

ZANIECZYSZCZENIE SUBSTANCJAMI WĘGLOWODOROWYMI WÓD MINERALNYCH I GLEB W IWONICZU-ZDROJU

THE HYDROCARBON IMPURITY OF MINERAL WATERS AND SOILS IN IWONICZ-ZDRÓJ

Ewa J. LIPIŃSKA

Wojewódzki Inspektor Ochrony Środowiska w Rzeszowie

Streszczenie: Gmina Iwonicz-Zdrój jest gminą uzdrowiskową. Cechą charakterystyczną dla gminy jest współwystępowanie źródeł wód mineralnych ze źródłami substancji węglowodorowych. Naturalna emisja substancji węglowodorowych stwarza ryzyko ciągłego lub pulsacyjnego przedostawania się ich do środowiska gruntowo-wodnego. Strefa A ochrony uzdrowiskowej ma spełniać szczególne wymagania ochrony środowiska. W strefie tej pobrano próbki gleby i wody podziemnej do badań laboratoryjnych. Oznaczono substancje przekraczające standardy jakości środowiska.

Słowa kluczowe: gleba, woda, źródła wód mineralnych, analiza fizyko-chemiczna.

1. Wstęp

Miejsca naturalnej emisji substancji węglowodorowych to potencjalne źródła zanieczyszczeń [4, 5]. Substancje węglowodorowe są trudne do usunięcia. To powoduje, że są trwałe w środowisku hydrogeologicznym. Zanieczyszczenie to degraduje stan naturalny podłoża gruntowego. Grunt staje się ośrodkiem toksycznym.

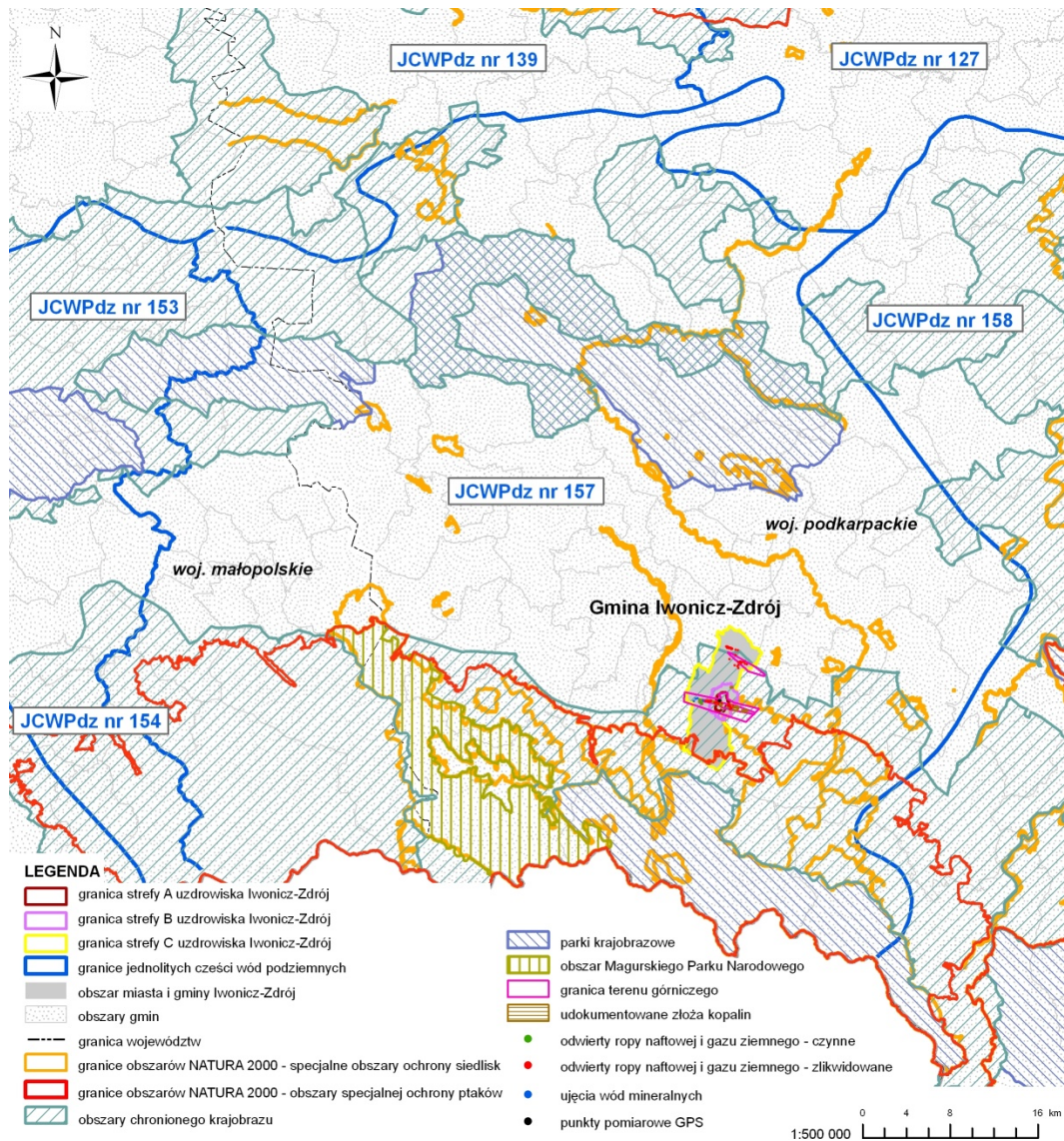
Gmina o statusie uzdrowiska musi spełnić szczególne wymagania prawne w zakresie ochrony środowiska w strefach ochrony uzdrowiskowej [13].

Strefa A ochrony uzdrowiskowej w Iwoniczu-Zdroju jest obszarem o powierzchni 155 ha. Zlokalizowane są tam urządzenia i obiekty lecznictwa uzdrowiskowego oraz inne obiekty, które służą lecznictwu uzdrowiskowemu, obsłudze pacjenta i turysty. Tereny zielone stanowią 89 % powierzchni strefy A.

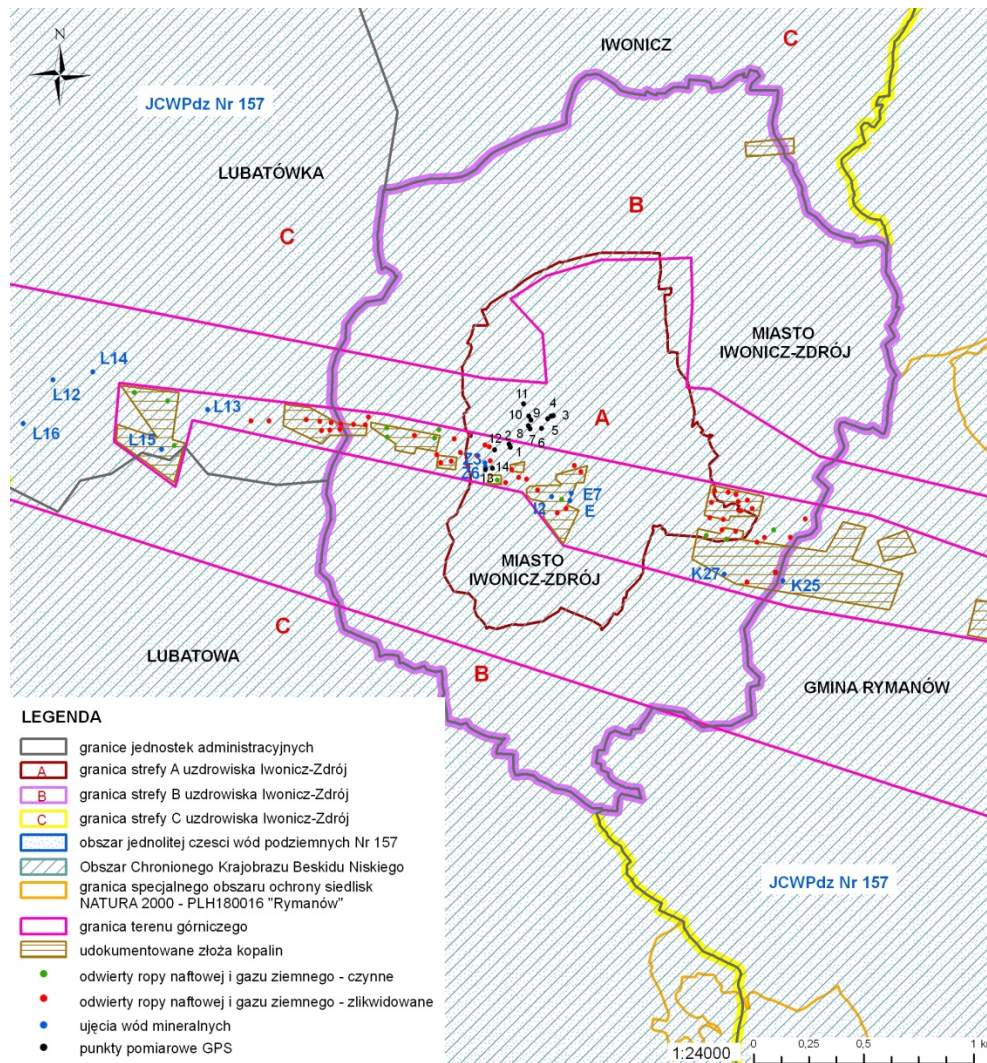
W referacie podano część wyników analiz fizyko-chemicznych gleby i wody podziemnej wykonanych w akredytowanym laboratorium a pobranych w strefie A ochrony uzdrowiskowej Iwonicza-Zdroju.

2. Metodyka badań w strefie a ochrony uzdrowiskowej

Ogólny obszar badań wyznacza siatka 14 punktów pomiarowych, których współrzędne sytuacyjno-wysokościowe oznaczono techniką GPS, rys. 1 i rys. 2. Określa ona obszar prowadzonych w terenie badań, w strefie A ochrony uzdrowiskowej gminy Iwonicz-Zdrój. Próbki środowiskowe pobrano (wg [9, 10]) w punktach 1, 2, 3 siatki.



Rys. 1. Położenie gminy Iwonicz-Zdrój na tle jednolitej części wód podziemnych Nr 157 i przyrodniczych obszarów chronionych (autorzy: Lipińska E. J., Rybak T. na podst. [1, 2, 3, 6, 7, 12, 14, 15]).



Rys. 2. Lokalizacja 14 punktów badań. Strefy A, B i C ochrony uzdrowiskowej gminy Iwonicz-Zdrój. Tło: jednolita część wód podziemnych Nr 157 i przyrodnicze obszary chronione. Udokumentowane naturalne surowce lecznicze: E-Emma, E7- Elin 7, I II-Iwonicz II, K27-Klimkówka 27, L12-Lubatówka 12, L14-Lubatówka 14, Z6-Zofia 6 (autorzy: Lipińska E. J., Rybak T. na podst. [1, 2, 3, 6, 7, 12, 14, 15]).

2.1. Stanowisko badań nr 1 – ocena fizyko-chemiczna

Wyniki badań laboratoryjnych próbek gleby, pobranych przy kopance (rys. 3 i rys. 4) nie wskazały obecności substancji węglowodorowych wyrażonych wskaźnikami sumy benzyn i sumy olejów mineralnych, tabeli 1. W zakresie monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wszystkie próbki spełniały wymagania jakości dla terenów typu A podlegających ochronie. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w kilku przypadkach pojawiają się w mierzalnych ilościach, ale jedynie w jednym przypadku i to jedynie stężenie fenantrenu przekraczało wartości standardowe dla gruntów typu A. Uznano, że należy przeprowadzić dodatkowy pobór próbek z tego miejsca, aby potwierdzić istotność tego przekroczenia.

W kolejnej próbce gleby (tabela 3, kod próbki 247.2/1) stwierdzono bardzo duże stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, za wyjątkiem antracenu, benzo(g,h,i)perylenu i benzo(a)fluoranten. Wyniki badań próbek z mniejszych głębokości nie wykazały podwyższonych poziomów tych substancji. Uznano, że bardzo duże stężenia WWA mogą być naturalnym efektem występowania rodzimych ciężkich substancji naftowych niemigrujących do płytszych warstw gruntu. W związku z postawionymi tezami oraz dużą

głębokością występowania podwyższonych zawartości należałoby zweryfikować czy rzeczywiście występują przekroczenia wartości referencyjnych charakterystycznych dla danego terenu i badanej głębokości. Skład rodzajowy WWA mógłby być istotnym parametrem porównawczym.

Stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej zawartości niklu we wszystkich próbkach oraz przekroczenie stężeń baru, chromu i miedzi w kilku przypadkach. Nie zauważono wyraźnych trendów stężeń, wyjaśniających ich źródło. Z tego powodu uznano, że wskazane byłoby również podjąć dodatkowe badania w zakresie zawartości tych metali w badanym rejonie, w szczególności w rejonach mogących być traktowane jako naturalne geochemiczne tło gruntowe.



Rys. 3. Stanowisko badań Nr 3. Kopanka nakryta płytą betonową – emisja z wnętrza kopanki (zdjęcie: Lipińska E. J.).



Rys. 4 Stanowisko badań Nr 3. Kopanka ma zachowaną obudowę z drewna – cembrowinę; widoczny jest fragment rury okładzinowej (zdjęcie: Lipińska E. J.).

Tabela 1 Stanowisko badań Nr 1. Wyniki badań gleby – zawartość metali ciężkich

Wskaźnik	Jednostka	Wyniki badań							Wartości dopuszczalne dla gruntów grupy A wg [11]
		Kod próbki	Kod próbki	Kod próbki	Kod próbki	Kod próbki	Kod próbki	Kod próbki	
		247.1/1	247.1/2	247.1/3	247.1/4	247.1/5	247.1/6	247.1/7	
		gł. pob.	gł. pob.	gł. pob.	gł. pob.	gł. pob.	gł. pob.	gł. pob.	
		0,10 m	0,50 m	1,0 m	2,0 m	3,0 m	5,0 m	6,5 m	
Bar	mg/kg s.m.	121	70	320	138	158	176	202	200
Kadm	mg/kg s.m.	0,64	0,57	0,30	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1
Chrom	mg/kg s.m.	50	25,8	60	51	59	50	57	50
Miedź	mg/kg s.m.	33,8	10,5	47	31,3	24,9	25,9	27,3	30
Nikiel	mg/kg s.m.	64	38,0	135	37,0	36,8	35,4	36,8	35
Ołów	mg/kg s.m.	16,8	11,2	11,8	7,1	12,3	6,7	6,9	50
Rtęć	mg/kg s.m.	0,128	0,054	0,117	<0,05	<0,05	<0,05	0,210	0,5
Fenantren	mg/kg s.m.	0,026	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,100	0,133	0,1

Woda podziemna pobrana z kopanki, z głębokości 1,80 m ppt, spełnia w zakresie zawartości metali ciężkich oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wymagania klasy I [8]. Wartości wszystkich badanych wskaźników mieszczą się na poziomach tła hydrogeochemicznego, tabela 2.

Tabela 2 Stanowisko Nr 1. Wyniki badań wody podziemnej; I-wartości graniczne, poniżej których mieszczą się wartości stężeń badanej próbki

Wskaźnik	Jedn.	Wyniki badań próbki	Tło hydrogeochemiczne	Wartości graniczne dla wód podziemnych w klasach jakości wg [8]				
		247.4/2		I	II	III	IV	V
Bar	mg/l	0,058 ± 0,006	0,01 – 0,3	0,3	0,5	0,7	3	>3
Chrom	mg/l	<0,0005	0,0001 – 0,010	0,01	0,05	0,05	0,1	>0,1
Miedź	mg/l	<0,001	0,001 – 0,020	0,01	0,05	0,2	0,5	>0,5
Nikiel	mg/l	0,0063 ± 0,0006	0,001 – 0,005	0,005	0,01	0,02	0,1	>0,1
Ołów	mg/l	<0,005	0,001 – 0,010	0,01	0,025	0,1	0,1	>0,1
Rtęć	mg/l	<0,000005	0,00005 – 0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	>0,005
Dibenzeno(ah)antracen	mg/l	<0,000001	–	–	–	–	–	–
Benzo(a)piren	mg/l	<0,000001	0,000001 – 0,00001	0,00001	0,00002	0,00003	0,00005	>0,00005
Benzo(b)fluoranten	mg/l	<0,000001	–	–	–	–	–	–
Benzo(k)fluoranten	mg/l	<0,000001	–	–	–	–	–	–
Benzo(g,h,i)perylene	mg/l	<0,000001	–	–	–	–	–	–
Indeno(1,2,3-cd)piren	mg/l	<0,000001	–	–	–	–	–	–
Suma WWA ²⁾	mg/l	<0,000001	0,00001 – 0,0001	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	>0,0005

2.2. Stanowisko badań nr 2 – ocena fizyko-chemiczna

Tabela 3 Stanowisko badań Nr 2. Wyniki badań gleby – zawartość WWA

Wskaźnik	Jednostka	Wyniki badań				Wartości dopuszczalne dla gruntów grupy A wg [11]
		Kod próbki	Kod próbki	Kod próbki	Kod próbki	
		247.2/1	247.2/2	247.3/3	247.2/4	
		gł. pob.	gł. pob.	gł. pob.	gł. pob.	
		7,5 m	0,10 m	1,0 m	7,5 m	
Suma węglowodorów aromatycznych monopierścieniowych	mg/kg s.m.	–	–	–	–	0,1
Naftalen	mg/kg s.m.	3,64 ± 2,18	<0,02	<0,02	0,037 ± 0,022	0,1
Fenantren	mg/kg s.m.	1,80 ± 0,90	<0,02	<0,02	0,70 ± 0,35	0,1
Antracen	mg/kg s.m.	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,1
Fluoranten	mg/kg s.m.	0,023 ± 0,012	<0,01	<0,01	<0,01	0,1
Benzo(a)antracen	mg/kg s.m.	0,62 ± 0,25	<0,01	<0,01	0,15 ± 0,06	0,1
Chrysen	mg/kg s.m.	0,19 ± 0,06	<0,01	0,011 ± 0,003	0,059 ± 0,018	0,1
Benzo(a)fluoranten	mg/kg s.m.	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,1
Benzo(a)piren	mg/kg s.m.	0,082 ± 0,058	<0,01	<0,01	0,013 ± 0,009	0,02
Benzo(g,h,i)perylene	mg/kg s.m.	0,047 ± 0,033	<0,01	<0,01	<0,01	0,1
Suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	mg/kg s.m.	6,40 ± 2,37	<0,01	0,011 ± 0,003	0,96 ± 0,36	1

Tabela 4 Stanowisko badań Nr 2. Wyniki badań gleby – zawartość metali ciężkich.

Wskaźnik	Jednostka	Wyniki badań				Wartości dopuszczalne dla gruntów grupy A wg [11]
		Kod próbki	Kod próbki	Kod próbki	Kod próbki	
		247.2/1	247.2/2	247.2/3	247.2/4	
		gł. pob.	gł. pob.	gł. pob.	gł. pob.	
		7,5 m	0,10 m	1,0 m	7,5 m	
Bar	mg/kg s.m.	–	161 ± 24	226 ± 34	208 ± 31	200
Kadm	mg/kg s.m.	–	–	–	–	1
Chrom	mg/kg s.m.	–	40,4 ± 10,1	38,2 ± 9,6	64,4 ± 16,1	50
Miedź	mg/kg s.m.	–	30,9 ± 7,7	26,8 ± 6,7	37,8 ± 9,4	30
Nikiel	mg/kg s.m.	–	139 ± 28	20,5 ± 4,1	143 ± 29	35
Olów	mg/kg s.m.	–	–	–	–	50
Rtęć	mg/kg s.m.	–	–	–	–	0,5

Badania próbek gleby o kodach 247.2/2-4, tabeli 3, w zakresie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) nie wykazały istotnych przekroczeń stężeń, za wyjątkiem fenantrenu i benzo(a)antracenu przy czym całkowita zawartość WWA mieści się w wartościach dopuszczalnych.

W zakresie zawartości metali ciężkich stwierdzono niewielkie przekroczenie stężenia miedzi i podobne przekroczenie baru, tabeli 4. W jednej próbce wykazano znaczną, ponadnormatywną zawartość niklu. W kolejnej próbce stężenia metali przekraczały wartości dopuszczalne. Stężenia baru, chromu i miedzi w niewielkim stopniu, natomiast zawartość niklu znacznie przekraczały wartości dopuszczalne dla terenów chronionych typu A. Przekroczony jest również dopuszczalny poziom ustalony dla terenów grupy B.

2.3. Stanowisko badań nr 3 – ocena fizyko-chemiczna

Stanowisko badań Nr 3 oznaczono w pobliżu źródła „Bełkotka” – pomnik przyrody, rys. 5.



Rys. 5. Źródło „Bełkotka”; powierzchnia pokryta jest jesiennymi, opadłymi liśćmi – fale interferencyjne utworzone przez emisję gazu ziemnego układają je w okręgi (zdjęcie: Lipińska E.J., 2011)

Badania w zakresie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie wskazują na niewielkie przekroczenia: naftalenu, fenantrenu i chrysenu oraz fenantrenu i chrysenu – tabela 5. Zauważyć należy, że całkowita zawartość WWA mieści się na poziomie błędów analizy w zakresie wartości dopuszczalnych.

W zakresie zawartości metali ciężkich stwierdzono niewielkie przekroczenie stężenia chromu, niklu oraz chromu, miedzi i niklu – tabela 6.

Tabela 5 Stanowisko badań Nr 3. Wyniki badań gleby – zawartość WWA

Wskaźnik	Jednostka	Wyniki badań			Wartości dopuszczalne dla gruntów grupy A wg [11]
		Kod próbki	Kod próbki	Kod próbki	
		247.3/1	247.3/2	247.3/3	
		gł. pob.	gł. pob.	gł. pob.	
		0,30 m	1,0 m	7,5 m	
Suma węglowodorów aromatycznych monopierścieniowych	mg/kg s.m.	–	–	–	0,1
Naftalen	mg/kg	0,24 ± 0,14	<0,02	0,078 ± 0,047	0,1
Fenantren	mg/kg	0,52 ± 0,20	<0,02	0,41 ± 0,20	0,1
Antracen	mg/kg	<0,01	<0,01	0,012 ± 0,006	0,1
Fluoranten	mg/kg	0,040 ± 0,020	<0,01	0,037 ± 0,018	0,1
Benzo(a)antracen	mg/kg	0,044 ± 0,022	<0,01	0,032 ± 0,016	0,1
Chrysen	mg/kg	0,18 ± 0,05	<0,01	0,26 ± 0,08	0,1
Benzo(a)fluoranten	mg/kg	0,014 ± 0,008	<0,01	0,013 ± 0,008	0,1
Benzo(a)piren	mg/kg	0,014 ± 0,010	<0,01	0,063 ± 0,044	0,02
Benzo(g,h,i)perylen	mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	0,1
Suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	mg/kg s.m.	1,05 ± 0,30	<0,01	0,90 ± 0,23	1

Tabela 6 Stanowisko badań Nr 3. Wyniki badań gleby – zawartość metali ciężkich

Wskaźnik	Jednostka	Wyniki badań			Wartości dopuszczalne dla gruntów grupy A wg [11]
		Kod próbki	Kod próbki	Kod próbki	
		247.3/1	247.3/2	247.3/3	
		gł. pob.	gł. pob.	gł. pob.	
		0,30 m	1,0 m	7,5 m	
Bar	mg/kg	91 ± 14	73 ± 11	180 ± 27	200
Kadm	mg/kg	–	–	–	1
Chrom	mg/kg	54 ± 14	42 ± 10	76 ± 19	50
Miedź	mg/kg	25 ± 6	30 ± 8	85 ± 21	30
Nikiel	mg/kg	23 ± 5	40 ± 8	41 ± 8	35
Ołów	mg/kg	–	–	–	50
Rtęć	mg/kg	–	–	–	0,5

Gdy dotarto do poziomu wodonośnego zbadano czy woda podziemna jest mieszaniną z substancjami węglowodorowymi. Badanie przy pomocy miernika grubości węglowodorów wykluczyło ich obecność. Analiza fizyko-chemiczna wskazała, że woda podziemna spełnia w zakresie zawartości metali ciężkich wymagania co najmniej klasy III, tabela 7. Oznacza to, że zalicza się do „wód zadawalającej jakości, w których wartości elementów fizykochemicznych są podwyższone w wyniku naturalnych procesów zachodzących w wodach podziemnych lub słabego wpływu działalności człowieka” [8]. Decydującym parametrem jest podwyższona zawartość niklu w próbce wody podziemnej. Stężenia pozostałych metali są na poziomie wód dobrej jakości, a zawartość baru mieści się w zakresie tła hydrogeochemicznego.

Tabela 7 Stanowisko badań Nr 3 – Bełkotka. Wyniki badań wody podziemnej – zawartość metali ciężkich

Wskaźnik	Jednostka	Wyniki badań próbki	Tło hydrogeochemiczne	Wartości graniczne dla wód podziemnych w klasach jakości wg [8]				
		247.3/4 gł. pob. 0,70 m ppt		I	II	III	IV	V
Bar	mg/l	0,061 ± 0,006	0,01 – 0,3	0,3	0,5	0,7	3	>3
Chrom	mg/l	0,0106 ± 0,0011	0,0001 – 0,010	0,01	0,05	0,05	0,1	>0,1
Miedź	mg/l	0,0266 ± 0,0027	0,001 – 0,020	0,01	0,05	0,2	0,5	>0,5
Nikiel	mg/l	0,0146 ± 0,0015	0,001 – 0,005	0,005	0,01	0,02	0,1	>0,1

3. Podsumowanie i wnioski

1. Opisane przykłady potwierdzają celowość badań fizyko-chemicznych w strefie A ochrony uzdrowiskowej gminy Iwonicz-Zdrój.
2. Analiza fizyko-chemiczna próbek gleby i ziemi wykazała, że występują przekroczenia standardów jakości środowiska w przypadku takich substancji węglowodorowych: fenantren, naftalen, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(a)piren, suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.
3. Analiza fizyko-chemiczna próbek gleby i ziemi wykazała, że występują przekroczenia standardów jakości środowiska w przypadku takich metali ciężkich: bar, chrom, miedź, nikiel.
4. Analiza fizyko-chemiczna próbek wody podziemnej wykazała, że występują przekroczenia w przypadku niklu.
5. Opisana metodyka oznaczania zanieczyszczeń węglowodorowych i metali ciężkich w glebie i wodzie podziemnej stwarza możliwość pełnej kontroli standardów jakości środowiska w strefie A ochrony uzdrowiskowej.
6. Kontynuacja monitoringu powinna pozwolić na zbadanie zmian zawartości zanieczyszczeń węglowodorowych podczas przebiegu ich naturalnej biodegradacji lub do ustalenia działań naprawczych, przez określenie zmian wartości badanych parametrów.
7. Działania powyższe mają na celu ochronę wód podziemnych przed emisją zanieczyszczeń węglowodorowych z dawnych wyrobisk górniczych.

Literatura

- [1] Centralny Ośrodek Dokumentacji Geodezyjnej i Kartograficznej (CODGiK): Warstwa tematyczna GIS *Baza danych Państwowego Rejestru Granic (PRG)*. Warszawa.
- [2] Generalna Dyrekcja Lasów Państwowych (GDLP): Warstwa tematyczna GIS. *Obszary chronione*. Warszawa 2005.
- [3] Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej: Geobaza Water-FrameworkDirective (format gdb) wykonana na potrzeby planu gospodarowania wodami. Warszawa 2010.
- [4] Lipińska E. J.: Migracja naturalnego wypływu ropy naftowej i emisji gazu ziemnego na Podkarpaciu. IiETW. Czasopismo Komisji TIW PAN. Kraków 2010.
- [5] Lipińska E.J.: Ocena wpływu wyrobisk górniczych początków górnictwa naftowego (kopanek) na środowisko. Umowa nr 3372/B/T/02/2007/33 pomiędzy MNiSW a PWSZ w Krośnie, 2007.

- [6] Państwowy Instytut Geologiczny: Warstwy tematyczne GIS:”cbdg_zloza_tereny_2012_03_22.zip”, „cbdg_zloza_2012_03_22.zip”, www.geoportal.pgi.gov.pl, Centralna Baza Danych Geologicznych. Warszawa 2010. (dostęp: 2012-04-19).
- [7] Regionalna Dyrekcja Lasów Państwowych: Warstwy tematyczne GIS. *Specjalne obszary ochrony siedlisk. Obszary specjalnej ochrony ptaków*. Rzeszów 2010.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23.VII.2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz.U. 2008 Nr 143, poz. 896).
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 3.X.2005 r. w sprawie szczegółowych wymagań, jakim powinny odpowiadać dokumentacje hydrogeologiczne i geologiczno-inżynierskie (Dz.U. Nr 201, poz. 1673 z późn. zm.).
- [10] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23.VI.2005 r. w sprawie określenia przypadków, w których jest konieczne sporządzenie innej dokumentacji geologicznej (Dz.U. Nr 116, poz. 983).
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9.IX.2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 2002 Nr 165, poz. 1359).
- [12] Urząd Gminy w Iwoniczu Zdroju: Uchwała Nr XXIX/242/09 Rady Miejskiej w Iwoniczu-Zdroju z dnia 30.VI.2009 r. w sprawie uchwalenia Statutu Uzdrowiska Iwonicz-Zdrój, Iwonicz-Zdrój, grudzień 2010 r., <http://iwonicz-zdroj.bip.podkarpackie.pl/index.php/statut>, (dostęp: 2012-04-19).
- [13] Ustawa z dnia 28.VII.2005 r. o lecznictwie uzdrowiskowym, uzdrowiskach i obszarach ochrony uzdrowiskowej oraz o gminach uzdrowiskowych (Dz.U. Nr 167, poz. 1399 z późn. zm.).
- [14] Instytut Gospodarki Przestrzennej i Mieszkalnictwa: Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego gminy Iwonicz-Zdrój. Warszawa 2011.
- [15] Zubrzycki A., Wdowiarz S., Fryszak-Wołkowska A.: Mapa geologiczna okolic Iwonicza-Zdroju. PIG. Warszawa 1991.