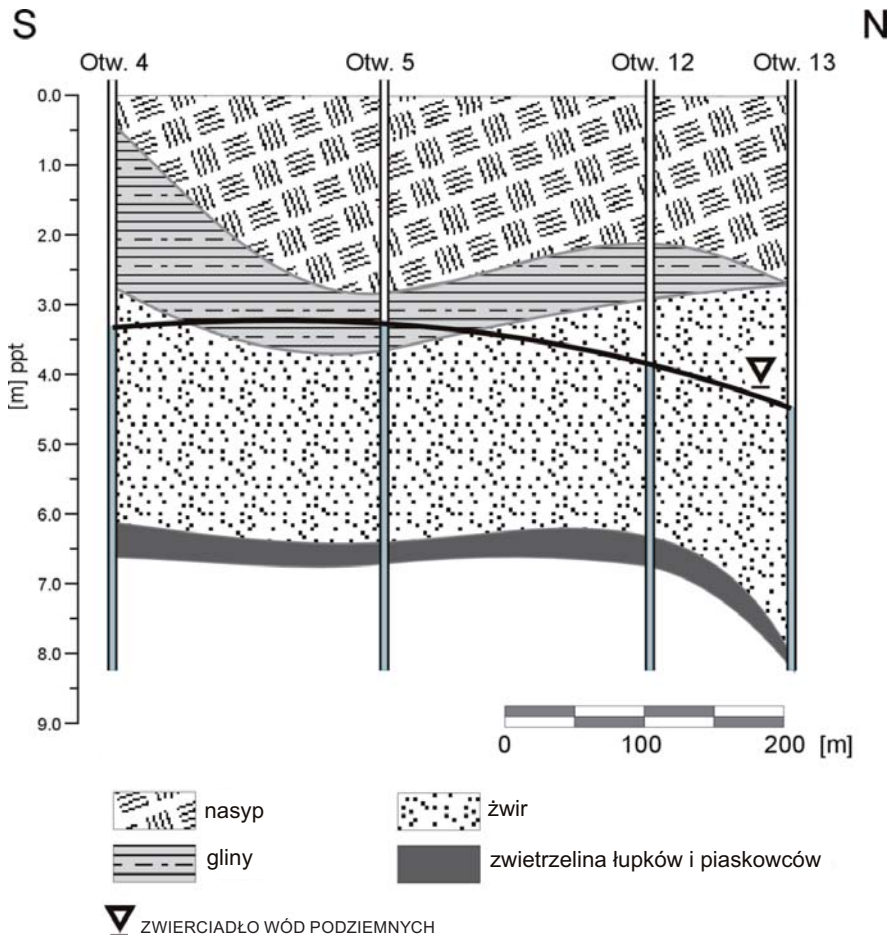
\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

\*\* Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Elektroniki, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, doktorant

\*\*\* Wydział Zarządzania, Akademia Ekonomiczna, Poznań

\*\*\*\* Artykuł powstał w ramach badań własnych WWNiG AGH

w podłożu, na głębokości od 7,0 do 9,0 m, trzeciorzędowe piaskowce z wkładkami łożupków uległy silnemu zwietrzeniu, dając w stropie strefę rumoszu zwietrzelinowego. Miąższość zwietrzliny zmienia się od około 1,0 do 3,0 m. Na podłożu trzeciorzędowym zalegają wczesnoholocenijskie osady akumulacji rzecznej. Miąższość tych utworów w rejonie badań waha się od około 4,0 do 7,0 m. W spągu tych utworów występują mocno zaglinione żwiry, żwiry z otoczkami, przechodzące w stropie w zaglinione piaski średnio i drobnoziarniste. Utwory te w partii stropowej przykryte są ciekłą warstwą glin lub pyłów (rys. 1). W rejonie badań praktycznie cały teren został nadsypany sztucznie materiałem budowlanym o miąższości od około 0,2 do 1,5 m.



Rys. 1. Przekrój geologiczny przez otwory nr 4, 5, 12 i 13

### 3. Materiał i metody badań

Dla szczegółowej oceny stanu środowiska gruntowego na terenie rafinerii wykonano piętnaście otworów badawczych. W trakcie ich wiercenia pobierano próbki gruntów do badań na zawartość węglowodorów. Próbki pobrano z dwóch przedziałów głębokości: od 0,5 do 1,0 m i od 2,0 do 4,0 m p.p.t.

Próbki gruntów po wysuszeniu, oddzieleniu szkieletu, przetarciu w młynie agatowym i spaleniu materii organicznej w temperaturze 450°C trawiono na gorąco w mieszaninie kwasu azotowego i nadchlorowego (3:2). Następnie po odparowaniu próbkę rozpuszczono w 1% roztworze HCl. Zawartość węglowodorów w badanych gruntach oznaczono metodą chromatografii cieczowej (HPLC – *High-Pressure Liquid Chromatography*). Wyniki badań laboratoryjnych zawartości sumy węglowodorów w próbkach gruntu przedstawiono w tabeli 1. Z ich analizy wynika, że węglowodory alifatyczne i aromatyczne zostały stwierdzone we wszystkich próbkach gruntu pobranych zarówno z przedziału głębokości od 0,5 do 1,0 m, jak i od 2,0 do 4,0 m. Koncentracje badanych węglowodorów w większości przypadków przekraczały dopuszczalne stężenia zawarte w rozporządzeniu Ministra Środowiska dla obszarów grupy C [4].

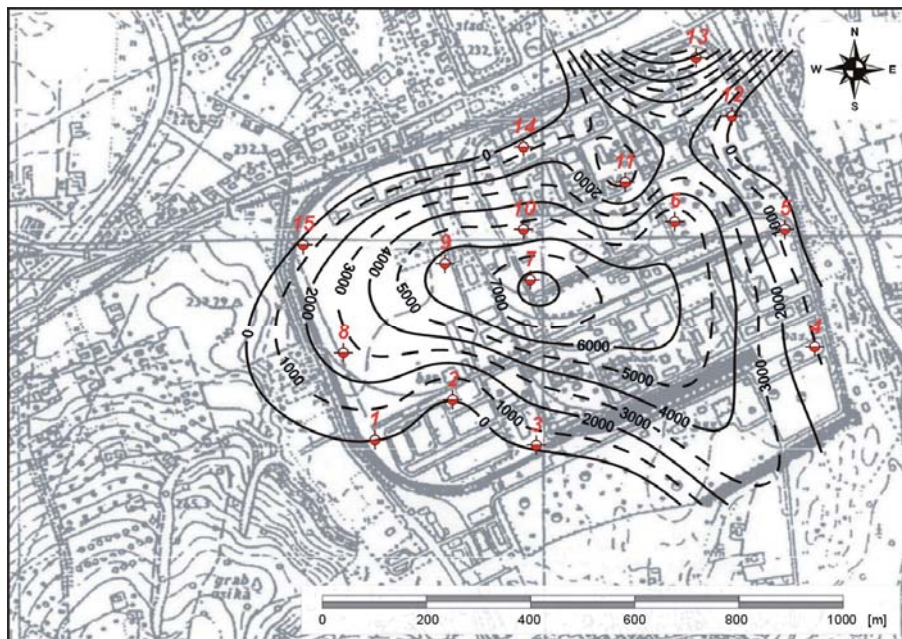
**Tabela 1.** Zestawienie wyników badań próbek gruntu na zawartość węglowodorów

Miejsce poboru próbek z otworu badawczego nr	Rzędna terenu m n.p.m.	Zawartość węglowodorów w gruncie (mg/kg s.m.)					
		0,5÷1,0 m p.p.t.			2,0÷4,0 m p.p.t.		
		suma	alifatyczne	aromatyczne	suma	alifatyczne	aromatyczne
1	234,42	23	19	4	36	30	6
2	234,52	40	32	8	57	44	13
3	234,22	268	191	77	198	164	34
4	233,62	1040	811	229	745	559	186
5	233,35	642	564	78	523	387	136
6	233,56	5510	4022	1488	3679	3385	294
7	233,42	8200	7462	738	6841	5473	1368
8	233,01	2620	1991	629	1863	1584	279
9	232,72	6350	4953	1397	3942	3508	434
10	233,82	5350	4922	428	4028	3705	323
11	233,99	885	805	80	591	556	35
12	233,12	160	109	51	187	168	19
13	233,02	7740	5108	2632	4817	4432	385
14	233,22	588	482	106	418	359	59
15	232,36	350	273	77	262	207	55
Wymagane standardy (grupa C)		–	500	200	–	50	10

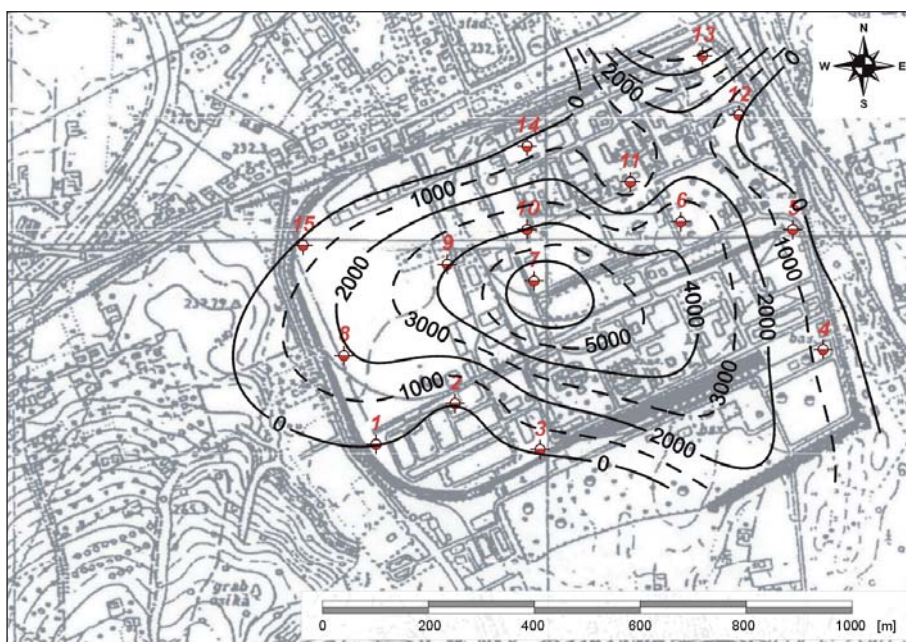
#### 4. Ocena koncentracji węglowodorów w gruncie

Dla przedstawienia wpływu instalacji rafineryjnych na jakość gruntów w ich najbliższym sąsiedztwie wykonano mapy koncentracji sumy węglowodorów w gruncie dla przedziałów głębokości od 0,5 do 1,0 m p.p.t. oraz 2,0 do 4,0 m p.p.t. (rys. 2 i 3). Mapy te zostały wykonane na podstawie danych zawartych w tabeli 1. Na podstawie analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że w ocenianym obszarze występują miejsca o bardzo różnym stopniu skażenia gruntów substancjami węglowodorowymi. Dla interwału głębokościowego od 0,5 do 1,0 m p.p.t. zawartość węglowodorów alifatycznych wahała się w przedziale od 19 do 7462 mg/kg s.m., a węglowodorów aromatycznych od 4 do 2632 mg/kg s.m., natomiast dla interwału głębokościowego 2,0÷4,0 m p.p.t. zmieniała się odpowiednio od 30 do 5473 mg/kg s.m. i od 6 do 1368 mg/kg s.m.

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [4] dopuszczalna zawartość węglowodorów alifatycznych w gruncie dla obszaru typu C wynosi dla przedziału głębokościowego 0÷2 m – 500 mg/kg s.m., a dla interwału 2÷15 m 50 mg/kg s.m.



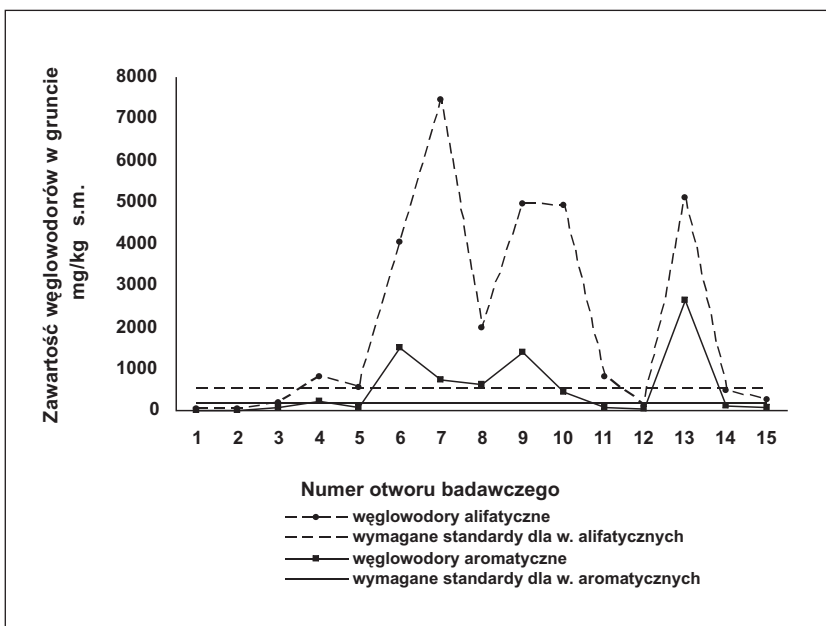
Rys. 2. Rozkład koncentracji sumy węglowodorów w gruncie w interwale od 0 do 1,0 m p.p.t.



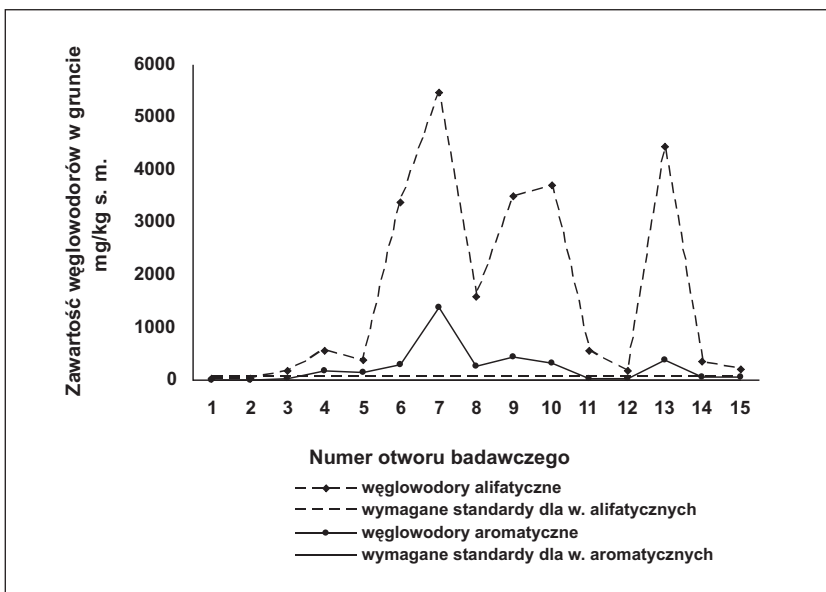
Rys. 3. Rozkład koncentracji sumy węglowodorów w gruncie w interwale od 2,0 do 4,0 m p.p.t.

Dla węglowodorów aromatycznych dopuszczalne wielkości są nieco niższe i dla przedziału głębokościowego 0÷2 m wynoszą 200 mg/kg s.m., a dla interwału 2÷15 m 10 mg/kg s.m. Przekroczenia wymaganych standardów w zakresie węglowodorów alifatycznych i aromatycznych dla gruntów przedstawiono na rysunkach 4 i 5.

Porównując otrzymane zawartości węglowodorów alifatycznych i aromatycznych ze standardami zawartymi w wyżej wymienionym rozporządzeniu Ministra Środowiska [4], można stwierdzić, że grunty zarówno w przedziale głębokości 0,5÷1 jak i 2÷4 m p.p.t. są zanieczyszczone ponad ustalone standardy dla obszaru typu C, co kwalifikuje je do remediacji. Taki zabieg można wykonać przy wykorzystaniu kilku metod, jednak uwzględniając podziemne uzbrojenie techniczne rafinerii, najkorzystniejszą wydaje się metoda biologiczna. W tym celu należy wyizolować ze środowiska gruntowego mikroorganizmy aktywne w stosunku do węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, a następnie po ich namnożeniu w bioreaktorze wprowadzić do gruntu metodą ciśnieniową. Zabieg remediacji powinien być przeprowadzony zgodnie z wcześniej wykonanym projektem technicznym i oceną efektywności zastosowanej metody.



Rys. 4. Wykres zmian koncentracji węglowodorów w próbkach gruntu pobranych z głębokości od 0,5 do 1,0 m p.p.t.



Rys. 5. Wykres zmian koncentracji węglowodorów w próbkach gruntu pobranych z głębokości od 2,0 do 4,0 m p.p.t.

## 5. Wnioski

- 1) Do oceny jakości gruntów na terenie rafinerii należy wykorzystać obowiązujące standardy określone w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.
- 2) Zawartość węglowodorów alifatycznych w badanych próbkach gruntów dla interwału głębokościowego 0,5÷1,0 zawiera się w przedziale od 19 do 7462 mg/kg s.m., a dla głębokości 2,0÷4,0 m p.p.t od 30 do 5473 mg/kg s.m. Dla węglowodorów aromatycznych wynosi odpowiednio od 4 do 2632 i od 6 do 1368 mg/kg s.m.
- 3) Z analizy rozkładu przestrzennego zawartości sumy węglowodorów w badanych próbkach gruntu wynika, że zanieczyszczenie pochodzi z terenu rafinerii.
- 4) Badany teren powinien być poddany zabiegom remediacyjnym w celu uzyskania wymaganego standardami jakości środowiska gruntowego.
- 5) Przy doborze metody remediacji należy uwzględnić rodzaj i wielkość podziemnego uzbrojenia terenu rafinerii.

## Literatura

- [1] Kołwzan B., Macuda J., Śliwka E., Surygała J.: *Ocena biodegradowalności zanieczyszczeń naftowych w odpadach wiertniczych*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 19/2, 2002.
- [2] Macuda J.: *Dokumentacja prac geologicznych wykonanych dla określenia warunków hydrogeologicznych i geologiczno-inżynierskich oraz poziomu zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego w związku z projektowaniem obiektów terminalu paliw*. Geofix, Kraków 2001.
- [3] Macuda J., Solecki T.: *Zanieczyszczenie wód podziemnych substancjami węglowodorowymi w rejonie rafinerii ropy naftowej*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 23/1, 2006.
- [4] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi*. Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359.
- [5] Solecki T., Macuda J.: *Metody wykrywania i identyfikacji substancji ropopochodnych w środowisku gruntowo-wodnym*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 21/2, 2004.