

3. METODICKÝ POKYN

odboru ekologických škod MŽP k řešení problematiky stanovení indikátoru možného znečištění ropnými látkami při sanacích kontaminovaných míst

Tento Metodický pokyn byl zpracován ve spolupráci s Českou inspekcí životního prostředí a Českou asociací hydrogeologů. Metodický pokyn je určen pro zaměstnance státní správy a sanační popř. supervizní firmy, které se podílejí na řešení problematiky kontaminovaných míst (např. v rámci odstraňování starých ekologických zátěží po privatizaci, zátěží způsobených činnostmi Sovětské armády, odstraňování zátěží financovaných z fondů EU, aj.).

I) Úvod k problematice:

Tento Metodický pokyn byl zpracován s cílem vyjasnit problematiku vyhodnocení parametru „nepolární extrahovatelné látky“ a parametru „Uhlovodíky $C_{10} - C_{40}$ “ pro stanovování **indikátoru možného znečištění ropnými látkami** (dříve nesprávně používaný termín koncentrace ropných uhlovodíků nebo ropných látek) na kontaminovaných lokalitách. Pro stanovení tohoto indikátoru jsou nejčastěji používány následující dvě metody, a to metoda **infračervené spektrometrie** a metoda **plynové chromatografie**.

Výsledkem stanovení **infračervenou spektrometrií** je parametr „**nepolární extrahovatelné látky**“ (NEL).

Vlastní metoda má několik nevýhod:

- 1) Metoda stanovuje množství extrahovatelných nepolárních látek ropného i neropného původu bez omezení délky jejich řetězce,
- 2) Metodou se stanoví především alifatické uhlovodíky. Pro toxikologicky nejvýznamnější aromatické uhlovodíky je málo citlivá, protože tyto látky lze zachytit až ve vysokých koncentracích¹. K identifikaci znečištění je proto nutná doplňující chromatografická analýza.
- 3) Výsledek stanovení NEL_{IR} je závislý na zvoleném kalibračním referenčním materiálu. Kalibrační materiál vhodný pro všechny případy nebyl nalezen, proto se výpočet provádí podle empirických vztahů nebo se ke kalibraci používá reálná směs uhlovodíků. Není-li způsob kalibrace u výsledků uveden, může to vést k jejich chybné interpretaci.
- 4) Jako extrakční činidlo se nejčastěji používají karcinogenní látky (tetrachlorethen), nebo látky, které mají potenciál poškozování ozónové vrstvy (tetrachlorethen, hexafluorbutan a další chlorované nebo fluorované uhlovodíky),
- 5) je pravděpodobné, že používání těchto látek pro analytická stanovení bude v průběhu několika let zakázáno (freony, které se dříve běžně používaly, již byly v analytické praxi zakázány),
- 6) norma ČSN 75 7505 na stanovení NEL již byla zrušena v roce 2006.

Druhá metoda - **plynová chromatografie** - stanovuje parametr „**Uhlovodíky $C_{10} - C_{40}$** “, jehož výsledkem je stanovení množství extrahovatelných nepolárních látek ropného i neropného původu s 11 až 39 uhlíky v molekule, které se v matici nacházejí. Zároveň je metoda vzhledem k používaným pomocným látkám pro obsluhu méně riziková (jako extrakční činidlo se používá nejčastěji n-hexan, cyklohexan, heptan apod.).

Chromatografickou metodou je v daném rozsahu uhlovodíků $C_{10} - C_{40}$ stanoveno užší spektrum látek než metodou IČ užívanou ke stanovení NEL. Proto bude v některých případech nutné provést doplňující stanovení tak, aby byla zajištěna požadovaná informační hodnota². U zátěží, kde se předpokládá znečištění níže vroucími frakcemi uhlovodíků (např. letecký petrolej, benzín, aj.), je nezbytné realizovat doplňující analýzy na stanovení aromatických uhlovodíků (benzen, toluen, ethylbenzen a xylen, tzv. BTEX). U zátěží, kde se naopak předpokládá výskyt výše vroucích frakcí (olejů, mazutů, apod.) je potřeba stanovit polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU). Dále je obecně doporučováno i doplňující stanovení extrahovatelných látek gravimetrickou metodou dle ČSN 75 7508³.

Z hlediska použití odlišných rozpouštědel a z hlediska různorodosti sledovaných látek nejsou většinou výsledky stanovené zmínovanými metodami porovnatelné. V obou metodách jsou polární látky navíc odstraňovány různými typy sorbentů, které vykazují různou sorpční schopnost vůči některým typům látek.

¹ Ze záznamu spektra v mezích vlnočtů od 2400 cm^{-1} do 3400 cm^{-1} lze jen hrubě odhadnout o jakou směs uhlovodíků se jedná. S použitím přístrojů, které měří při jednom vlnočtu, není ani tento hrubý odhad možný - zejména se zcela ztratí informace o případném výskytu aromatických uhlovodíků (např. BTEX).

² Doplňující stanovení toxikologicky významných BTEX a PAU se musí provádět i v případě, že se k orientačnímu stanovení používá IR spektrometrie (viz článek 9.1 ČSN 75 7505), vzhledem k malé citlivosti IR spektrometrie vůči aromátům.

³ Např. mazací oleje obsahují uhlovodíky těžší než C_{40} , ale ne ve formě PAU.

Chromatografická metoda podává poněkud přesnější informace o charakteristickém spektru ropného znečištění než infračervená spektrometrie. Z tohoto důvodu byla také plynová chromatografie zavedena v novele nařízení vlády č. 229/2007 Sb, kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, které tak sleduje celoevropský trend použití metod na stanovení ropných uhlovodíků popisujících tento typ znečištění pomocí profilu konkrétních kontaminantů. Celkovým trendem je metodicky sjednotit stanovení indikátoru možného znečištění ropnými látkami pro jednotlivé složky životního prostředí v rámci řešení všech otázek znečištění těchto složek ropnými látkami.

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

II) Přehled souvisejících norem:

ČSN 75 7505 – Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie (NEL_{IR}) - (srpen 1998, v březnu 2005 byla vydána **ZMĚNA Z1**) – tato norma byla zrušena v roce 2006

ČSN EN 14039 – Charakterizace odpadů – Stanovení obsahu uhlovodíků C₁₀ – C₄₀ plynovou chromatografií (květen 2005)

ČSN EN ISO 9377-2 Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek Část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem (říjen 2001)

ČSN EN ISO 9377-2 Změna Z1 – Jakost vod – Stanovení uhlovodíků C₁₀ – C₄₀. – Část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem (květen 2007) - tato norma mění z předchozí normy termín „nepolární extrahovatelné látky“ na termín „uhlovodíky C₁₀ – C₄₀“

ČSN 75 7508 Jakost vod - **Stanovení extrahovatelných látek gravimetrickou metodou (EL-GR)** – tato norma byla vydána v roce 2003 jako reakce na kritické připomínky ke stanovení extrahovatelných látek IR spektrometrií.

III) Metodický postup řešení

S ohledem na fázi řešení starých ekologických zátěží na jednotlivých lokalitách MŽP požaduje, aby byl respektován následující postup:

1. U lokalit, kde nebylo dosud vydáno rozhodnutí o uložení opatření k nápravě, je potřebné stanovovat v rámci laboratorních analýz parametr „Uhlovodíky C₁₀ – C₄₀“ jak pro podzemní vodu⁴, tak i pro zeminy a stavební konstrukce. Analýza rizika zpracovaná podle MP MŽP z roku 2005 pak musí hodnotit reálná rizika pro konkrétní uhlovodíky zjištěné kvalitativní analýzou. Zároveň je požadováno realizovat i další doplňující analytická stanovení (BTEx, PAU, aj.) – viz bod I.
2. U lokalit, na která již byla vydána pravomocná rozhodnutí o uložení opatření k nápravě na parametr „NEL“, je potřebné vycházet ze skutečnosti, že změna metodiky stanovení uhlovodíků nemůže být důvodem pro vydávání nových rozhodnutí dle § 101 správního řádu ani jejich změn. Z tohoto důvodu doporučujeme u těchto případů následující postup:
 - a) u lokalit, kde je zpracováván prováděcí projekt sanačních prací, je potřebné, aby v rámci projektové dokumentace byly již kromě analýz na „NEL“ navrženy i analýzy na stanovení „Uhlovodíků C₁₀ – C₄₀“, a to v takovém množství, aby bylo možné v případě nutnosti koncentrace ropných látek korelovat a porovnat trendy jejich vývoje v dlouhodobějším horizontu (v doporučené délce sledování půl roku nebo alespoň 30 srovnávacích vzorků). V případě odchylky výsledků obou stanovení provedených u definované odebraných dělených vzorků do 30 % lze považovat stanovení ukazatele „Uhlovodíky C₁₀ – C₄₀“ jako dostatečně reprezentativní pro prokazování dosažení cílových parametrů.
 - b) v případě již schválené projektové dokumentace sanačního zásahu a probíhajících sanací, doporučujeme stanovovat parametr NEL i nadále za podmínky platné akreditace laboratoří pro stanovení NEL infračervenou spektrometrií.

⁴ S ohledem na stávající platnost normy ČSN 75 7143 – Jakost vody pro závlahu, kde je dosud uvedena nejvyšší přípustná hodnota jakosti závlahových vod v ukazateli NEL, doporučujeme na lokalitách s předpokladem využití podzemní vody k závlavce stanovovat paralelně i tento parametr a následně i pro něj navrhnout sanační limit. Revize této normy je plánována až roce 2011.

- c) v případě, že nebude možné dále stanovovat akreditovaným postupem parametr NEL a/nebo nebude prokázána dostatečná korelační shoda se stanovením „Uhlovodíků C₁₀ – C₄₀“ (viz bod a), bude požadováno v rámci screeningu znečištění na lokalitě ověření dalších organických látek, zvláště typu těžkých aromatických látek (benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny, apod.) a polycyklických aromatických uhlovodíků. Na základě výsledků screeningu bude stanoveno spektrum relevantních kontaminantů, které budou dále sledovány a zhodnoceny např. formou expertního posouzení nebo aktualizace analýzy rizika. Výsledkem bude stanovení korelačního koeficientu mezi koncentracemi „NEL“ a „Uhlovodíky C₁₀ až C₄₀“. V případě, že je závislost mezi těmito parametry statisticky významná (více než 75 %), pak je možné aproximovat tuto závislost např. lineární regresní funkcí a její rovnici použít k výpočtu. Pokud bude navržený koeficient písemně odsouhlasen orgánem vydávajícím rozhodnutí o opatření k nápravě a zadavatelem sanačních prací, příp. dalších dotčených stran, bude využit při prokazování dosažení sanačních limitů. V případě, kdy nebude dosaženo dohody zúčastněných stran, je nutno **použít přímo výsledky získané rozhodčí metodou, kterou je dle požadavku mezinárodní normalizační komise ČSN EN ISO 9377-2 - stanovení parametru „Uhlovodíky C₁₀ - C₄₀“ metodou plynové chromatografie.**

RNDr. Pavla Kačabová, v.r.
ředitelka odboru