

Marek Kondras*, Danuta Czępińska-Kamińska*

**ZANIECZYSZCZENIE ŚRODOWISKA GLEBOWEGO PRZEZ
OLEJE MINERALNE W OTOCZENIU STACJI PALIW NA TERENIE
AGLOMERACJI WARSZAWSKIEJ**

**POLLUTION OF THE SOIL ENVIRONMENT BY MINERAL OILS IN THE
VICINITY OF PETROL STATIONS IN THE WARSAW AGGLOMERATION**

Słowa kluczowe: oleje mineralne, stacje paliw, zanieczyszczenie gleb.

Key words: mineral oils, gas stations, contaminated soil.

The studies were focused on 6 petrol stations in the Warsaw agglomeration. The samples were collected from 0–20 cm depths and at distances of 5, 10, 15, 20 and 100 m from around the stations during autumn. The sum of mineral oils, determined by weight method using fluid-solid body extraction by petroleum ether is referred to as OLM; the analyses were made in the Central Chemical Laboratory of the Polish Geological Institute in Warsaw.

The content of mineral oils in the studied soils varies within 8.7 to 2000 mg·kg⁻¹. The geometric mean is 172 mg/kg, and the median is 249 mg·kg⁻¹. According to the Dutch List, which assumes the boundary OLM content at 50 mg·kg⁻¹, 72% of the studied soils are polluted. According to the Ordinance of the Ministry of the Environment from 2002, none of the soils collected from the petrol stations treated as a communication area does not exceed the applied norm (3000 mg·kg⁻¹g). In turn, according to this ordinance, 67% of samples from beyond the petrol station area exceed the applied norm (50 mg·kg⁻¹).

Analysis of variance for all soil samples, in which mineral oils were determined, indicates a highly significant ($\alpha=0.001$) influence of the distance to the petrol station on the content of these compounds in the soil. The highest OLM content was noted closest to the station; this content decreases with larger distance from the station. The trend may show the influence between the functioning of a petrol station and environmental pollution by mineral oils.

* **Dr Marek Kondras i prof. dr hab. Danuta Czępińska-Kamińska – Katedra Nauk o Środowisku Glebowym, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159, 02-766 Warszawa; e-mail: marek_kondras@sggw.pl**

1. WPROWADZENIE

Do olejów mineralnych zaliczane są węglowodory alifatyczne, naftenowe i aromatyczne, zawierające w cząsteczce od 12 do 35 węgla i więcej z uwzględnieniem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Oleje te stanowią niewielką część wszystkich produktów naftowych (ok. 2) w stosunku do ilości ropy poddanej przeróbce, ale odgrywają bardzo ważną rolę w wielu dziedzinach przemysłu, w transporcie czy usługach. W odniesieniu do całości olejów używanych w świecie ponad 50% stanowią oleje silnikowe, z czego znaczną część oleje mineralne [Merkisz 2002].

Głównymi źródłami zanieczyszczenia przez oleje mineralne środowiska przyrodniczego, w tym gleb, są:

- stacje paliw płynnych,
- bazy transportowe,
- duże stacje obsługi pojazdów

oraz

- parkingi samochodowe.

Celem podjętych badań było rozpoznanie zanieczyszczenia gleb olejami mineralnymi wokół stacji paliw.

2. MATERIAŁ I METODYKA

Do badań wybrano losowo 6 stacji paliw płynnych położonych na obszarze aglomeracji warszawskiej. Były to następujące stacje:

- Rafineria Gdańska Warszawa–Sikorskiego (stacja nr 1),
- PKN Orlen Warszawa–Migdałowa (stacja nr 2),
- Schell Warszawa–Puławska (stacja nr 3),
- PKN Orlen Warszawa–Niepodległości (stacja nr 4),
- Schell Warszawa–Wał Miedzeszyński (stacja nr 5),
- PKN Orlen–Kampinos (stacja nr 6).

Badano wierzchnią warstwę gleby (0–20 cm) z terenu stacji oraz z ich otoczenia, w pięciu odległościach od badanych obiektów, a mianowicie, 5, 10, 15, 20 i 100 metrów. Ogólną zawartość olejów mineralnych w pobranych próbkach gleb (zwaną w niniejszym opracowaniu OLM) oznaczono metodą wagową, po ekstrakcji typu ciecż–ciało stałe, eterem naftowym. Analizę wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym przy PIG w Warszawie.

Ocenę zawartości w glebach olejów mineralnych przeprowadzono na podstawie przepisów polskich [Rozporządzenie Ministra Środowiska ... 2002] i holenderskich [The circular ... 2002].

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Zawartość olejów mineralnych w badanych glebach wahała się w przedziale od 8,7 do 2000 mg·kg⁻¹ (tab. 2). Średnia geometryczna wyniosła 172 mg·kg⁻¹, a mediana 249 mg·kg⁻¹ (tab. 1). Stosując zalecenia tzw. listy holenderskiej [VROM 2000], która przyjmuje graniczną zawartość OLM na poziomie 50 mg·kg⁻¹ stwierdzono, że 72% próbek glebowych było zanieczyszczonych. W żadnym przypadku nie wystąpiły zawartości przekraczające poziom interwencyjny 5000 mg·kg⁻¹. Według wytycznych Ministerstwa Zdrowia i Opieki Społecznej Nr EN-4435/M/42/86 z dnia 22 listopada 1986 r. [EN-4435/M/42/86], które określają, że dopuszczalna ilość ciężkich frakcji ropy naftowej nie może w glebie przekraczać 100 mg·kg⁻¹ suchej masy, stwierdzono natomiast zanieczyszczenie w 64 procentach próbek. Stosując się do obowiązującego rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [2002] można stwierdzić, że żadna z pobranych prób na terenie stacji, traktowanym jako teren komunikacyjny, nie przekraczała przyjętej normy wynoszącej 3000 mg·kg⁻¹. Spośród próbek spoza terenu stacji paliw przekraczało dopuszczalną normę według przywołanego rozporządzenia 67% (wynosi ona 50 mg·kg⁻¹).

Tabela 1. Statystyczna ocena zawartości olejów mineralnych w badanych glebach

Table 1. Statistic assessment of content of mineral oils

Odległość od stacji	Mediana	Średnia geometryczna	Średnia arytmetyczna
teren stacji	988	884,2	1075,2
5 m	615	613,0	749,3
10	241	247,3	281,5
15	275	215,1	250,5
20	50	49,8	53,3
100	18	18,0	20,0
wszystkie odległości	249	172	405

Badania przeprowadzone przez Rzeszowską Wojewódzką Stację Sanitarno–Epidemiologiczną (WSSE) w latach 1998 i 1999 wokół 88 stacji paliw wykazały, że tylko w 6 przypadkach gleba zawiera mniej badanych substancji niż dopuszczalna ich zawartość. Gleba w otoczeniu pozostałych 82 obiektów była bardzo zanieczyszczona olejami mineralnymi. Zawartości oleju w glebie wahały się od 126 mg·kg⁻¹ do 8854 mg·kg⁻¹ [Czynniki ... 2002]. Należy zaznaczyć, że badania WSSE były przeprowadzone tylko w najbliższym sąsiedztwie dystrybutorów. W badaniach przeprowadzonych w okolicach Tarnowa przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie – Delegatura w Tarnowie stwierdzono zanieczyszczenie powierzchni ziemi przy stacji paliw olejami mineralnymi, przekraczające znacznie dopuszczalne standardy jakości. W tym wypadku zawartości zanieczyszczeń olejem wahały się od 9700 do 19 700 mg·kg⁻¹ [Jeleń 2006].

W badaniach autorów na terenie 6 stacji paliw zawartości olejów mineralnych wahały się w przedziale 318–2000 mg·kg⁻¹ gleby (tab. 2). Zawartości olejów mineralnych przekraczające dopuszczone przez wytyczne i normy wartości stwierdzano na 6 badanych stacjach jeszcze w odległości do 20 metrów.

Tabela 2. Zawartość olejów mineralnych w badanych glebach z terenu i okolic stacji paliw, oraz normy według przepisów polskich i holenderskich (w mg·kg⁻¹ gleby)

Table 2. Content of mineral oils in soil samples from the area and vicinity of the petrol stations, with norms according to Polish and Dutch regulations (mg·kg⁻¹ of soils)

Odległość od stacji	Stacje						Przepisy polskie	Przepisy holenderskie	
	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 6	norma polska	zawartość naturalna	poziom interwencyjny
Teren stacji	1586	318	1371	572	2000	604	3000	50	5000
5 m	1794	224	599	825	424	630			
10 m	197	306	594	110	242	240			
15 m	256	261	349,4	289	49,3	298			
20 m	39,7	58,3	68,7	84,6	41,2	27,5			
100 m	19,5	8,7	35,3	26,9	17	12,3			

Najwyższe zawartości OLM zanotowano na terenie stacji i w najbliższym jej sąsiedztwie. Zmniejszają się one wraz ze zwiększaniem się odległości od stacji. Badania wykazały duże zanieczyszczenia gleb w odległości do 15 m od badanych obiektów, średnie (mediana, średnia geometryczna i średnia arytmetyczna, tab. 1) zawartości olejów mineralnych wykazały ilości większe niż wartości dopuszczalne. Analiza wariancji, przeprowadzona dla wszystkich próbek glebowych, w których oznaczono oleje mineralne, wskazała na wysoce istotny ($\alpha=0,001$) wpływ odległości od stacji paliw na zawartość tych zanieczyszczeń w glebie. Tendencja ta może być dowodem na związek pomiędzy funkcjonowaniem stacji paliw a zanieczyszczeniem środowiska glebowego przez oleje mineralne. Należy tu zaznaczyć, że zanieczyszczenia te mogą być swoistymi wskaźnikami na prawidłowość funkcjonowania stacji paliw, ponieważ należą do zanieczyszczeń stosunkowo długo zalegających w glebie i nie ulegają one wahaniom sezonowym jak np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [Łebkowska i in. 1997, Muszyński i in. 1996, Kondras 2003].

Zanieczyszczenie gleb przez oleje mineralne jest niebezpieczne ze względu na wpływ, jaki wywierają na właściwości biologiczne gleb. Badania prowadzone przez Małachowską-Jutz [2002] wykazały, że stężenia olejów silnikowych w glebie przekraczające 1000 mg·kg⁻¹ uniemożliwiają prawidłowy przyrost biomasy dżdżownic, a przekroczenie stężenia 1750 mg·kg⁻¹ powoduje zwiększenie ich śmiertelności. Zanieczyszczenie gleby przez oleje mineralne ma także wpływ na liczebność mikroorganizmów glebowych [Kucharski i in. 2000].

Świeże oleje smarowe są bardzo rzadko przyczyną zanieczyszczenia środowiska, ponieważ ich produkcja, transport i dystrybucja są zorganizowane w odpowiedni proekolo-

giczny sposób. Do środowiska przedostają się głównie oleje przepracowane lub zużyte. Olejami przepracowanymi nazywane są oleje smarowe, które w trakcie eksploatacji zmieniły skład chemiczny i właściwości na tyle, że nie spełniają wymagań normatywnych obowiązujących dla danego rodzaju olejów mineralnych. Po okresie eksploatacji w urządzeniach stanowią zatem olej odpadowy.

Pojęcie oleje zużyte ma szerszy zakres i obejmuje wszystkie produkty, których przedostawanie się do środowiska nie jest spowodowane zdarzeniami przypadkowymi. Należą tu głównie produkty pochodzące z oleju smarowego opuszczające silnik przez rurę wydechową, a także materiały, które wydostają się z układu smarowniczego lub pojazdu samochodowego w czasie ruchu, w postaci małych kropelek płynu spadających na jezdnię. Są to także opary powstałe w wyniku odparowania wrzących w niższej temperaturze składników oleju.

Olej zużyty to również częściowo spalone składniki oleju smarowego, zawierające sadzę obciążoną wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi (WWA) [Włostowska 1993], które wydostały się do środowiska przez rurę wydechową pojazdu, oraz masa asfaltopodobna powstała na skutek kontaktu opuszczających silnik gorących kropli oleju z powietrzem i światłem. Przeprowadzone przez CONCAWE [Collection ... 1996] badania wykazały, że 51% olejów ulega zużyciu, 12% jest regenerowane, 16% wykorzystuje się jako olej opałowy, a 21% nie jest ujęte w statystyce i nie wiadomo, co się z nimi dzieje. Prawdopodobnie znaczna część z tych 21% zużytych olejów trafia do gleb w postaci zanieczyszczenia identyfikowanego jako oleje mineralne.

Bardzo prawdopodobne jest przypuszczenie, że jeśli do środowiska przedostają się oleje smarowe (w tym mineralne), to są to w większości oleje przepracowane [Włostowska 1993], zawierające wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i polichlorowane bifenyle [Płaza i Celichowski 1999]. Wśród WWA stwierdza się znaczne ilości takich związków, jak: fluoranten, piren, fenantren, benzo(a)antracen i chryzen. Pozostałe węglowodory występują w ilościach o rząd mniejszych [Dorynek 1998, Brinkman i Dickson 1995]. Wszystkie wymienione WWA występują w glebie przy badanych stacjach [Kondrat 2003].

W czasie eksploatacji oleju, w wyniku różnego rodzaju przemian termooksydacyjnych (polimeryzacji, kondensacji), zwiększa się jego toksyczność. Ten wzrost toksyczności oleju wraz z wydłużaniem czasu jego eksploatacji wynika głównie z powodu zwiększenia w nim zawartości WWA [Merkisz 2001, Zwierzycki 1996].

Bardzo ważny problem stanowią polichlorobifenyle (PCB), powstające w wyniku reakcji bifenylu z chlorem. Należą one do związków chemicznych, które nie ulegają rozkładowi biologicznemu, w związku z tym mają ogromne zdolności do zalegania w środowisku. Są wprawdzie mało rozpuszczalne w wodzie, ale łatwo rozpuszczają się w olejach i tłuszczach, w rezultacie akumulują się w tkankach żywych organizmów. Drogą łańcuchów troficznych PCB mogą kumulować się w organizmach zwierząt i ludzi, powodując uszkodzenie wątroby, śledziony i nerek [Merkisz 1994].

Olej mineralny zawiera także silnie toksyczny benzen i jego homologii, o działaniu narcotycznym i rakotwórczym [Bednarski 1997].

Zanieczyszczenie olejami mineralnymi ma jeszcze inny aspekt, szczególnie na terenach zabudowanych. Badania wpływu oleju mineralnego na wartość kąta tarcia wewnętrznego i spójności dla wybranych gruntów wykazały, że wraz ze wzrostem stopnia zanieczyszczenia gruntów następuje obniżenie wartości tych parametrów [Surygała 2001], co może powodować nierównomierne osiadanie warstw gruntu i fundamentu. Parametry geotechniczne, które są odpowiedzialne za zabezpieczenie stateczności obiektu budowlanego mogą zmniejszyć się do nawet 40% [Zieńko i Karakulski 1997].

Dodatkowym zagrożeniem jest możliwość migracji węglowodorów aromatycznych, które mogą przenikać przez betonowe podziemne konstrukcje budowlane [Błaszczczyński 1995].

4. WNIOSKI

1. Otrzymane wyniki badań wskazują na zagrożenie środowiska glebowego przez oleje mineralne w otoczeniu stacji paliw.
2. Stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych zawartości olei mineralnych w większości badanych próbek glebowych.
3. Analiza wariancji, przeprowadzona dla wszystkich próbek glebowych, w których oznaczono oleje mineralne, wskazała na wysoce istotny wpływ odległości od stacji paliw na zawartość tych związków w glebie.

PIŚMIENNICTWO

- BEDNARSKI J. 1997. Rozważania na temat unormowań prawnych, metod badawczych oraz oceny zanieczyszczenia środowiska ropą naftową i jej pochodnymi. W: Mat. I Konf. Nauk.-Techn. Technologie odolejania gruntów, odpadów, ścieków. Gorlice-Wysowa Zdrój: 67–74.
- BŁASZCZYŃSKI T. 1995: Destrukcja betonu pod wpływem produktów ropopochodnych. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 133.
- BRINKMAN D. W., DICKSON J.R. 1995. Contaminants in Used Lubricating Oil and their Fate during distillation, hydrotreatment Re-Refining, Environ. Sci. Technol. vol. 29: 81–86.
- Collection and disposal of Used Lubricating oils.** 1996. CONCAWE report no 5/95, Brussels.
- Czynniki rakotwórcze.** 2002. WOJEWÓDZKA STACJA SANITARNO-EPIDEMIOLOGICZNA W RZESZOWIE. [cyt. 8 lipiec 2002]; <http://www.sanepid.cpm.pl/aktual.html>
- DORYNEK J. 1998. Mineralne oleje przepracowane cz. 1. Paliwa i smary w eksploatacji. vol. 49: 17–19.
- JELEŃ A. 2006. Program pomiarowy jakości gleby w powiecie tarnowskim [cyt. 10.09.2006]; <https://www.wrotamalopolski.pl/NR/rdonlyres/15C4CD7C-FF02-42DD-AD5B-A1D239EF22C1/384206/PROGRAMBADANIAGLEBY1.pdf>

- KONDRAS M. 2003. Ocena wpływu stacji paliw na środowisko glebowe w okolicach Warszawy. Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa; praca doktorska.
- KUCHARSKI J., JASTRZĘBSKA E., WYSZKOWSKA J., HŁASKO A. 2000. Wpływ zanieczyszczenia gleby olejem napędowym i benzyną ołowiową na jej właściwości biologiczne. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 472: 465–472.
- ŁEBKOWSKA M., MUSZYŃSKI A., SZTOMPKA E., KARWOWSKA E., MIAŚKIEWICZ E. 1997. Mikrobiologiczne oczyszczania ze składników ropopochodnych. Mat. Konf. Technologie odolejania gruntów, odpadów, ścieków. Gorlice–Wysowa Zdrój 1997: 115–118.
- MAŁACHOWSKA-JUTSZ A. 2002. Wpływ skażenia gleby przepracowanym olejem silnikowym na przeżywalność i aktywność dżdżownic *Eisenia fetida*. Inżynieria i Ochrona Środowiska t. 5, nr 1: 37–44.
- MERKISZ J. 1994. Wpływ motoryzacji na skażenie środowiska naturalnego. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań: 84.
- MERKISZ J. 2002. Analiza kierunków rozwoju olejów silnikowych i ich oceny pod kątem wymagań współczesnych silników spalinowych. Politechnika Poznańska [cyt. 14 luty 2002]; http://www.auto-online.com.pl/serwis/wykaz/oleje_m/oleje-m.htm
- MERKISZ J. 2001. Współczesne paliwa do tłokowych silników spalinowych. Politechnika Poznańska. [cyt. 5 kwietnia 2001]; <http://www.oiler.com.pl/publikacje/paliwa.htm>
- Ministerie von Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, DBO/1999226863 – 4 luty 2000.** 2002. The circular on target values and intervention values for soil remediation, [cyt. 31 marzec 2002]; <http://www2.minvrom.nl/pagina.html>
- MUSZYŃSKI A., KARWOWSKA E., KALISZEWSKI M. 1996. Bioremediacja gleby z produktów ropopochodnych przy zastosowaniu mikroorganizmów immobilizowanych na nośnikach stałych. Gaz, Woda i Technika Sanitarna: 8.
- PŁAZA S., CELICHOWSKI G. 1999. Środki smarowe, a środowisko. W: Mat. Konf. Problemy ochrony środowiska związane z użytkowaniem produktów naftowych. Kraków: 35–48.
- Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r.** w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz.U. 2002. Nr 165, poz. 1359.
- SURYGAŁA J. 2001. Ropa naftowa, a środowisko przyrodnicze. Politechnika Wroclawska: 272
- WŁOSTOWSKA E. 1993. Olej, a środowisko. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji 7: 4–6.
- ZIEŃKO J., KARAKULSKI K. 1997. Substancje ropopochodne w środowisku przyrodniczym. Politechnika Szczecińska, Szczecin: 181.
- ZWIERZYCKI W. 1996. Oleje smarowe. Rafineria nafty Glimar S.A. Gorlice...: 105.