

Beata KŁOJZY-KARCZMARCZYK*, Janusz MAZUREK**, Anetta KUCHARSKA**

Rtęć i związki BTX w środowisku gruntowo-wodnym zagrożonym zanieczyszczeniem substancjami ropopochodnymi

STRESZCZENIE. Występowanie rtęci w ropie naftowej i produktach jej przemiany zostało udokumentowane na podstawie wielu badań różnych autorów. Fakt istnienia podwyższonych ilości rtęci w niektórych rodzajach paliw samochodowych i innych produktach pochodnych ropy naftowej, pozwala na szacowanie możliwej zależności współwystępowania rtęci oraz substancji ropopochodnych w środowisku gruntowo-wodnym. Do badań całkowitej zawartości rtęci oraz zawartości BTX w gruntach wytypowano istniejący odcinek autostrady A4: lotnisko Balice-Swoszowice (odcinek autostrady i drogi szybkiego ruchu, intensywnie eksploatowany od kilkunastu lat). Z przeprowadzonych badań wynika, że w próbkach badanych gruntów obecne są zanieczyszczenia związkami BTX oraz stwierdza się podwyższone w stosunku do lokalnego tła geochemicznego, ilości związków rtęci. Wyniki te potwierdzają przypuszczenia, że rtęć jest obecna w większości produktów z przerobu ropy naftowej i tym samym można oczekiwać, że jej podwyższone stężenie w gruncie związane jest z zanieczyszczeniem tego gruntu związkami BTX. Nie obserwuje się jednak korelacji pomiędzy poziomem zanieczyszczenia. W próbkach powierzchniowych stwierdza się nieco wyższe zawartości rtęci i niższe zawartości BTX w porównaniu z próbkami pobranymi niżej w profilu gruntowym. Wiąże się to z lotnością związków BTX oraz możliwością kumulacji związków rtęci w przypowierzchniowych warstwach gruntu.

SŁOWA KLUCZOWE: rtęć, BTX, paliwa samochodowe, zanieczyszczenie środowiska

* Dr inż., ** Mgr inż. — Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Pracownia Badań Środowiskowych i Gospodarki Odpadami, Kraków; e-mail: beatakk@min-pan.krakow.pl

Recenzent: dr inż. Elżbieta PIETRZYK-SOKULSKA

Wprowadzenie

Zanieczyszczenie gleb, wód powierzchniowych i podziemnych rtęcią oraz substancjami ropopochodnymi, jest wynikiem oddziaływania różnorodnych czynników antropogenicznych na środowisko takich jak: urbanizacja, uprzemysłowienie, rolnictwo. Wśród ognisk zanieczyszczeń rtęcią wywołanych działalnością przemysłową, decydujące znaczenie odgrywają procesy spalania ropy naftowej i węgla. Całkowita antropogeniczna emisja rtęci na świecie wynosi ponad 3000 Mg/rok. Aż połowa tej wartości związana jest ze spalaniem węgla, a około 30% ze spalaniem odpadów komunalnych. Także spalanie gazu ziemnego dostarcza pewnych ilości rtęci do środowiska. Zawartość rtęci w węglu może wynosić nawet do 9 mg/kg, natomiast w pyłe kominowym aż 18 mg/kg. Najwięcej rtęci znajduje się w ropie naftowej, niejednokrotnie ponad 2 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias 1993).

Wyraźną grupę zanieczyszczeń stanowią ponadto ścieki i odpady przemysłowe m.in. z zakładów farmaceutycznych, petrochemicznych, drzewnych, motoryzacyjnych. Również rolnicze wykorzystanie środków ochrony roślin opartych na rtęci oraz stosowanie komunalnych osadów ściekowych do nawożenia pól powoduje bezpośrednie zanieczyszczenie gleby rtęcią.

Występowanie rtęci w ropie naftowej i produktach jej przemiany zostało udokumentowane w wielu badaniach różnych autorów (m.in. Wilhelm, Bigham 2001; Czajka, Kłojzy-Karczmarczyk, Mazurek 2003; Kabata-Pendias, Pendias 1993). Występowanie podwyższonych ilości rtęci w niektórych rodzajach paliw samochodowych i innych produktach pochodnych ropy naftowej, pozwala na szacowanie możliwej zależności współwystępowania rtęci oraz substancji ropopochodnych w środowisku gruntowo-wodnym.

Metodyka badań rtęci i substancji ropopochodnych w próbkach środowiskowych

Znaczna zmienność form występowania rtęci w przyrodzie oraz szeroki zakres wahań jej stężeń w różnych elementach środowiska przyrodniczego, powodują, że konieczne jest wypracowanie odpowiednich procedur postępowania analitycznego w procesie jakościowego i ilościowego jej oznaczania. Spotykane w przyrodzie stężenia tego pierwiastka, wynoszą często od kilku do kilkudziesięciu ng/kg masy próbki. Stwarza to poważne trudności związane z granicą oznaczalności. Związki rtęci w badanych próbkach często charakteryzują się wysoką lotnością przy podgrzewaniu, co utrudnia prawidłowe przeprowadzenie analizy. Z powyższych powodów wynikają ograniczenia w stosowalności wielu metod analitycznych oznaczania zawartości rtęci w próbkach środowiskowych, charakte-

ryzujących się dużą różnorodnością typów matrycy jak i znaczną zmiennością zawartości rtęci. W praktyce najlepszą metodą oznaczania śladowych ilości rtęci jest modyfikacja metody absorpcyjnej spektroskopii atomowej AAS wykorzystująca wyspecjalizowany układ kuwet pomiarowych i detektorów przeznaczony jedynie do oznaczania rtęci, ze zintegrowanym układem wstępnej, praktycznie nie powodującej strat, mineralizacji próbki (Mazurek 2001).

Do przeprowadzenia badań zawartości rtęci w próbkach środowiskowych, wykorzystano dedykowany spektrometr absorpcji atomowej Altec AMA 254. Ostateczne wyniki analizy podano, jako średnią arytmetyczną, z co najmniej dwóch równoległe prowadzonych pomiarów. Wykorzystana do badań modyfikacja klasycznej metody (AAS) umożliwia pomiar progowych (rzędu ppb) ilości rtęci w próbkach różnego pochodzenia. Zastosowany do pomiarów analizator rtęci AMA 254 jest jednowiązkowym spektrometrem absorpcji atomowej z szeregowym układem dwóch kuwet pomiarowych. Konstrukcja aparatu pozwala na osiągnięcie praktycznej granicy wykrywalności rtęci na poziomie 0,01 ng Hg w próbce. Stwierdzona odtwarzalność wyników oznaczeń wynosi <1,5%.

Całkowitą zawartość substancji ropopochodnych, jako wskaźnik często zalecany do oceny zanieczyszczeń węglowodorami w próbkach środowiskowych, oznacza się z zastosowaniem metody spektroskopii w podczerwieni IR. Wśród węglowodorów aromatycznych dużą grupę badań stanowią tzw. związki BTX, czyli benzen, toluen, m,p,o — ksylen, identyfikowane metodą chromatografii gazowej.

W pracy, wśród grupy substancji ropopochodnych, do analizy szczegółowej wybrano związki BTX. Do oznaczenia ich zawartości w próbkach wód i gruntów wykorzystano chromatograf gazowy SRI 8610 C z przystawką Purge&Trap oraz desorberem termicznym, kolumną kapilarną Rtx-1, detektorem FID i komputerowym programem obróbki danych analitycznych (Wójcik 2001).

Lokalizacja badań i sposób opróbowania

Materiałem inspirującym autorów do przeprowadzenia porównania występowania rtęci oraz substancji ropopochodnych w gruntach były wyniki analiz próbek gruntów pobranych w trakcie prac badawczych na temat zasięgu skażeń w miejscach potencjalnie zanieczyszczonych na terenie województwa małopolskiego. Badania te były częścią badań wskaźnikowych prowadzonych przez IGSMiE PAN w roku 2003 w ramach projektu ROPSIM (na zlecenie Województwa Małopolskiego).

Badania prowadzone w roku 2004 w ramach prezentowanej pracy dotyczą gruntów pobranych w rejonie autostrady A4 w okolicach Krakowa oraz wód pobranych na terenie Trzebini, w sąsiedztwie obiektów związanych z przemysłem petrochemicznym.

Do badań całkowitej zawartości rtęci oraz BTX w gruntach wytypowano odcinek autostrady A4: lotnisko Balice-Swoszowice (odcinek czynnej autostrady i drogi szybkiego ruchu, intensywnie eksploatowany od kilkunastu lat). Odcinek ten wraz z dwoma kolejnymi

był przedmiotem badań dotyczących zawartości rtęci prowadzonych i opublikowanych w roku 2003 (Czajka, Kłojzy-Karczmarczyk, Mazurek 2003): Swoszowice-węzeł Wieliczka (odcinek eksploatowany) oraz Wieliczka — w kierunku Niepołomic (miejsca planowanej budowy autostrady, nie będące w zasięgu oddziaływania tras samochodowych). Lokalizację punktów w terenie rejestrowano za pomocą systemu GPS.

W wytypowanych punktach pobierane były próbki gruntów bezpośrednio w pasie drogowym (nasyp), z dwóch stron jezdni. Materiał do badań pobierany był z dwóch poziomów:

- ✧ próba z powierzchni,
- ✧ próba z głębokości 0,4–0,6 m.

Próbki pobierano próbnikiem żłobkowym firmy Ejkelkamp i umieszczano w hermetycznych workach foliowych w celu uniknięcia strat badanych związków rtęci i substancji ropopochodnych.

Do badań całkowitej zawartości rtęci oraz BTX w wodach wytypowano wody powierzchniowe na terenie Trzebini, w rejonie potencjalnego oddziaływania obiektów związanych z przemysłem petrochemicznym. Badania te miały charakter wskaźnikowy. Pobrano próbki wody podziemnej ze studni kopanych oraz kilka próbek z cieków powierzchniowych:

- ✧ ciek powierzchniowy w okolicy ul. Prusa,
- ✧ potok Pstrużnik w centrum Trzebini,
- ✧ ciek powierzchniowy w bezpośrednim sąsiedztwie rafinerii.

Analiza wyników przeprowadzonych badań

Poddane analizie grunty zostały pobrane w pasie drogowym. Próbki gruntów pobrane na powierzchni oznaczono symbolami od P1 do P8, natomiast próbki pobrane w tych samych punktach ale na głębokości 0,4 do 0,6 m. p.p.t. oznaczono symbolami od P1a do P8a.

Na rysunku 1 oraz w tabeli 1 zestawiono wyniki analiz zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi oraz rtęcią gruntów pobranych w bezpośrednim otoczeniu autostrady A4. Jako substancje ropopochodne zestawiono w tym przypadku sumę BTX (benzenu, toluenu i ksylenu). We wszystkich punktach obserwowane są podwyższone zawartości rtęci. Poziom występowania rtęci w badanych gruntach waha się w granicach od 0,021 mg/kg suchej masy próbki do 0,040 mg/kg. W próbkach powierzchniowych stężenie rtęci utrzymuje się na średnim poziomie 0,03452 mg/kg suchej masy. W próbkach pobranych na głębokości 0,4–0,6 m. p.p.t. stężenie rtęci kształtuje się na niewiele niższym poziomie, średnio 0,03021 mg/kg suchej masy.

Uzyskane w trakcie badań w roku 2004 wyniki zawartości rtęci w gruntach, są potwierdzeniem badań przeprowadzonych w tych samych punktach w roku 2003 (Czajka, Kłojzy-Karczmarczyk, Mazurek 2003). W roku 2003, jedynie w niektórych punktach stwierdzono w nasypach nieco wyższe wartości, co może być związane z chwilowymi warunkami pogodowymi tzn z możliwością zróżnicowanej prędkości przemieszczania poszczególnych zanieczyszczeń w profilu w okresach mokrych i suchych.

TABELA 1. Zestawienie wyników analiz zanieczyszczenia związkami BTX oraz rtęcią gruntów pobranych w bezpośrednim otoczeniu autostrady A4 na odcinku lotnisko-Balice-Swoszowice
 TABLE 1. The statement of results of analyses of BTX compounds and mercury pollution of grounds in direct neighbourhood of A4 motorway on the segment of Balice airport-Swoszowice

Miejsce poboru -próbka	Benzen [mg/kg]	Toluen [mg/kg]	Ksylene ^{a)} [mg/kg]	Rtęć [mg/kg]	Rtęć [mg/kg] wg Czajka, Kłojzy-Karczmarczyk, Mazurek 2003
P1	~0	2,5	3,8	0,03244	
P1a	~0	~0	4,3	0,02282	0,01780 (g)
P2	~0	~0	~0	0,03302	
P2a	~0	3,2	3,7	0,03551	0,03542 (g), 0,06214 (n)
P3	~0	1,3	2	0,03385	
P3a	~0	0,5	2,5	0,02367	0,01724 (g), 0,03887 (n)
P4	~0	~0	~0	0,03509	
P4a	~0	~0	1,5	0,03887	0,03120 (g)
P5	~0	~0	0,4	0,03664	
P5a	~0	1,5	2,3	0,03972	0,03214 (g), 0,06305 (n)
P6	~0	~0	~0	0,03106	
P6a	~0	1,4	2,5	0,02123	0,02485 (g), 0,05670 (n)
P7	~0	1,2	3,5	0,03851	
P7a	~0	0,5	3,8	0,02982	0,02217 (g), 0,04568 (n)
P8	~0	0,9	2,1	0,03556	
P8a	~0	0,5	3,1	0,03002	

a) Suma izomerów.

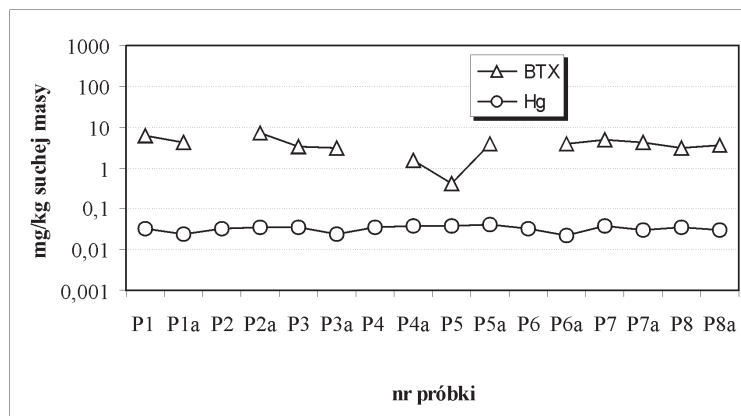
P1–P8 — próbki powierzchniowe (pobrane generalnie w pasie drogowym).

P1a–P8a — próbki pobrane z głębokości 0,4–0,6 m (pobrane generalnie w pasie drogowym).

(g) — próbki pobrane na głębokości 0,4–0,6 m. p.p.t. w odległości około 10 m od jezdni (grunt).

(n) — próbki pobrane na głębokości 0,4–0,6 m. p.p.t. bezpośrednio w pasie drogowym (nasyp).

Z przedstawionych wyników badań wynika, że w próbkach gruntów w bezpośrednim otoczeniu trasy samochodowej obecne są zanieczyszczenia związkami BTX oraz jednocześnie stwierdza się podwyższone w stosunku do lokalnego tła geochemicznego, ilości związków rtęci. Potwierdza to przypuszczenia, że rtęć jest obecna w większości produktów z przerobu ropy naftowej a tym samym można oczekiwać, że jej podwyższone stężenie w gruncie związane jest z zanieczyszczeniem substancjami ropopochodnymi. Sumaryczna zawartość związków BTX w badanych próbkach gruntów waha się w zakresie od 0,4 mg/kg, do 6,9 mg/kg suchej masy próbki. Nie stwierdzono obecności benzenu. Obserwowane



Rys. 1. Porównanie zanieczyszczenia gruntów związkami BTX (suma) oraz rtęcią w otoczeniu autostrady A4 na odcinku lotnisko Balice-Swoszowice (próbki powierzchniowe P1-P8; próbki pobrane na głębokości 0,4–0,6 m. p.p.t. P1a–P8a)

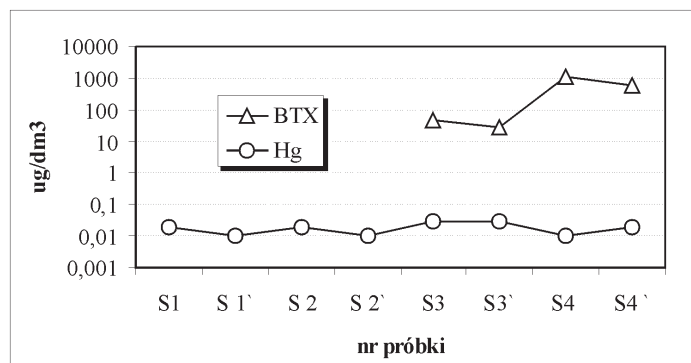
Fig. 1. Comparison of grounds' pollution by BTX compounds (sum) and mercury in the neighbourhood of A4 motorway on the segment of Balice airport-Swoszowice (surface samples P1-P8, samples received at the depth of 0.4–0.6 m below ground level P1a–P8a)

zanieczyszczenie związane jest z obecnością ksylenu oraz toluenu. W badanych gruntach możliwe jest również występowanie innych substancji ropopochodnych, co może stanowić przedmiot dalszych badań autorów pracy.

W próbkach powierzchniowych stwierdza się generalnie nieco wyższe zawartości rtęci i niższe zawartości BTX w porównaniu do prób pobranych niżej w profilu. Związane jest to z lotnością związków BTX oraz możliwością kumulacji związków rtęci w przypowierzchniowych warstwach gruntu, co ma wpływ na procesy związane z szybkością migracji zanieczyszczeń. Dostępne dane literaturowe dotyczące intensywności sorpcji poszczególnych związków (Macioszczyk, Dobrzyński 2002; Osmęda-Ernst, Witczak 1991; Witczak, Adamczyk 1994) są zmienne w zależności od przyjętej metodyki badawczej oraz charakteru ośrodka skalnego. Biorąc pod uwagę utwory piaszczysto-żwirowe można sądzić, że intensywność sorpcji substancji ropopochodnych (współczynnik opóźnienia R wynosi 1–10) jest zdecydowanie niższa niż intensywność sorpcji dla rtęci (współczynnik opóźnienia R wynosi około 100), co zdają się potwierdzać wyniki badań przeprowadzonych przez autorów pracy.

Przeprowadzone badania wskaźnikowe całkowitej zawartości rtęci oraz zawartości BTX dotyczą wód powierzchniowych na terenie Trzebini, w rejonie potencjalnego oddziaływania obiektów przemysłu petrochemicznego. Wyniki tych badań przedstawiono na rysunku 2. Jako substancje BTX przedstawiono sumę benzenu, toluenu i ksylenu. We wszystkich próbkach wód rtęć jest obserwowana, jednak w bardzo małych ilościach, mieszczących się w normach dla wód podziemnych. Poziom rtęci w próbkach wód oscyluje wokół wartości 0,00001–0,00003 mg/dm³.

Nie obserwuje się charakterystycznej zależności współwystępowania związków BTX oraz rtęci w wodach.



Rys. 2. Porównanie stężenia związków BTX oraz stężenia rtęci w próbkach wód (wody podziemne pobrane studni kopanej S1; wody powierzchniowe na obszarze Trzebinia S2-S4)

Fig. 2. Comparison of BTX compounds and mercury concentrations in water samples (underground waters from shaft well S1; surface waters on the area of Trzebinia S2-S4).

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przedstawionych wyników, można stwierdzić, że w gruntach, będących w zasięgu bezpośredniego oddziaływania paliw samochodowych, w związku z intensywną eksploatacją tras komunikacyjnych obecne są zanieczyszczenia związkami BTX oraz jednocześnie stwierdza się podwyższone w stosunku do lokalnego tła geochemicznego, ilości związków rtęci.

Uzyskane wyniki potwierdzają przypuszczenia, że rtęć jest obecna w większości produktów z przerobu ropy naftowej a tym samym można oczekiwać, że jej podwyższone stężenie w gruncie związane jest z emisją spalin i substancji ropopochodnych do środowiska, a tym samym z zanieczyszczeniem gruntu związkami BTX.

Związki rtęci oraz substancje ropopochodne współwystępują praktycznie zawsze na obszarze poddanym oddziaływaniu ruchu samochodowego. Nie obserwuje się jednak korelacji pomiędzy poziomem zanieczyszczenia. W próbkach powierzchniowych stwierdza się generalnie nieco wyższe zawartości rtęci i niższe zawartości BTX w porównaniu z próbkami pobranymi niżej w profilu gruntowym. Związane jest to z lotnością związków BTX oraz możliwością kumulacji związków rtęci w przypowierzchniowych warstwach gruntu, co prawdopodobnie wpływa na procesy związane z szybkością migracji zanieczyszczeń.

Na podstawie przeprowadzonych badań wskaźnikowych dotyczących próbek wód można sądzić, że nie obserwuje się charakterystycznej zależności współwystępowania związków BTX oraz rtęci w wodach.

Na podstawie przeprowadzonych badań można oczekiwać, że w obszarach poddanych potencjalnemu oddziaływaniu przemysłu związanego z wykorzystywaniem lub produkcją

i przetwarzaniem ropy naftowej oraz jej produktów (m.in. stacje paliw, rafinerie) obserwowane będzie współwystępowanie rtęci oraz substancji ropopochodnych. Obecność podwyższonych zawartości rtęci w środowisku daje podstawę do przypuszczenia, że grunt może być zanieczyszczony substancjami ropopochodnymi. Nie można jednak wnioskować o poziomie zanieczyszczenia.

Literatura

- CZAJKA K., KŁOZY-KARCZMARCZYK B., MAZUREK J., 2003 — Zanieczyszczenie środowiska gruntowo-wodnego związkami rtęci wokół czynnego oraz budowanego odcinka autostrady w okolicach Krakowa. *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, tom XI, cz. 2. Gdańsk-Jastrzębia Góra, s. 337–340.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1993 — *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2002 — *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa.
- MAZUREK J., 2001 — Występowanie rtęci w środowisku przyrodniczym oraz sposoby jej oznaczania. *Czasopismo Techniczne*, nr 72-77, rok 121. Kraków, s. 53-58.
- OSMĘDA-ERNST E., Witczak S., 1991 — Parametry migracji wybranych zanieczyszczeń w wodach podziemnych. W: *Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań*. Publ. CPBP 04.10. z. 56, SGGW-AR, Warszawa.
- Projekt ROPSIM — „Przeprowadzenie analizy ryzyka zanieczyszczenia środowiska w województwie małopolskim ze szczególnym uwzględnieniem miejsc skażonych w przeszłości oraz określenie priorytetów poprawy bezpieczeństwa ekologicznego”. *Archiwum Urzędu Marszałkowskiego Województwa Małopolskiego*, Kraków 2003, (niepubl.).
- WILHELM S.M., BIGHAM G.N., 2001 — Concentration of Total Mercury in Crude Oil Refined in the United States. Paper Presented at the 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Minamata, Japan, Oct. 15–19.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A.F., 1995 — *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*, tom II. Biblioteka Monitoringu Środowiska PIOŚ, Warszawa.
- WÓJCIK A., 2001 — Możliwości chromatografii gazowej z wykorzystaniem techniki Purge and Trap w analizach wód i monitoringu środowiska. *Czasopismo Techniczne*, nr 72–77, rok 121. Kraków, s. 63-66.

Beata KŁOJZY-KARCZMARCZYK, Janusz MAZUREK, Anetta KUCHARSKA

Mercury and BTX compounds in ground — water environment threaten with products of petroleum

Abstract

An occurrence of mercury and products of its conversion was documented on the basis of many studies of various authors. The fact of existence of increased amounts of mercury in certain kinds of car fuels and other decay products of petroleum allows to estimate the possible dependence of co-occurrence of these substances in ground — water environment. The segment of existing A4 motorway (Balice airport-Swoszowice (the segment of opened motorway and expressway, which is intensively exploited since several years) was determined for studies on complete contents of mercury and BTX in grounds.

Performed tests show that impurities caused by BTX compounds appear in the ground samples as well as the increased amounts of mercury compounds in relation to the local geochemical background. These results confirm the suppositions that mercury is present in majority of products from petroleum processing and its increased concentration in ground is connected with pollution of such ground with BTX compounds. However, the correlation between the pollution level is not observed.

In surface samples show generally somewhat higher mercury contents and lower BTX contents in comparison with samples received lower in profile. Such scheme is related to the fugacity of BTX compounds and the possibility of accumulation of mercury compounds in the superficial layers of grounds.

KEY WORDS: mercury, BTX, car-fuels, environmental pollution