



Polyaromatické uhľovodíky – prieskumy a sanácia

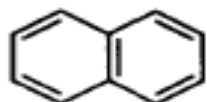
/neistoty v neistotách/

Ing. Peter Sekula,
ENVIRONCENTRUM, s. r. o.

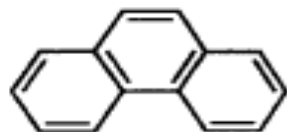
Neistoty a neurčitosti hodnotenia

- nehomogenity horninového prostredia
- nehomogenity znečistenia
- spôsob odberu vzoriek zemín a vôd
- informácie o množstve ovzorkovaných objektov a o aktuálnosti spracovaných údajov
- typ a okrajové podmienky modelovania
- miera identifikácie laboratórnych testov so skutočnosťou
- **požadovaný rozsah, kvalita a interpretácia chemických analýz**

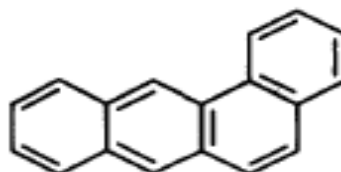
1. Naphthalene (Naph)



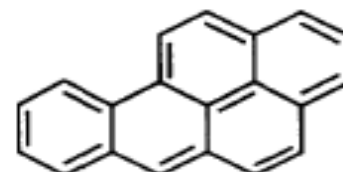
5. Phenanthrene (Phe)



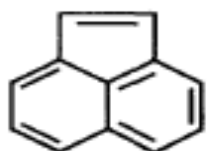
9. Benzo(a)anthracene (BaA)



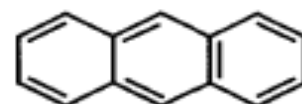
13. Benzo(a)pyrene (BaP)



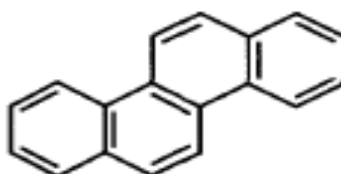
2. Acenaphthylene



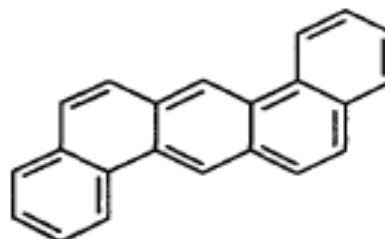
6. Anthracene (Ant)



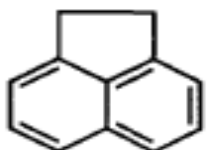
10. Chrysene (Chr)



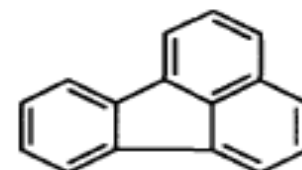
14. Dibenzo(a,h)anthracene (DBA)



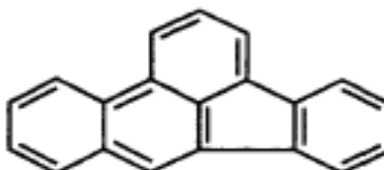
3. Acenaphthene (Ace)



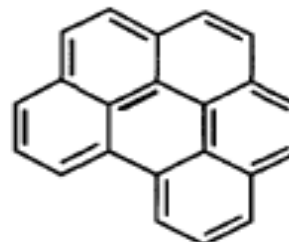
7. Fluoranthene (Flu)



11. Benzo(b)fluoranthene (BbF)



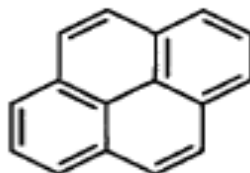
15. Benzo(g,h,i)perylene (BghP or BP)



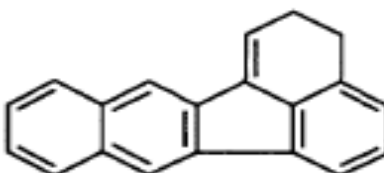
4. Fluorene (Fl)



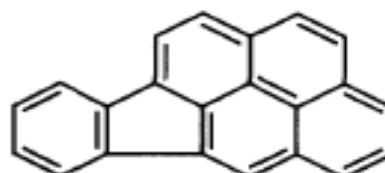
8. Pyrene (Pyr)



12. Benzo(k)fluoranthene (BkF)

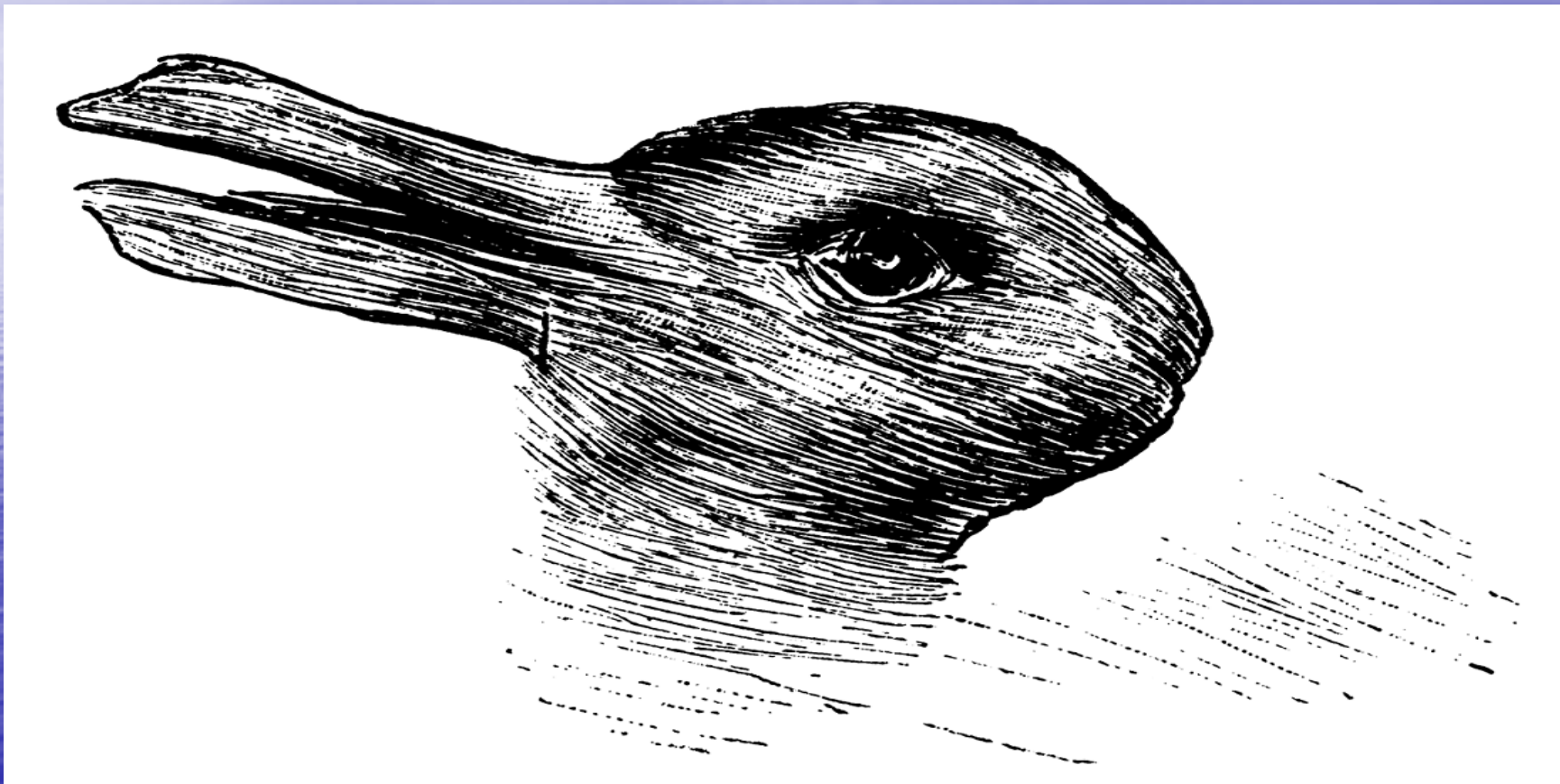


16. Indeno(1,2,3-c,d)pyrene (InP)



| ukazovatel' | jednotka | vstupná hodnota |
|---------------------------|----------|-----------------|
| NELIR | mg/kg | 41387,700 |
| EXLGC | mg/kg | 186006,000 |
| Uhl'.index(C10 - C40) | mg/kg | 123510,000 |
| EXLIR | mg/kg | 56480,000 |
| TOC | % | 15,220 |
| Acenaftylén | mg/kg | 38,696 |
| Antracén | mg/kg | 6551,765 |
| B.(b)fluornatén | mg/kg | 765,475 |
| B.(a)antracén | mg/kg | 1629,393 |
| B.(k)fluorantén | mg/kg | 289,094 |
| B.(g.h.i.)perylén | mg/kg | 103,381 |
| B.(a)pyrén | mg/kg | 457,061 |
| Dib.(a,h)antracén | mg/kg | 44,052 |
| Fluorantén | mg/kg | 3436,687 |
| Fenantrén | mg/kg | 6553,360 |
| Fluorén | mg/kg | 3551,765 |
| Chryzén | mg/kg | 5498,792 |
| Indeno (1,2,3 -c,d) pyrén | mg/kg | 165,372 |
| Pyrén | mg/kg | 4876,317 |
| Acenaftén | mg/kg | 3465,391 |

V závislosti od uhla pohľadu sanáciu
môžeme riešiť ako zajac alebo kačka



Analýza problému ZAJAC – jednoduchší přístup



Laboratórna zostava na vykonanie respiračných testov



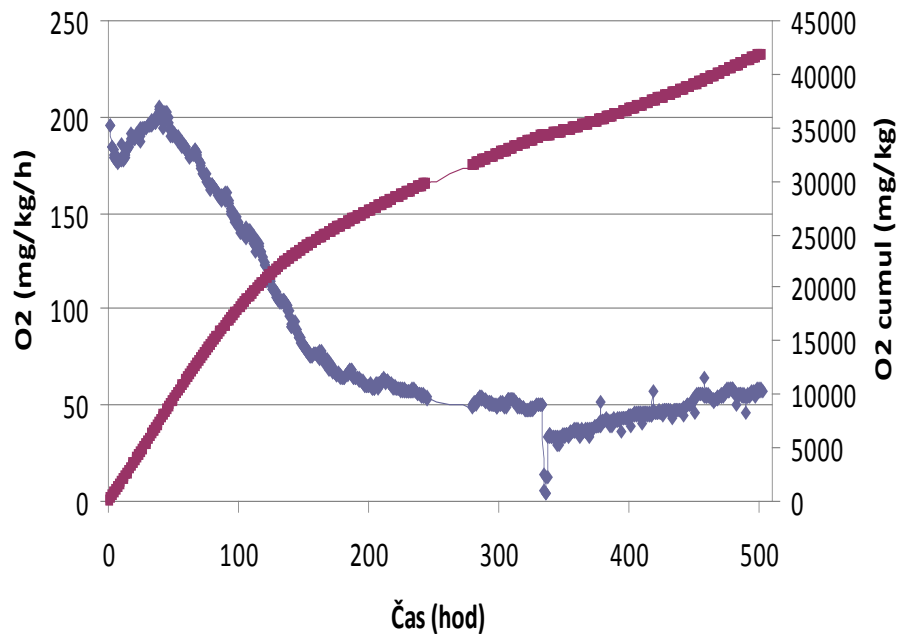
VÝSLEDKY SKÚŠOK PRED A PO BIODEGRADÁCII

| ukazovateľ | jednotka | vstupná hodnota | výstupná hodnota | rozdiel |
|---|----------|-----------------|------------------|-----------------|
| NEL _{IR} | mg/kg | 41387,700 | 45090,200 | 8,946% |
| EXL _{Gc} | mg/kg | 186006,000 | 167309,000 | -10,052% |
| Uhľ.index(C ₁₀ - C ₄₀) | mg/kg | 123510,000 | 119637,000 | -3,136% |
| EXL _{IR} | mg/kg | 56480,000 | 62520,000 | 10,694% |
| TOC | % | 15,220 | 13,010 | -14,520% |
| Acenaftylén | mg/kg | 38,696 | 33,991 | -12,159% |
| Antracén | mg/kg | 6551,765 | 5686,363 | -13,209% |
| B.(b)fluornatén | mg/kg | 765,475 | 642,358 | -16,084% |
| B.(a)antracén | mg/kg | 1629,393 | 1328,468 | -18,469% |
| B.(k)fluorantén | mg/kg | 289,094 | 247,909 | -14,246% |
| B.(g.h.i.)perylén | mg/kg | 103,381 | 88,139 | -14,744% |
| B.(a)pyrén | mg/kg | 457,061 | 396,402 | -13,272% |
| Dib.(a,h)antracén | mg/kg | 44,052 | 37,648 | -14,537% |
| Fluorantén | mg/kg | 3436,687 | 6435,893 | 87,270% |
| Fenantrén | mg/kg | 6553,360 | 5688,919 | -13,191% |
| Fluorén | mg/kg | 3551,765 | 3360,059 | -5,397% |
| Chryzén | mg/kg | 5498,792 | 4051,280 | -26,324% |
| Indeno (1,2,3 -c,d) pyrén | mg/kg | 165,372 | 139,208 | -15,821% |
| Pyrén | mg/kg | 4876,317 | 3979,435 | -18,393% |
| Acenaftén | mg/kg | 3465,391 | 2700,665 | -22,068% |

Záznam z respiračních testů

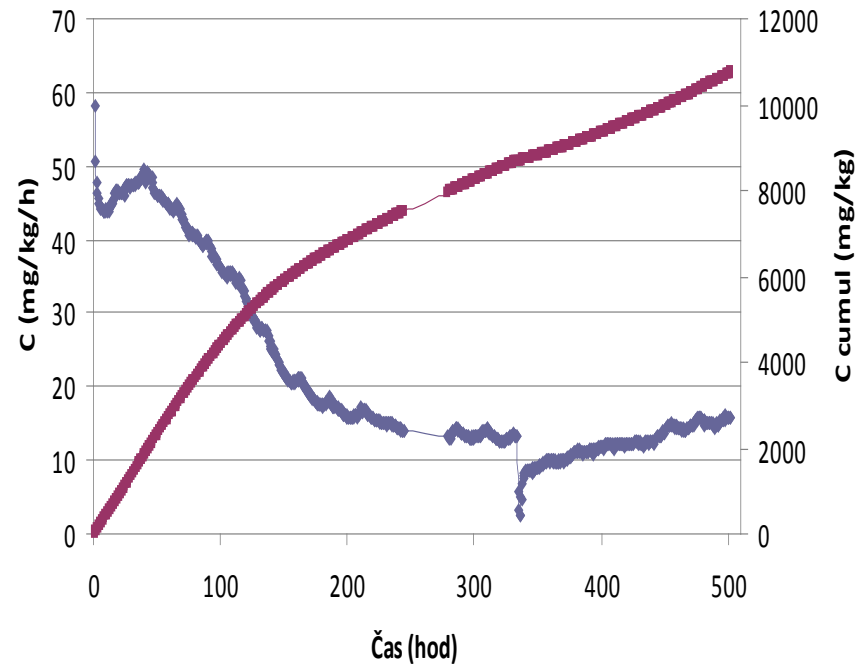
Kyslík

—◆— O₂ (mg/kg/h)
—■— O₂ cumul (mg/kg)

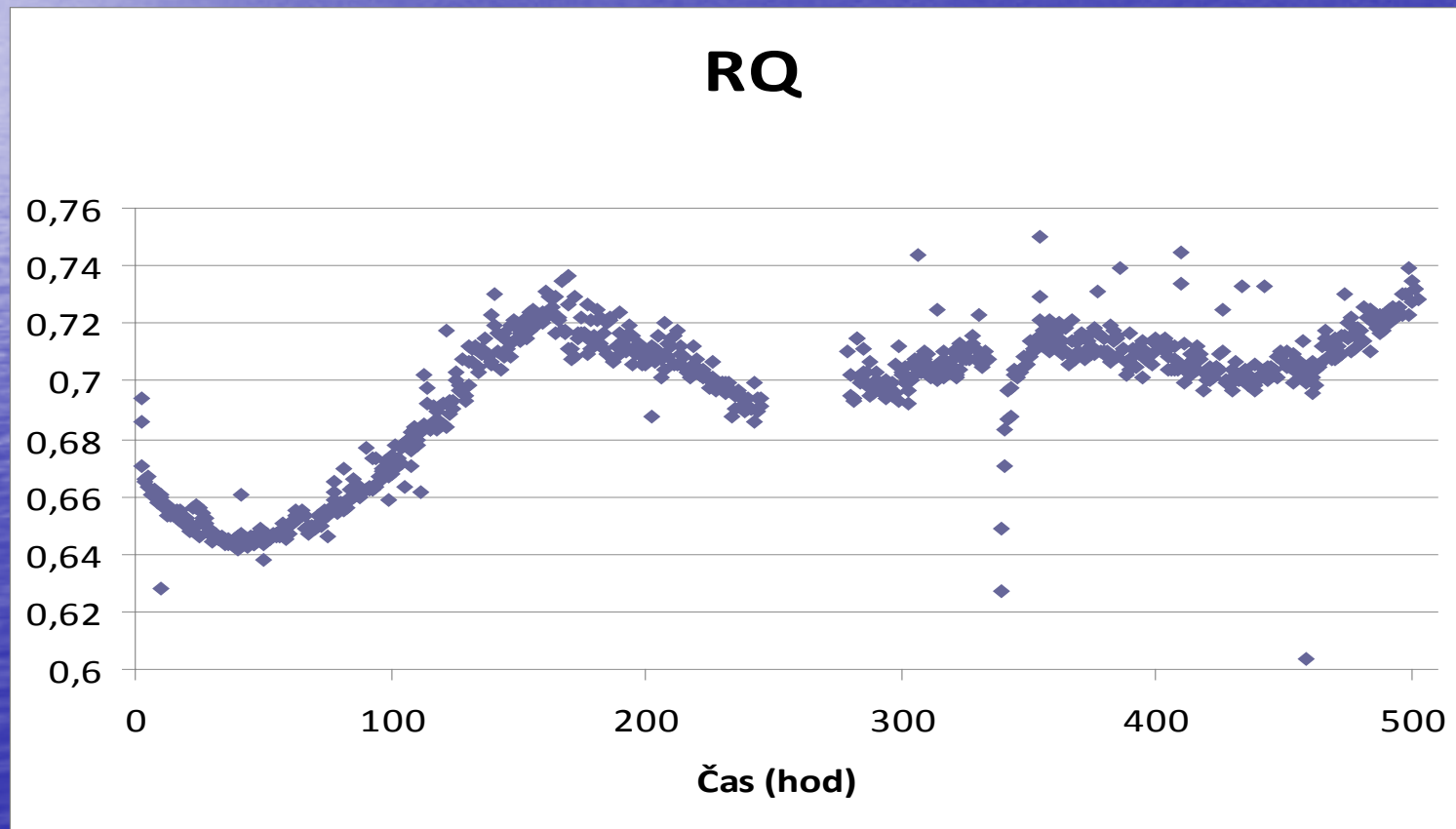


Uhlík

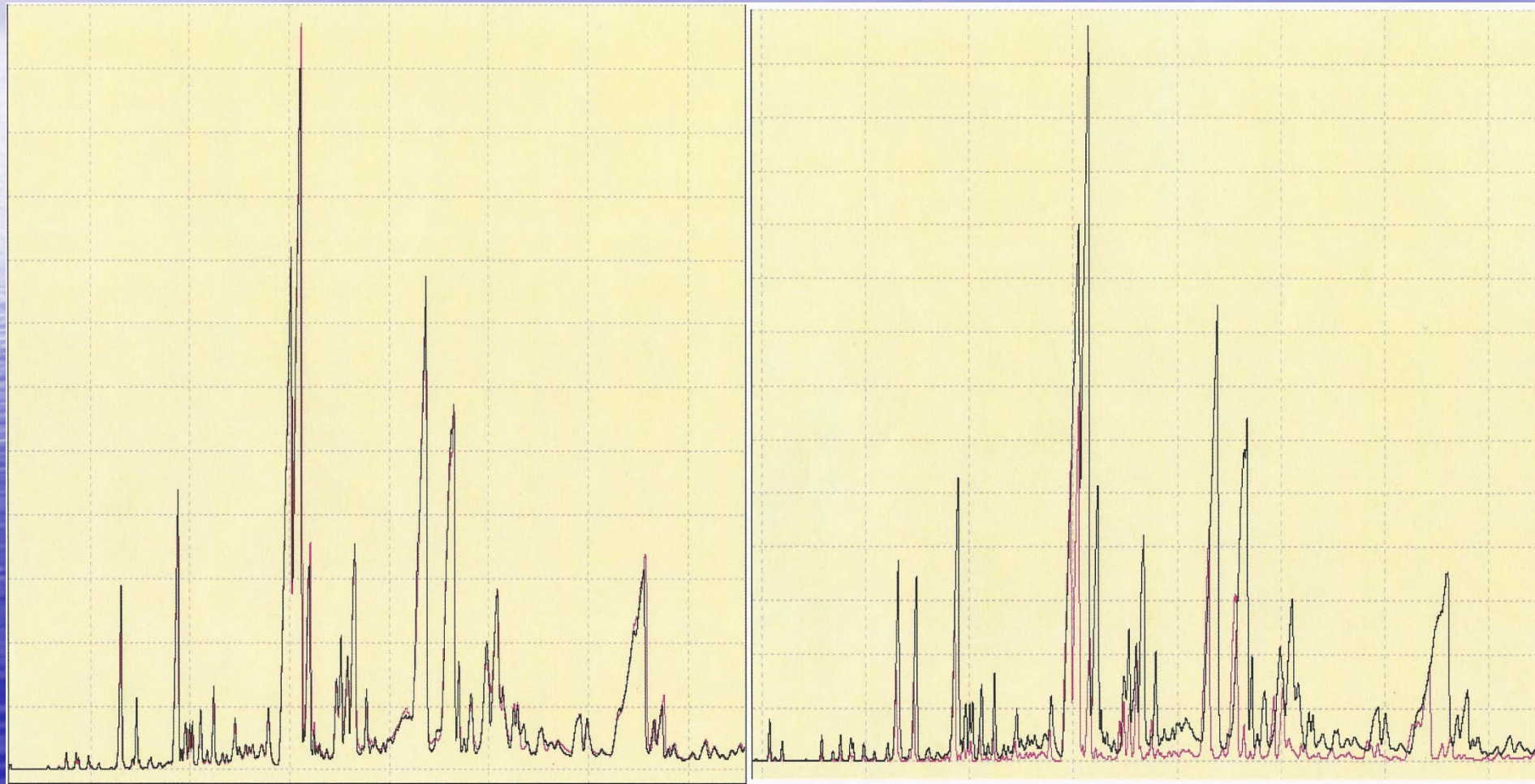
—◆— C (mg/kg/h)
—■— C cumul (mg/kg)



Priebeh respiračných kvocientov



Chromatografický záznam GC FID - porovnanie Uhl'.index(C10 - C40) a EXLGC pred a po biodegradácií



- Na základe vykonaných analýz a laboratórnych testov môžeme navrhnúť technické prvky sanácie, parametre intenzifikácie, časovú a nákladovú prognózu sanácie

.....ale

Analýza problému KACKA –
zložitejší prístup
zajac + neistoty = KAČKA



Zjednodušenia vyplývajúce predovšetkým z ekonomických dôvodov :

- Existuje vyše 350 druhov polyaromátov
- Väčšinou stanovujeme 12 alebo 16 druhov polyaromátov, len tieto vstupujú do RA
- Suma polyaromátov sa stanovuje len ako súčet vyhodnotených individuálnych PAU
- Niektoré radikály naviazané na PAU /ktoré nestanovujeme/ zhoršujú nebezpečné vlastnosti PAU

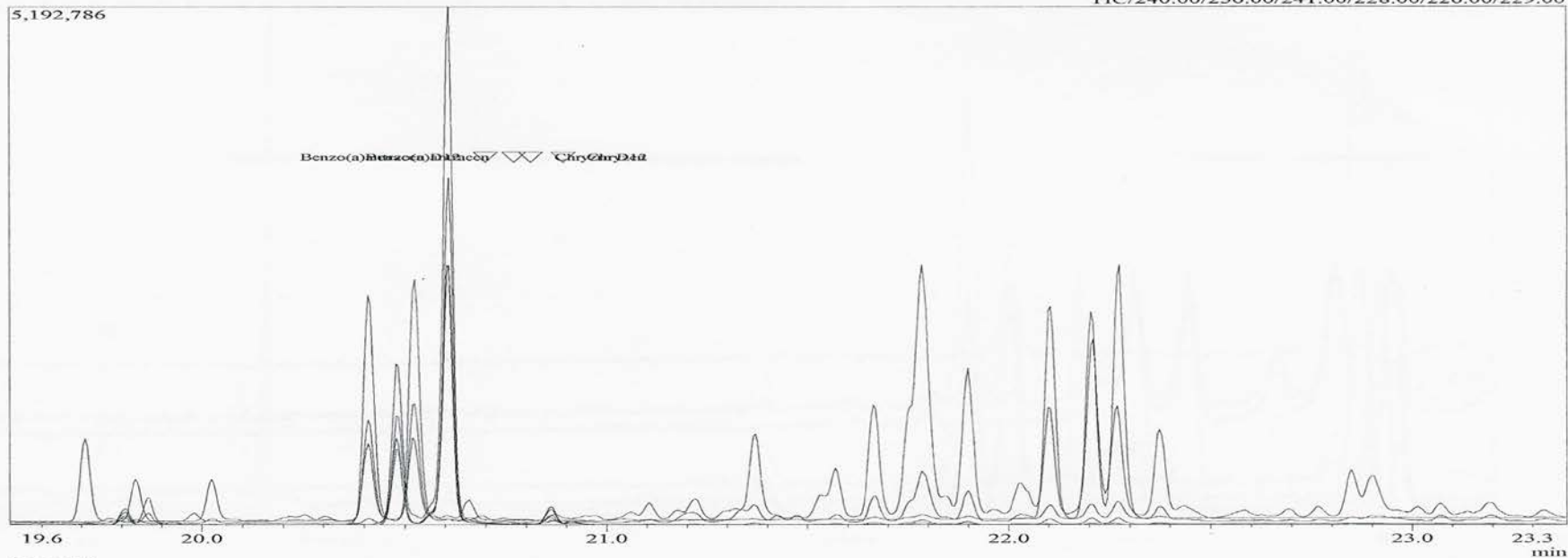
| | | | | | | |
|----|---|---|------------------------|--|-------------------------|------------------------|
| 1 | Protokol o skúške č.: 15/10402 | | | | | |
| 2 | | | | | | |
| 3 | P.Č.: 1 Číslo vzorky: 1 | 3-010268 Typ vzorky: Odpady Chemický rozbor | | | | |
| 4 | Označenie vzorky: 050107 -G2 - nativna vzorka | | | | | |
| 5 | Meraná veličina / parameter/ analyt | Meracia jednotka | Výsledok skúšky | Meraná veličina / parameter/ analyt | Meracia jednotka | Výsledok skúšky |
| 6 | naftalén | mg/kg sušiny | 7.76 | kyanidy ľahkovoľiteľné | mg/kg sušiny | 0.84 |
| 7 | acenaftyén | mg/kg sušiny | <0.06 | NELIČ | mg/kg sušiny | 64841 |
| 8 | acenaftén | mg/kg sušiny | 0.20 | benzén | mg/kg sušiny | 1.341 |
| 9 | fluorén | mg/kg sušiny | 8.46 | toluén | mg/kg sušiny | 0.276 |
| 10 | fenantrén | mg/kg sušiny | 83.57 | etylbenzén | mg/kg sušiny | 0.056 |
| 11 | antracén | mg/kg sušiny | 2.00 | xylény (o,m,p) | mg/kg sušiny | 0.185 |
| 12 | fluorantén | mg/kg sušiny | 540.67 | aromatické uhľovodíky suma | mg/kg sušiny | 1.858 |
| 13 | pyrén | mg/kg sušiny | 1041.37 | fenolový index | mg/kg sušiny | 1.5 |
| 14 | benzo (a) antracén | mg/kg sušiny | 142.69 | strata žiháním pri 550°C | % v sušine | 78.88 |
| 15 | chryzén | mg/kg sušiny | 3.06 | TOC | % v sušine | 41.63 |
| 16 | benzo (b) fluorantén | mg/kg sušiny | 40.67 | uhľovodíkový index | mg/kg sušiny | 25362.0 |
| 17 | benzo (k) fluorantén | mg/kg sušiny | 68.88 | As | mg/kg sušiny | 1.5 |
| 18 | benzo (a) pyrén | mg/kg sušiny | 21.39 | Cd | mg/kg sušiny | <0.3 |
| 19 | dibenzo (a,h) antracén | mg/kg sušiny | <0.06 | Hg | mg/kg sušiny | 0.079 |
| 20 | benzo (g,h,i) perylén | mg/kg sušiny | <0.06 | r pb | mg/kg sušiny | 15 |
| 21 | indeno (1,2,3 c,d) pyrén | mg/kg sušiny | <0.06 | Ni | mg/kg sušiny | <3 |
| 22 | Suma PAU | mg/kg sušiny | 1960.7 | rozpustené látky | mg/kg sušiny | 171000 |
| 23 | PCB suma kongenerov | mg/kg sušiny | 0.28 | analytická vlhkosť | % | 6.30 |
| 24 | Extrahovateľné organicky viazané halogény (EOX) | mg/kg sušiny | 8.4 | pôvodná vlhkosť | % | 14.92 |

EPA databáza

| | | | | | | | | | Contaminant | Screening Levels | | | | | | | |
|-----|---------------------------------|-----|--|-----|------------------------|-------|-----|-----------------------------|--|--------------------------|-----|-------------------------------|-----|--------------------------------------|-----|---|-----|
| key | RfD _o (mg/kg-day) | key | RfC _i (mg/m ³) | key | v o muta- gen | GIABS | ABS | C _{sat} (mg/kg) | Analyte | Resident Soil (mg/kg) | key | Industrial Soil (mg/kg) | key | Resident Air (ug/m ³) | key | Industrial Air (ug/m ³) | key |
| | 6,0E-04 | I | | | | 1 | 0,1 | | Polymeric Methylene Diphenyl Diisocyanate (PMDI) | 8,5E+04 | n | 3,6E+05 | nm | 6,3E-02 | n | 2,6E-01 | n |
| | | | | | | | | | Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) | | | | | | | | |
| | 1,0E-01 | X | 1,0E+00 | X | V | 1 | | 2,6E+02 | Propyl benzene | 3,8E+02 | ns | 2,4E+03 | ns | 1,0E+02 | n | 4,4E+02 | n |
| | | | 3,0E+00 | C | V | 1 | | 3,5E+02 | Propylene | 2,2E+02 | n | 9,3E+02 | ns | 3,1E+02 | n | 1,3E+03 | n |
| | 2,0E+01 | P | | | | 1 | 0,1 | | Propylene Glycol | 1,3E+05 | nm | 1,6E+06 | nm | | | | |
| | | | 2,7E-04 | A | | 1 | 0,1 | | Propylene Glycol Dinitrate | 3,9E+04 | n | 1,6E+05 | nm | 2,8E-02 | n | 1,2E-01 | n |
| | 7,0E-01 | H | 2,0E+00 | I | V | 1 | | 1,1E+05 | Propylene Glycol Monomethyl Ether | 4,1E+03 | n | 3,7E+04 | n | 2,1E+02 | n | 8,8E+02 | n |
| I | | | 3,0E-02 | I | V | 1 | | 7,8E+04 | Propylene Oxide | 2,1E+00 | c* | 9,7E+00 | c* | 7,6E-01 | c** | 3,3E+00 | c** |
| | 7,5E-02 | I | | | | 1 | 0,1 | | Propylamide | 4,7E+02 | n | 6,2E+03 | n | | | | |
| | 1,0E-03 | I | | | V | 1 | | 5,3E+05 | Pyridine | 7,8E+00 | n | 1,2E+02 | n | | | | |

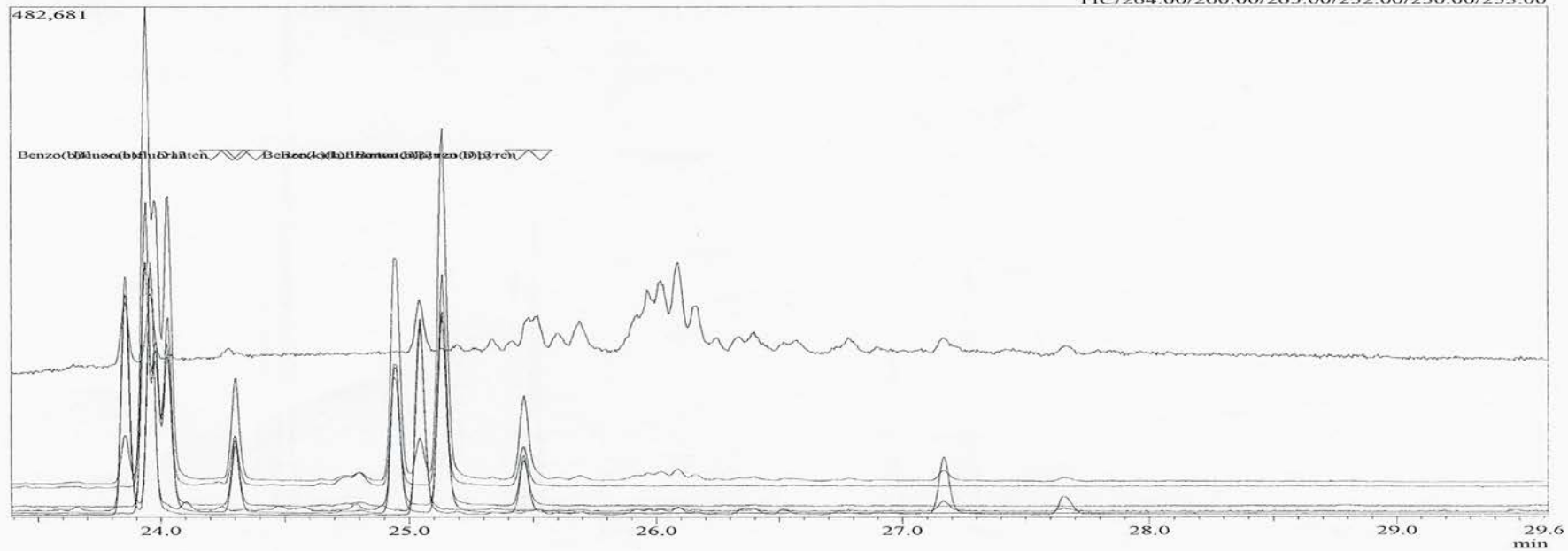
Group #5

TIC/240.00/236.00/241.00/228.00/226.00/229.00



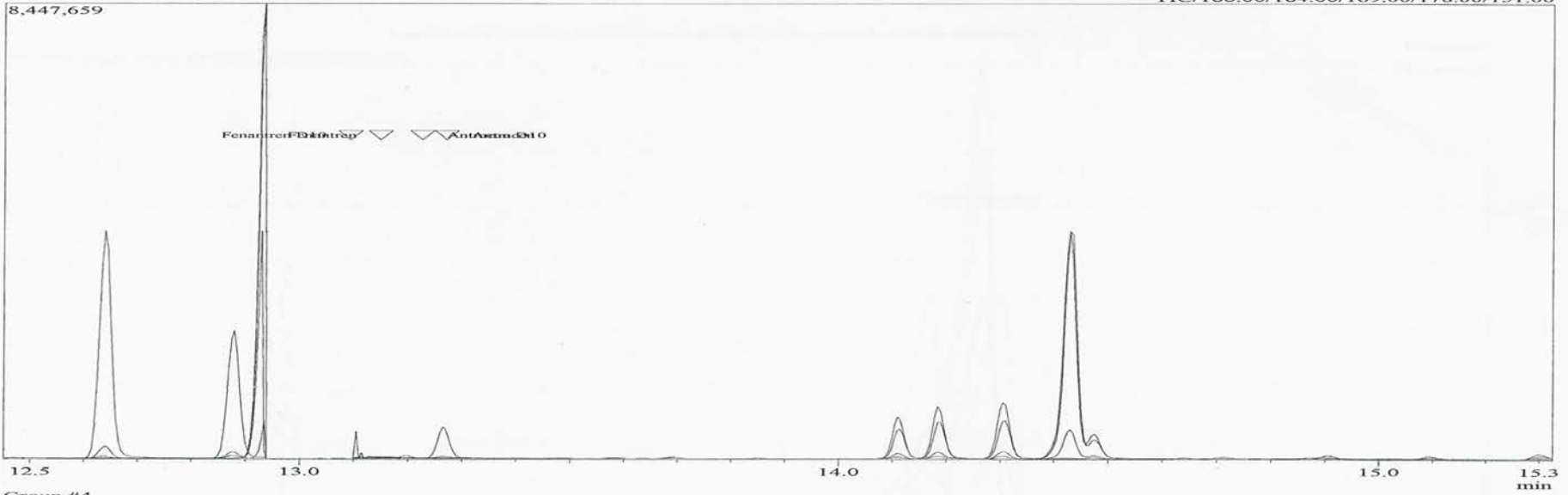
Group #6

TIC/264.00/260.00/265.00/252.00/250.00/253.00



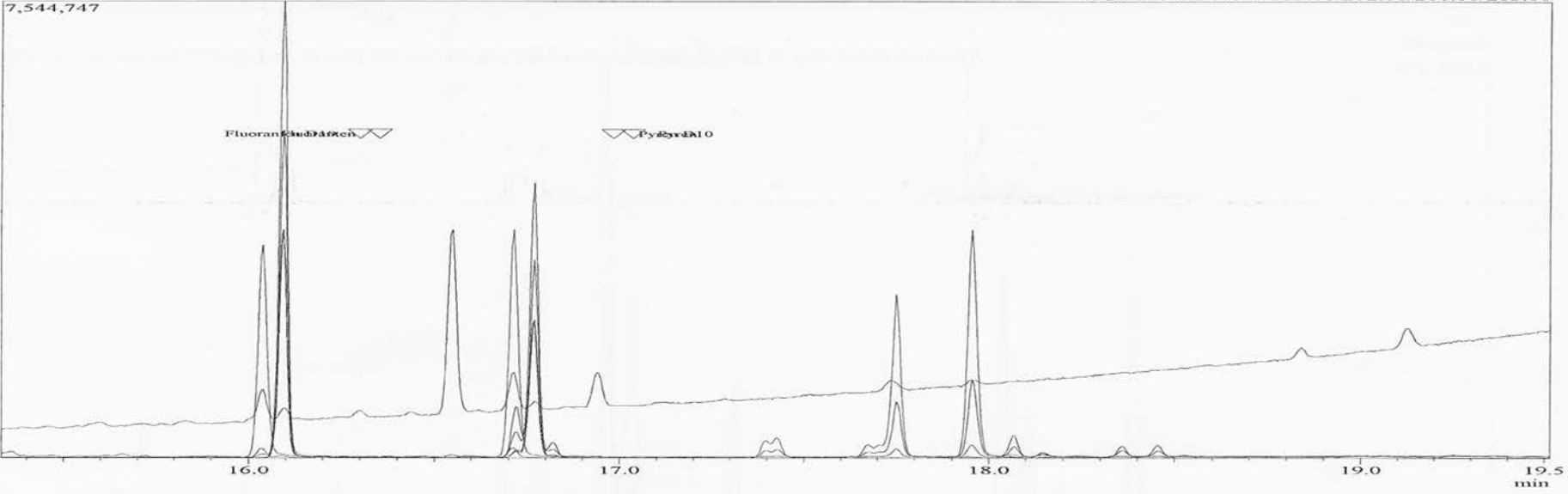
Group #3

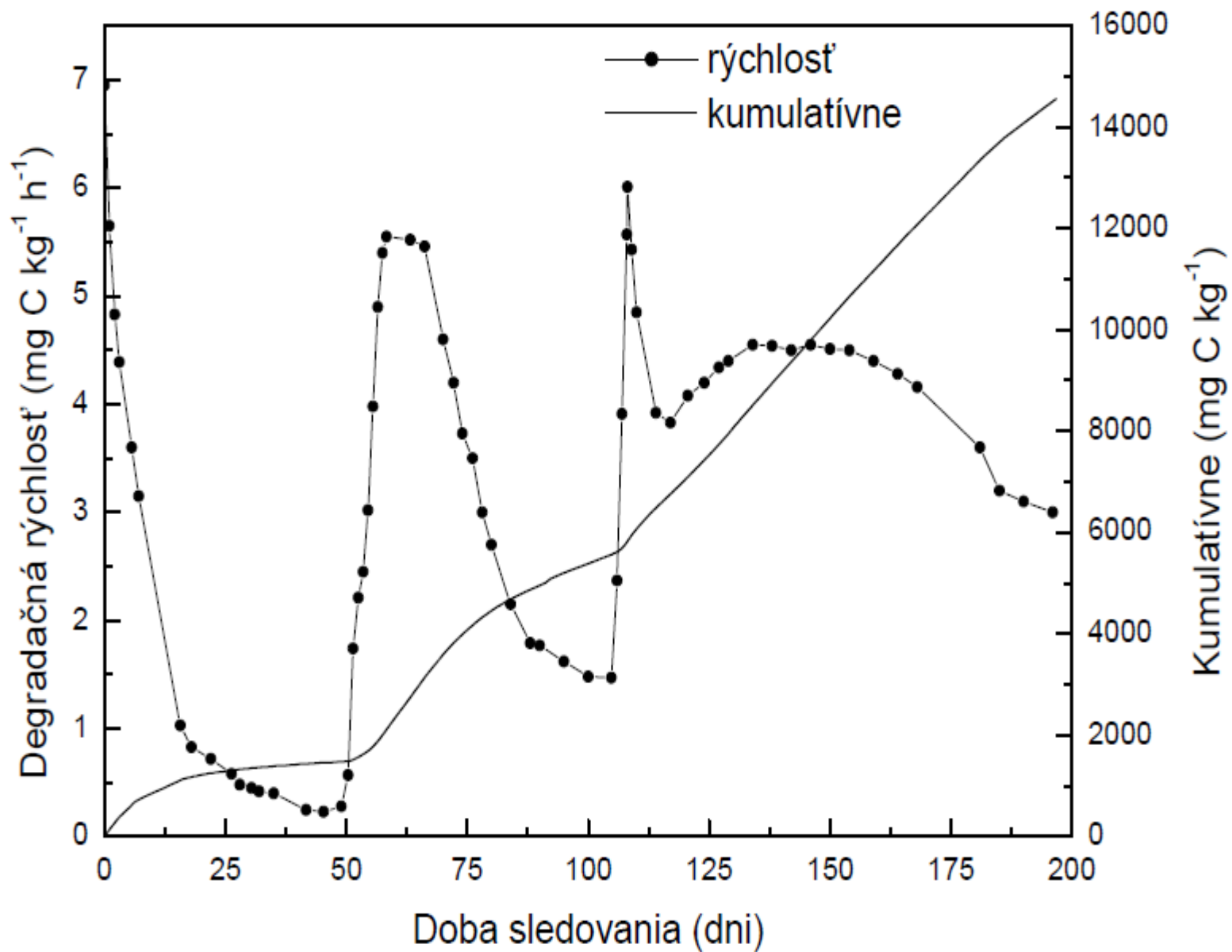
TIC/188.00/184.00/189.00/178.00/151.00



Group #4

TIC/212.00/208.00/213.00/202.00/200.00/203.00





Testy toxicity

- Ekotoxikologické testy sa dajú robiť na ktorejkoľvek úrovni biologickej hierarchie – od molekúl až po ekosystémy.
- Môžu sa sledovať len akútne alebo aj chronické účinky (ktoré môžu byť často oveľa dôležitejšie) sledovaných látok.
- Rozhoduje sa aj o tom, či sú potrebné mnohodruhové testy.
- Základné testy nehodnotia sekundárnych vodných konzumentov, lebo nepočítajú s potravným príjmom testovaných látok vo forme reziduí koncentrovaných v potravnom reťazci.

Nevyhnutné predpoklady na úspech pri sanácií PAU /POPs/

- ❖ Multidisciplinárny riešiteľský kolektív –geológ-chemik-biológ- geochemik
- ❖ V extrémnych prípadoch ako súčasť riešiteľov aj ekotoxikológ
- ❖ Zvýšený dohľad nad lokalitou – maximalizácia laboratórnych prác a optimalizácia technických opatrení
- ❖ Nevyhnutnosť realizácie laboratórnych a pilotných testov – na lokalite nie je čas experimentovať
- ❖ Dôkladné definovanie a analýza neistôt
- ❖ Pri realizácii prác zamerať sa na meranie parametrov znižujúcich mieru neistoty
- ❖ Časté vyhodnocovanie sledovaných parametrov, rýchla spätná väzba, operatívna intenzifikácia procesu

Ďakujem za pozornosť

