

NAHRAZENÍ PARAMETRU NEL STANOVENÍM C10-C40 VE VZTAHU K ANALÝZE RIZIK A SANAČNÍM PRACÍM



Ing, Petr Beneš, Ph.D, Mgr. Lucie Hertlová, Mgr. Zdeněk Vilhelm,
Ing. Miroslav Minařík

EPS, s.r.o.

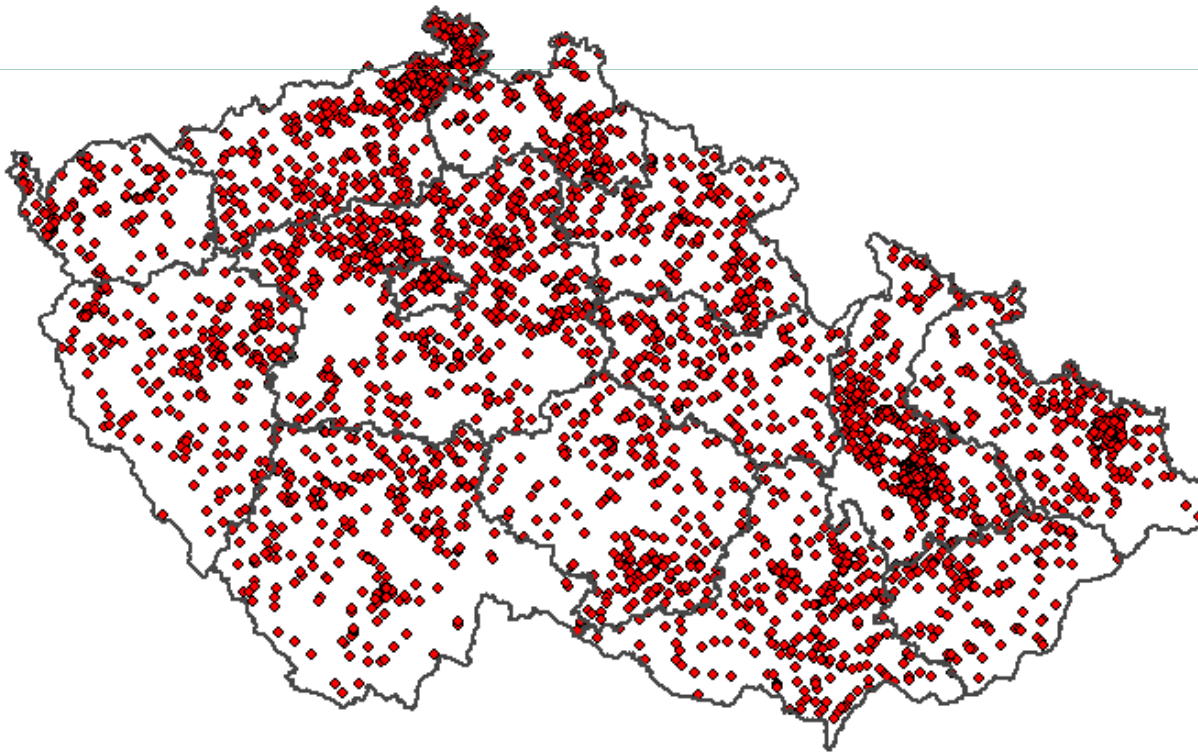
Štrbské Pleso, 22.3.2016

„ANALYTIKA NIC NESTOJÍ“



V ČR přes 50 000 kontaminovaných míst

- *Staré zátěže*
- *Nové kontaminace*
- *Havárie*



Stručná evoluce sanační geologie v ČR:

I. „Dočista dočista“

sanace na základě překročení tabulkové hodnoty (MP MŽP 1996)

Stručná evoluce sanační geologie v ČR:

I. „Dočista dočista“

sanace na základě překročení tabulkové hodnoty (MP MŽP 1996)

II. „Dle závěrů AR“

analýza rizik se stává klíčovým dokumentem;
hodnocení sanačních projektů – odbornost /
cena

Stručná evoluce sanační geologie v ČR:

I. „Dočista dočista“

sanace na základě překročení tabulkové hodnoty (MP MŽP 1996)

II. „Dle závěrů AR“

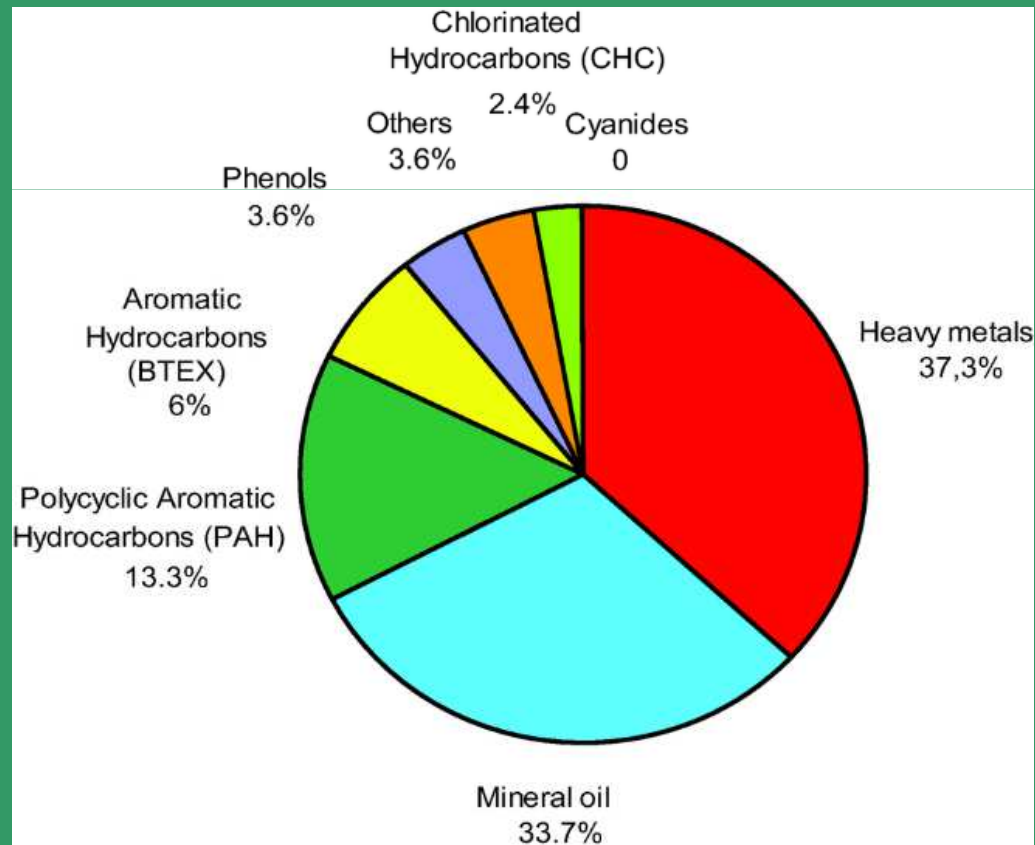
analýza rizik se stává klíčovým dokumentem;
hodnocení sanačních projektů – odbornost /
cena

III. „Nejnižší cena“

ať žije přirozená atenuace...

V EU (i ČR) převažuje znečištění ropnými uhlovodíky

- *Ropné destiláty*
- *PAH*
- *BTEX*

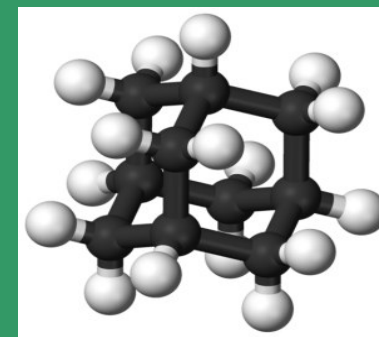
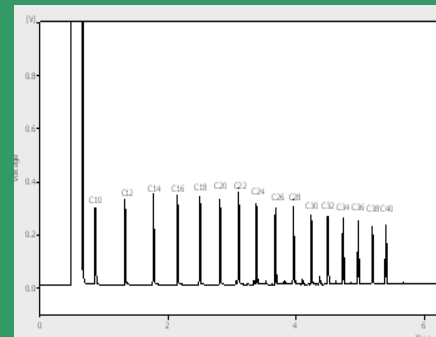


Analýza rizika / sanace

... kolik procent rozpočtu sanace
představuje AR?

... kolik procent rozpočtu AR tvoří
chemické analýzy?

„ANALYTIKA NIC NESTOJÍ“



TOC → NEL (UV, IR) → C10-C40 (GC FID) → GC MS

sumární stanovení, jednotlivé skupiny látek,
chemická individua, případně až identifikace
molekul

Jakou analytiku potřebujeme?

- *Takovou, abychom dokázali vyčíslit rizikovost daného znečištění a určit sanační limit*
- *Takovou, abychom mohli sledovat plnění sanačního limitu*
- *RISC, GSI environmental apod.*

Step 1: Choose Chemicals of Concern

Chemicals in the Database:

Chemical	CAS Number
TPH Aliphatic C5-6	TPH
TPH Aliphatic C6-8	TPH
TPH Aliphatic C9-10	TPH
TPH Aliphatic C10-12	TPH
TPH Aliphatic C12-16	TPH
TPH Aliphatic C16-35	TPH
TPH Aromatic C7-8	TPH
TPH Aromatic C8-10	TPH
TPH Aromatic C10-12	TPH
TPH Aromatic C12-16	TPH
TPH Aromatic C16-21	TPH
TPH Aromatic C21-35	TPH
Trichlorobenzenes (eco criteria)	TCBs
Trichlorobenzene (1,2,4)	120821

Select Chemicals →

← Deselect Chemicals

Selected Chemicals: (For this project only)

Chemical	CAS Number
TPH Aliphatic C10-12	TPH
TPH Aromatic C10-12	TPH
TPH Aliphatic C12-16	TPH
TPH Aromatic C12-16	TPH

Number of chemicals chosen: 4

To change default chemical parameter values in this database, add new chemicals, or remove chemicals, use the "Database" drop-down menu at the top of the Main screen command menu.

Edit Chemical Data (for project only)

Summary Table of Chemical Data



(713) 522-6300 [Send an email](#)

[ABOUT](#) [NEWS](#) [SERVICES](#) [SOFTWARE](#) [PEOPLE](#) [CAREERS](#) [PUBLICATIONS](#) [CONTACT](#)

TPH - Aliph >C06-C08 (>53% hexane)

Type: OT

CAS No. NA

Physical Properties

	Value	Reference
Molecular Weight (g/mol)	100	TR
Solubility @ 20-25 degC (mg/L)	5.4	TR
Vapor pressure @ 20-25 degC (mmHG)	47.88	TR
Henry's Law constant @ 20 degC	50	TR
Sorption coefficient (log L/kg) Koc	3.6	TR
Octanol-water partition coefficient (log L/kg)	-	-
Diffusion coefficient in air (cm ² /s)	0.1	TR
Diffusion coefficient in water (cm ² /s)	1e-005	TR

Miscellaneous Parameters

	Value	Reference
Relative bioavailability factor (-)	1	T

NEL (UV)

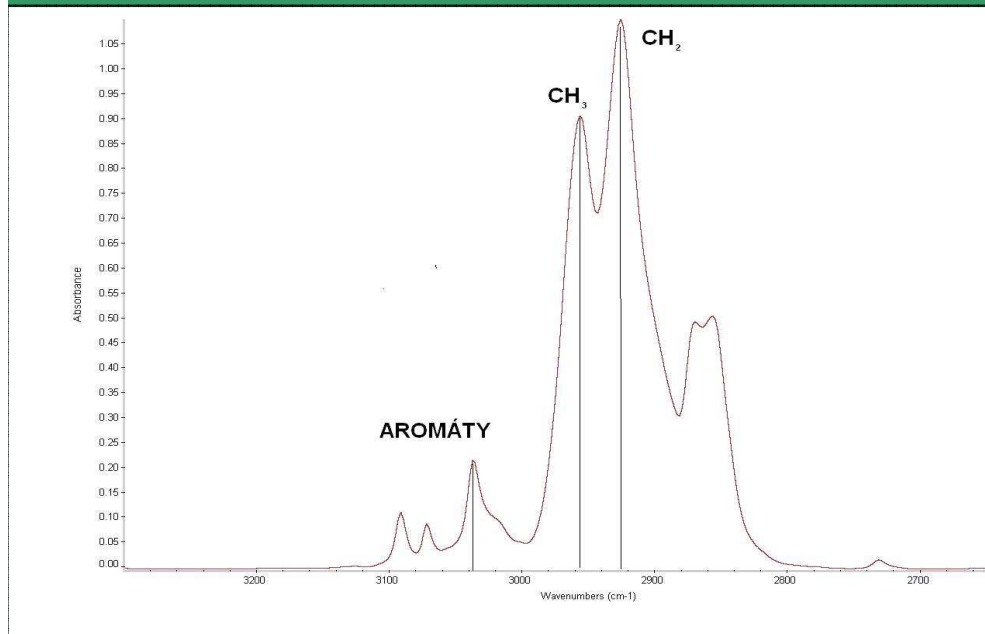
- *ČSN 83 0540-4 (zrušena v ČR 1998 bez náhrady)*
- *Extrakce vzorků cyklohexanem*
- *Odstranění polárních látek z extraktu – aktivovaný silikagel*
- *Měření absorbance extraktu při 270 nm*
- *Kvantifikace - metoda vnějšího standardu (směs toluen, ethylbenzen a 2,3-dimethylnaftalen v poměru 2:2:1)*

Stanovení NEL (IR)

- *NEL = Nepolární Extrahovatelné Látky*
- *ČSN 75 7505 (zrušena bez náhrady v roce 2006)*
- *Extrakce vzorků tetrachlorethylenem ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$)*
- *Odstranění polárních látek z extraktu – aktivovaný silikagel*
- *Měření IČ spektra na FTIR spektrometru v rozmezí vlnočtů 2600 cm^{-1} až 3300 cm^{-1} v kyvetě*

Stanovení NEL (IR)

- **NEL (FTIR) – výpočet koncentrace z maxim absorbancí A1, A2, A3, odpovídajících vibračním vazby C-H charakteristických skupin atomů**
- **A1 (arom. a olefinické =CH-) – při $3055\text{ cm}^{-1} \pm 25\text{ cm}^{-1}$**
- **A2 (asymetrické $-\text{CH}_3$) – při $2960\text{ cm}^{-1} \pm 15\text{ cm}^{-1}$**
- **A3 (asymetrické $-\text{CH}_2$) – při $2925\text{ cm}^{-1} \pm 15\text{ cm}^{-1}$**



Zavedení C10-C40

- *Novela nařízení vlády č. 229/2007 Sb. O ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod – přechod z NEL na C10-C40*
- *Problematické srovnávání obou analýz*
- *„Upravuje“ Věstník MŽP z března 2008 - Metodický pokyn odboru ekologických škod MŽP k řešení problematiky stanovení indikátorů možného znečištění ropnými látkami při sanaci kontaminovaných míst*

Přechod z NEL na C10-C40

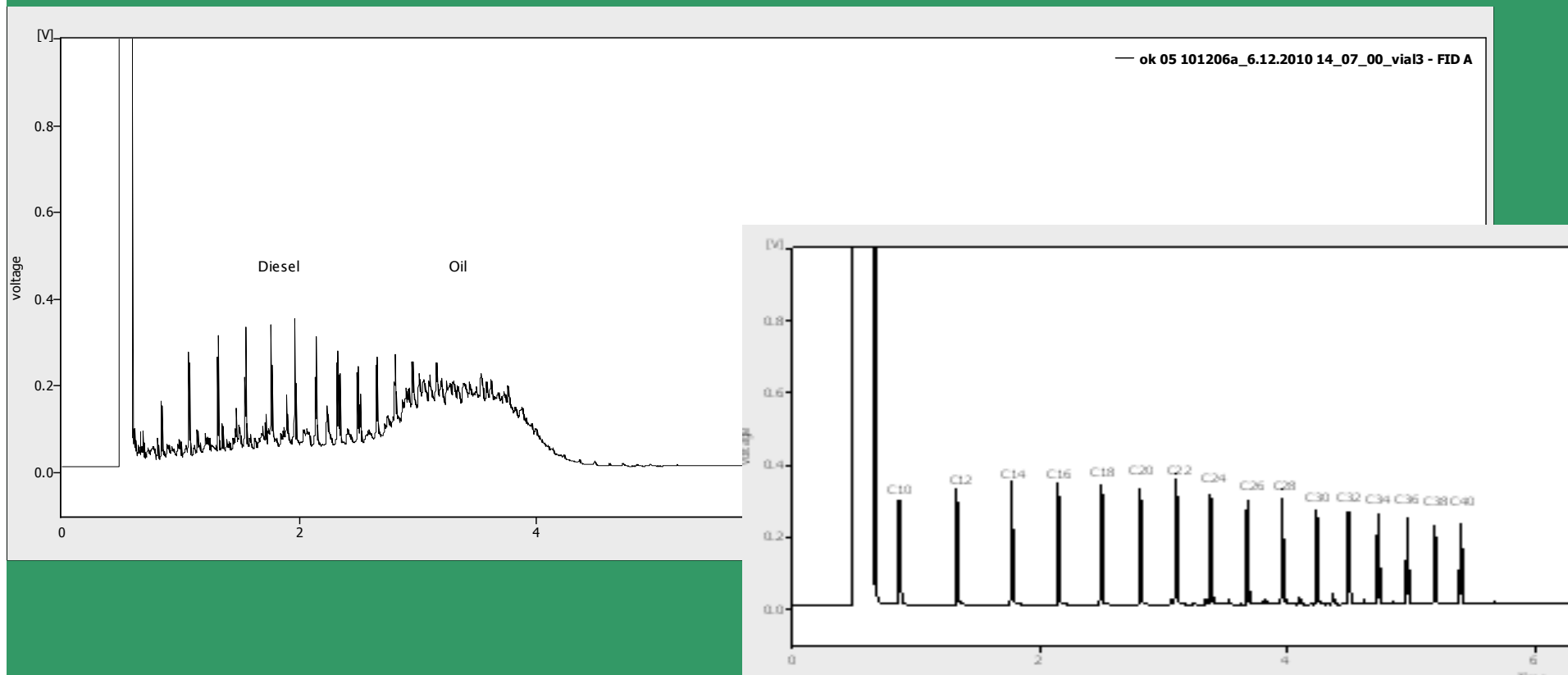
- *Obecný předpoklad :*
 - *NEL (IR) \geq C10-C40 (GC/FID)*
- *Pokud je výsledek obou analýz \pm 30% bere se jako vyhovující*
- *Rozdíly v přípravě a měřících metodách*
- *Jiné extrakční činidlo*
- *Jiná instrumentace (různá citlivost na určitý druh látek)*
- *Jiný přístup ke kvantifikaci*

Stanovení C10-C40 (GC/FID)

- *Stanovení obsahu extrahovatelných látek v destilačním rozmezí uhlovodíků C10-C40 (b.v. cca 175°C - 525 °C)*
- *ČSN EN ISO 9377-2 (vody), ČSN EN 14039 (odpady a pevné materiály)*
- *Extrakce vzorků: Vody: n-hexan,
 Zeminy: směs aceton/n-hexan*
- *Bod varu rozpouštědla 36°C – 69°C (dle ČSN)*
- *Odstranění polárních látek z extraktu – aktivovaný Florisil*
- *Plynová chromatografie s plamenově ionizační detekcí (GC/FID)*

Stanovení C10-C40 (GC/FID)

- *C10-C40 (GC/FID): celková plocha MEZI píky dekanu (C10) a tetrakontanu (C40)*
- *Metoda vnějšího standardu (směs olej a motorová nafta)*



Porovnání NEL x C10-C40

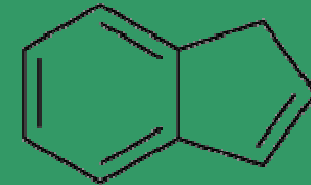
Parametr	NEL (IR)	C10-C40 (GC/FID)	NEL (UV)
Citlivost měření	vody 0,05 mg/l (1 l) zeminy 21 mg/kg sušiny	vody 0,05 mg/l (0,5 l) zeminy 20 mg/kg sušiny	vody 0,1 mg/l (0,8 l) zeminy 20 mg/kg sušiny
Výsledek měření	pouze celková hodnota NEL - nepřímé vyčíslení	separace na jednotlivé uhlovodíkové frakce - přímé vyčíslení	pouze celková hodnota NEL !!! jednobodové měření - nepřímé vyčíslení
Omezení uhlovodíků	„bez omezení - závisí na extrakci	rozmezí uhlovodíků C10 - C40	„bez omezení“ - závisí na extrakci
Rozlišení alifatických a aromatických uhlovodíků	kvalitativní	možnost separace alifatických a aromatických uhlovodíků po jednotlivých frakcích	bez rozlišení

Porovnání NEL x C10-C40

Parametr	NEL (IR)	C10-C40 (GC/FID)	NEL (UV)
Určení typu ropného znečištění	nelze odhadnout typ ropného znečištění	z chromatografického záznamu lze porovnáním s odpovídajícím standardem určit typ ropného znečištění	nelze odhadnout typ ropného znečištění
Kvantifikace	výpočet na základě empirických koeficientů	pomocí vnějšího standardu – směs oleje a motorové nafty 1:1	pomocí vnějšího standardu – toluen, ethylbenzen, 2,3-dimethylnaftalen (2:2:1)

Typická „ropná“ analytika (AR, sanace)

- *C10-C40 + několik stanovení kvality RU*
= zastoupení jednotlivých frakcí
= identifikace látek (inden...)



- *BTEX – zastoupení členů*
- *PAH – zastoupení členů*

ZÁSADNÍ PRO VÝPOČET RIZIK!

Výsledky zavedení C10-C40

- *Jednoznačnost závěrů AR = transparentní vyčíslení rizik*
- *Srovnatelnost AR bez ohledu na zpracovatele a lokalitu*
- *Limity C10-C40 => monitoring C10-C40*

Příklad návrhu sanačních limitů

	K _{oc}	TOC		K _D		Max. koncentrace látky ve vodě pro ES-1	odpovídající koncentrace látky v zemině	
							vnitřek areálu	
							f _{OC} 1%	f _{OC} 2%
							[mg / kg sušiny]	
	[-]	[%]		[-]		[mg/l]		
Benzen	5,90E+01	1	2	0,59	1,18	1	0,6	1,2
Toluen	1,80E+02	1	2	1,8	3,6	50	90	180
Etylbenzen	3,60E+02	1	2	3,6	7,2	15	54	108
Xyleny	2,40E+02	1	2	2,4	4,8	20	48	96
MTBE	1,20E+01	1	2	0,12	0,24	20	2,4	4,8
Naftalen	2,00E+03	1	2	20	40	10	200	400
Fenoly:								
(DMF+kres+Fenol)	1,49E+02	1	2	1,49	2,98	100	149	298
Dimethylfenol (2,4)	2,10E+02	1	2	2,1	4,2	20	42	84
Krezoly	8,70E+01	1	2	0,87	1,74	50	43,5	87
Trichloroethylen (TCE)	1,70E+02	1	2	1,7	3,4	1	2	3
Benzín (NEL)	2,00E+03	1	2	20	40	50	1000	2000
Nafta (NEL)	1,00E+04	1	2	100	200	15	1500	3000
Oleje (NEL)	1,00E+05	1	2	1000	2000	5	5000	10000

Konkrétní vzorky - vody

Vzorek obsahující sediment:

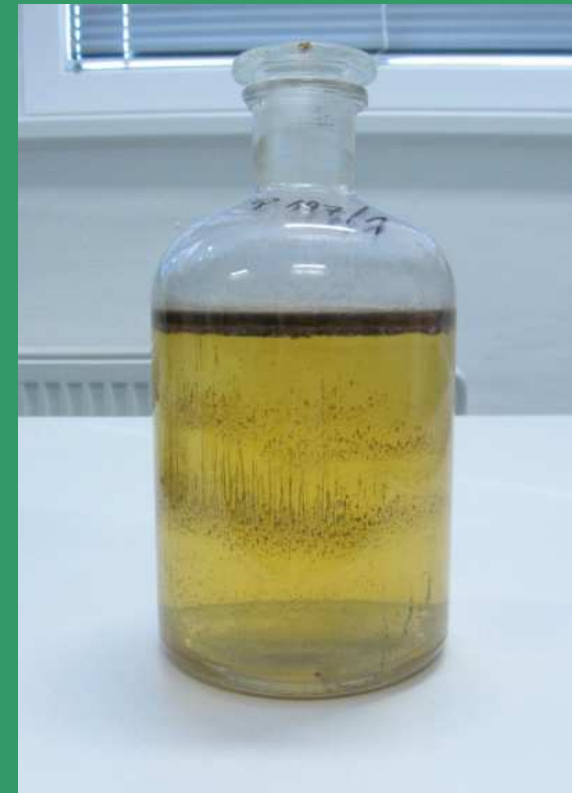
- *Obsah sedimentu výrazně ovlivňuje výsledky*
- *Nepolární látky jsou sorbovány na pevné částice*
- *Zpracování vzorku:*
 - *Dekantace vzorku a extrakce oddělené vodné fáze*
 - *Celý vzorek - uvolnění analytu z tuhé fáze okyselením a extrakce celého vzorku*



Konkrétní vzorky - vody

Vzorek obsahující olejovou fází:

- *Ovlivní podstatně celkovou hodnotu ropného znečištění*
- *Tři typy organické fáze:*
 - Souvislá fáze*
 - Rozptýlená fáze*
 - Olejový film (obtížně zjistitelný)*
- *Separace organické fáze + analýza*
- *Zpracování vzorku z celého objemu*
- *Ve většině případů se extrahuje vodná fáze vzorku*



Konkrétní vzorky - vody

Vzorek obsahující tuky a detergenty:

- *Vysoký obsah polárních látek*
- *Ropné uhlovodíky obtížně stanovitelné*
- *Orientační charakteristika vzorků:*
- *Vzorek pěny = obsah detergentů*
- *Silný zápach po rozkladu = obsah tuků*
- *Zpracování menšího objemu vzorku, větší objem extrakčního činidla*



Konkrétní vzorky - vody

Vzorek obsahující emulze:

- *Směsi oleje s vodou s velmi vysokým obsahem RU, „Mléčné“ vzorky, často s organickou fází*
- *Zpracování okyselením, přidavkem silného elektrolytu*
- *(NaCl, nebo $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) rozdělení emulze na fáze*
- *Při rozdělení emulze analýza z vodné fáze*
- *V opačném případě zpracování menšího množství vzorku a použití většího objemu extrakčního činidla*



METODICKÝ POKYN odboru ekologických škod MŽP

„Za účelem eliminace problémů při plnění cílových parametrů nápravných opatření je nezbytné, aby byla obecně používána, pokud to bude s ohledem na stav jednotlivých zakázek možné, metoda plynové chromatografie“.

Děkuji za pozornost
Ing. Petr Beneš, Ph.D.



EPS, s.r.o.

Štrbské Pleso, 22.3.2016