

Fingerprinting – identifikace zdrojů znečištění PAU

Ing. Hedvika Roztočilová, Mgr. Vít Kodeš, Ph.D., Ing. Petr Tušil, Ph.D., MBA



Český
hydrometeorologický
ústav

OBSAH

- Teoretický úvod
- Metodika
- Zdroje PAU v jednotlivých matricích
- Vliv profilu
- Vliv poměru
- Podrobnější hodnocení: Povrchové a podzemní vody
- Závěr



TEORETICKÝ ÚVOD

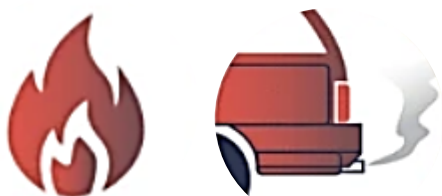
Ropné produkty:

úniky při transportu,
skladování, výrobě,
havárie

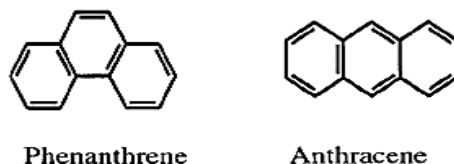
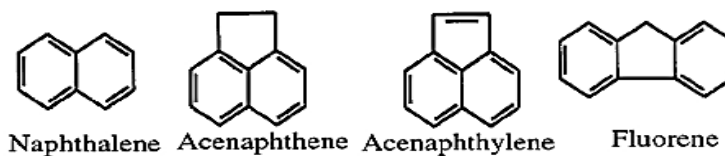


Spalovací procesy:

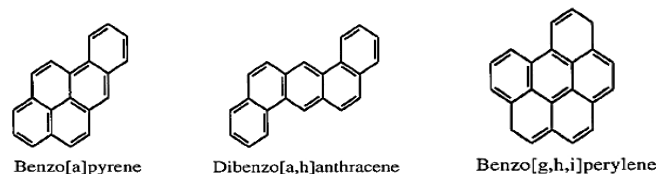
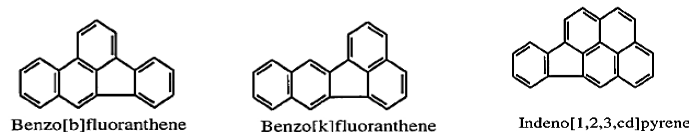
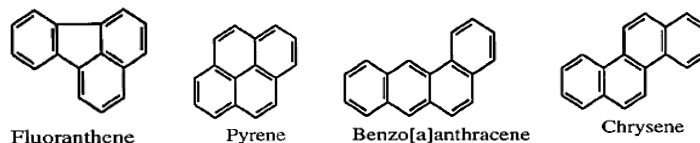
doprava, průmysl –
spalování fosilních
paliv, spalování biomasy



Petrogenní PAU



Pyrogenní PAU



Povrchová voda



Podzemní voda



Sediment



Plaveniny



SPMD



Rybí plůdek



Bentické organismy



Nárost



METODIKA

- Sledované období: **2012 – 2023**
 - Všechny matrice
 - 50 profilů povrchových vod, 20 vrtů
- Sledované období: **2018 – 2023**
 - Povrchové a podzemní vody
 - Všechny profily
- **Výběr poměrů**
 - Kritéria: **Stabilita** (čas, vzdálenost), stejná **M** (stejně vlastnosti), robustnost (matrice), ve vzorcích **nad MS**
 - Definice intervalů
 - Definice kategorií
 - Pouze hodnoty nad MS

Matrice	Počet odběrů za rok	Počet profilů
Povrchová voda	12	834
Podzemní voda	2	716
Sedimenty	2	50
Plaveniny	4	
Sedimentovatelné plaveniny	12	
Nárost	1	
SPMD		
Bentické organismy		
Rybí plůdek		

Použité poměry + kategorie

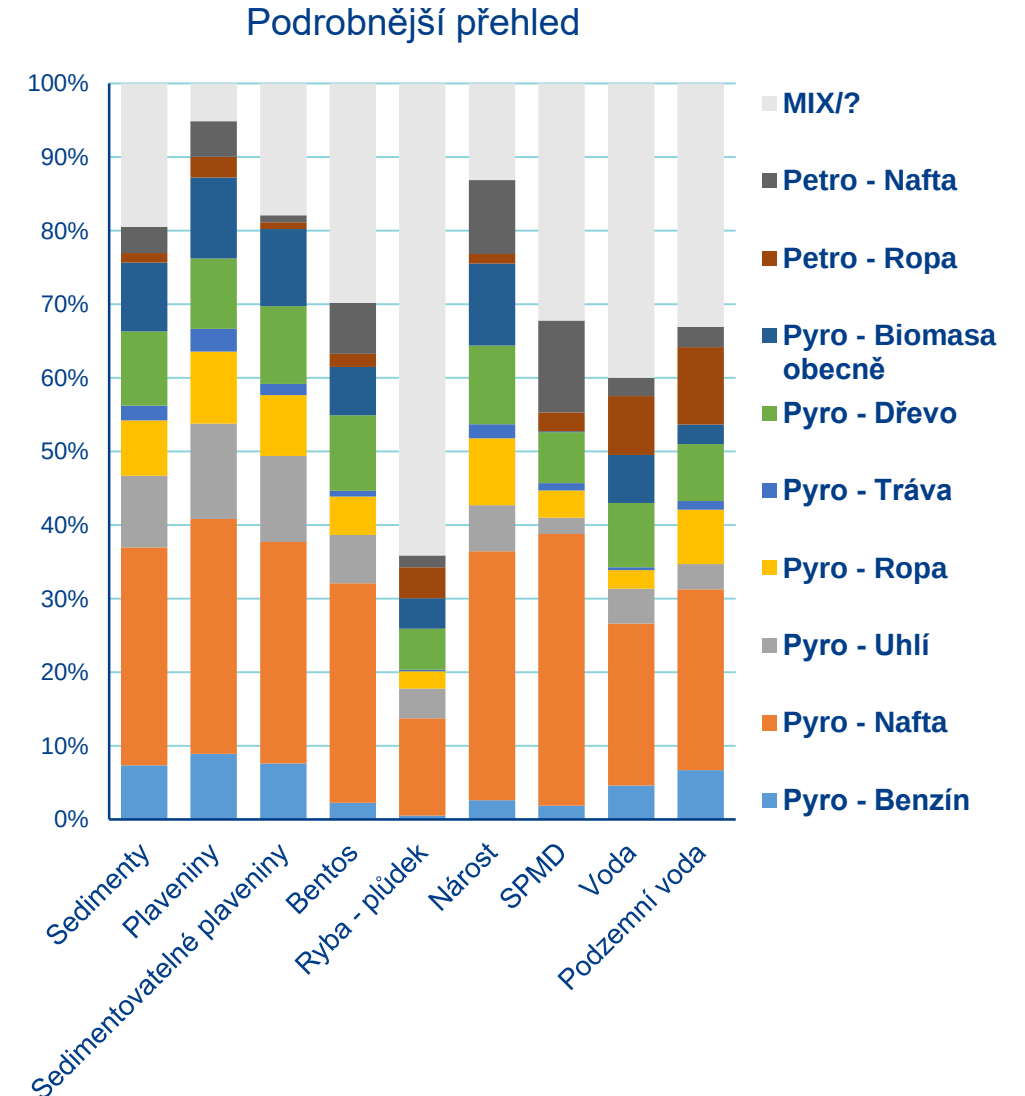
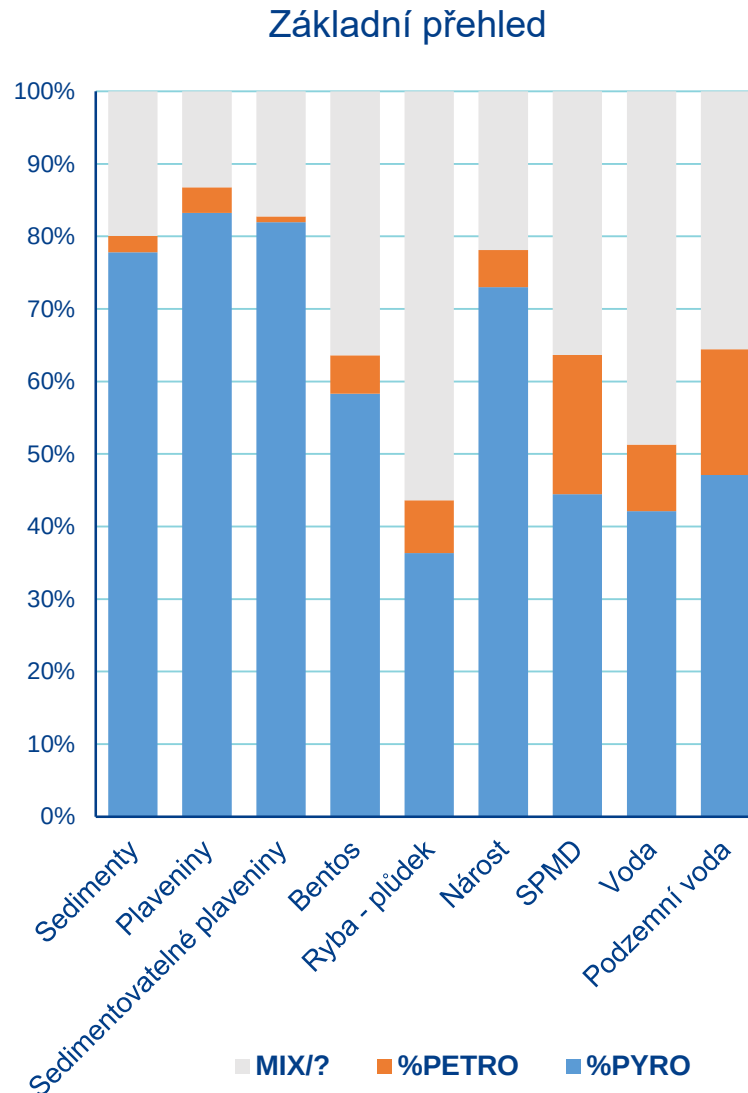
Poměr	PYRO	PETRO	Spalování fos. paliv				Spalování biomasy		Petro	
			Benzín	Nafta	Uhlí	Ropa	Traviny	Dřevo	Ropa	Nafta
ANT / (ANT+FEN)	×	×	×		×	×	×	×	×	×
B[a]A / (B[a]A+CHR)	×	×	×	×	×	×	×		×	×
B[a]P / CHR			×	×						
B[a]P / (B[a]P+CHR)	×	×					×			
B[b]F / B[k]F				×				×		
FLU / (FLU+PYR)			×	×		×				
FLT / B[b]F			×	×						
FLT / (FLT+PYR)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
FLT / PYR	×	×							×	
I[123cd]P / B[ghi]P	×	×		×	×					
I[123cd]P / (I[123cd]P+B[ghi]P)	×	×	×	×	×	×		×	×	×
FEN / ANT	×	×							×	
PYR / B[a]P		×	×	×				×		
PYR / B[b]F			×	×						
ΣCOMB / ΣPAHs	×	×			×				×	
ΣLMW / ΣHMW	×	×							×	

Použité poměry + kategorie

Poměr	Rozsah	Zdroj	Reference
ANT/(ANT+FEN)	0,08 ± 0,03	Pyrogenní – Hnědé uhlí	Yunker et al. 2002
	0,09 ± 0,03	Petrogenní – Nafta	
	< 0,1	Petrogenní	Tobiszewski and Namiesnik, 2012; Sulej et al. 2011; Ray et al., 2008; Ahmed et al. 2017; Yunker et al., 2002
	> 0,1	Pyrogenní – Fosilní paliva	
	0,11 ± 0,05	Pyrogenní – Benzín, Nafta	Yunker et al. 2002
	0,17 ± 0,04	Pyrogenní – Tráviny	
	0,19 ± 0,04	Pyrogenní – Dřevo	
	0,2 ± 0,13	Petrogenní – Uhlí	
	0,33 ± 0,05	Pyrogenní – Uhlí	
	> 0,5	Pyrogenní – Biomasa	Liu et al., 2017; Yunker et al., 2002

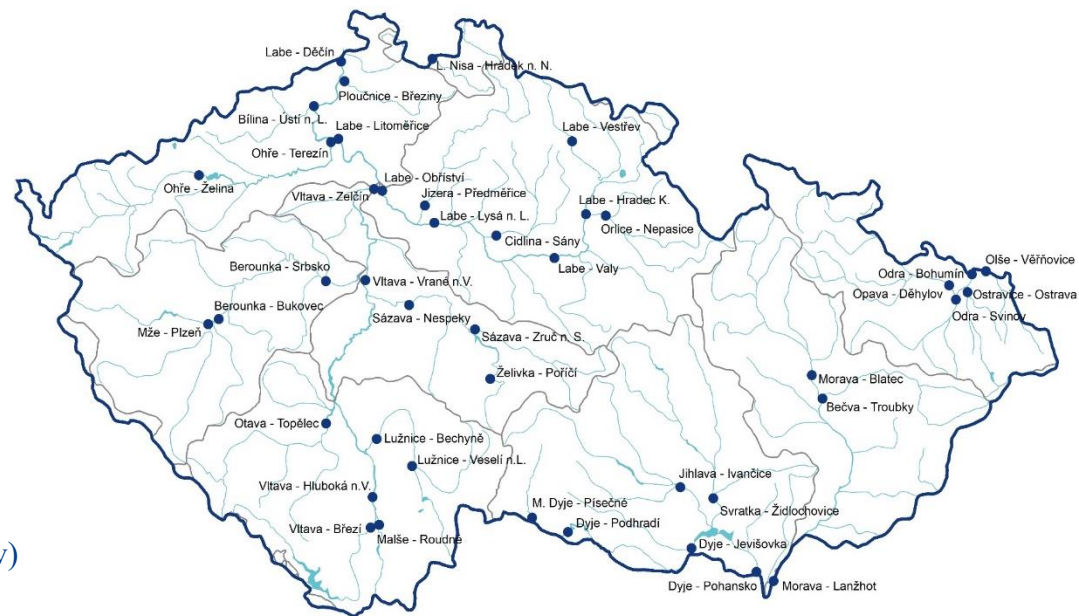
Průměrné zastoupení zdrojů PAU, celá ČR, 2012 - 2023

- Výběr poměrů → intervaly → kategorie → pro každý odběr + poměr → průměr ze všech poměrů v 1 odběru → průměr ze všech odběrů na 1 profilu → průměr ze všech profilů pro každou matici
- Shoda:
 - Abiotické matrice
 - SPMD, podz. voda
- Nafta:benzín = 3:1
- Rybí plůdek
 - Min. dat nad MS

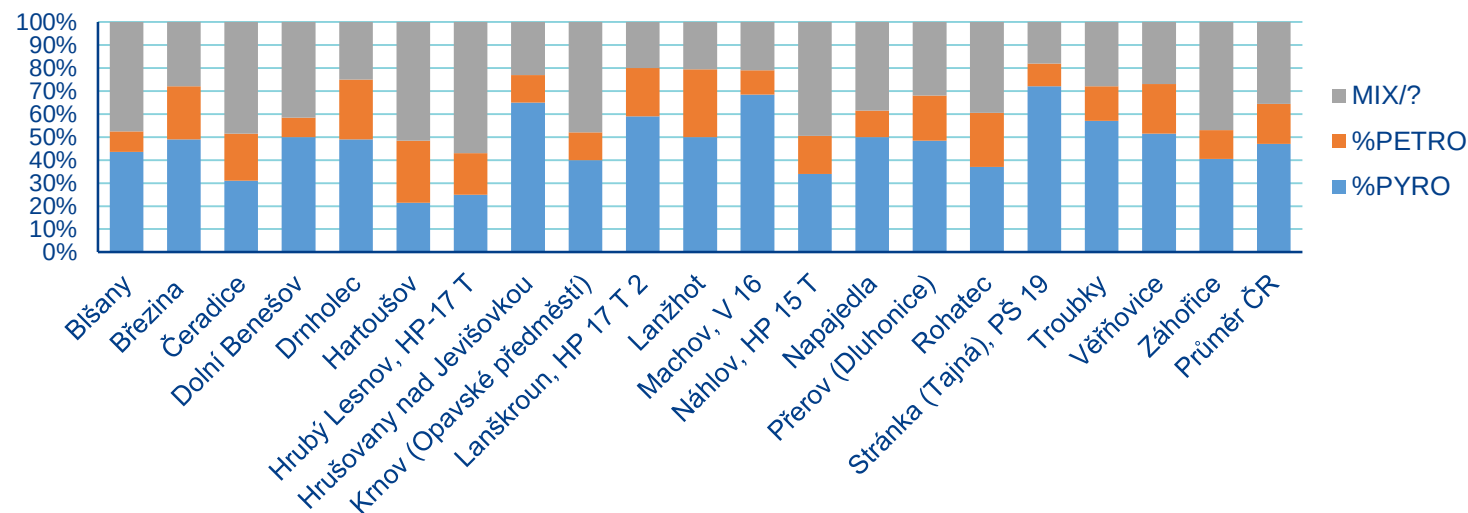


Průměrné zastoupení zdrojů PAU, profily, 2012 - 2023

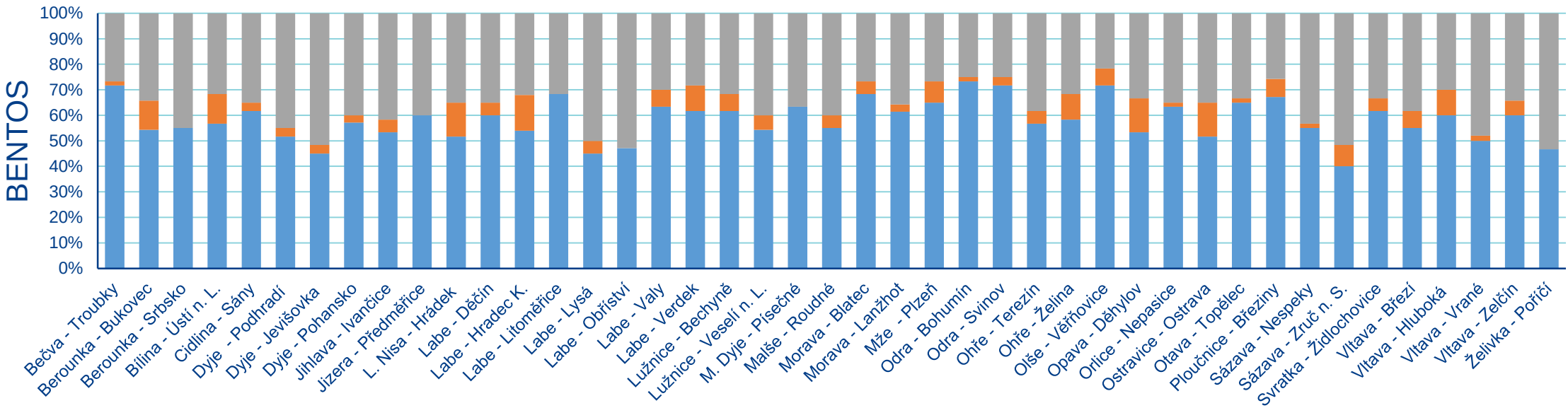
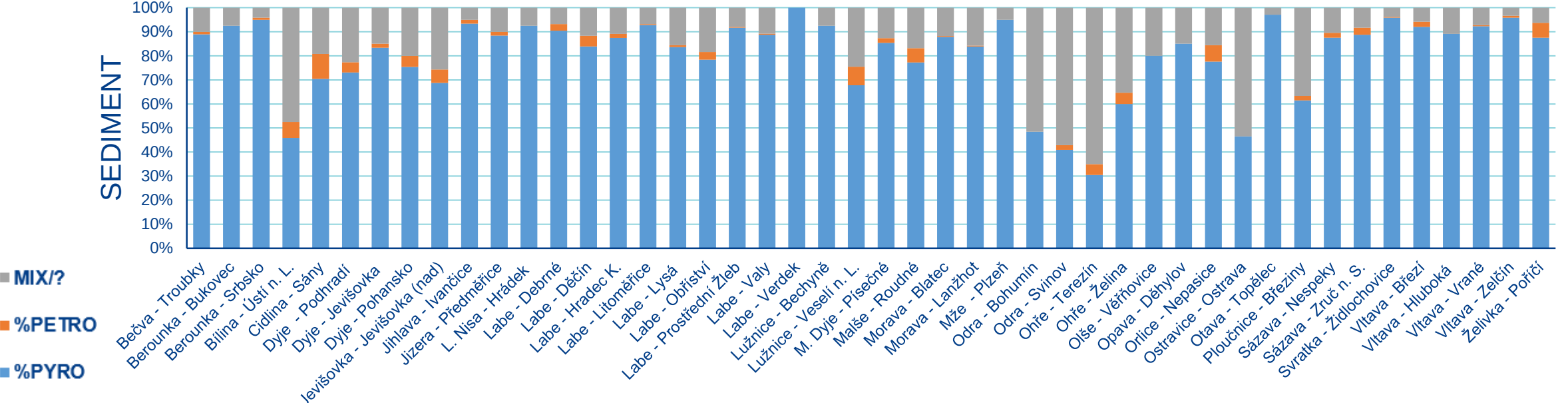
- Shoda s průměrem:
 - Plaveniny (Cidlina – Sány, Labe – Vestřev: 12% PETRO)
 - Sedimentovatelné plaveniny (Bílina – Ústí nad Labem: 10 % PETRO)
 - SPMD (Bílina – Ústí nad Labem: 15 % spalování benzínu)
 - Nárosty (Ostrava – Ostravice, Bílina – Ústí nad Labem: 15 % PETRO)
- Rybí plůdek
 - Kategorie MIX: až 80 % (< MS)
- Sedimenty
 - Odra – Bohumín, Ostrava – Ostravice, Odra – Svinov: PYRO < 50 % (uhelná pánev)
 - Cidlina – Sány: PETRO > 10 %
 - Ohře – Terezín, Bílina – Ústí nad Labem: ROPA
- Bentos
 - Vltava – Hluboká n. V.: 17 % spalování benzínu
- Povrchové vody
 - Bílina – Ústí nad Labem: 25% PETRO (ROPA)
- Podzemní vody
 - Lanžhot, Drholec a Hartoušov: 30 % PETRO



Podzemní vody

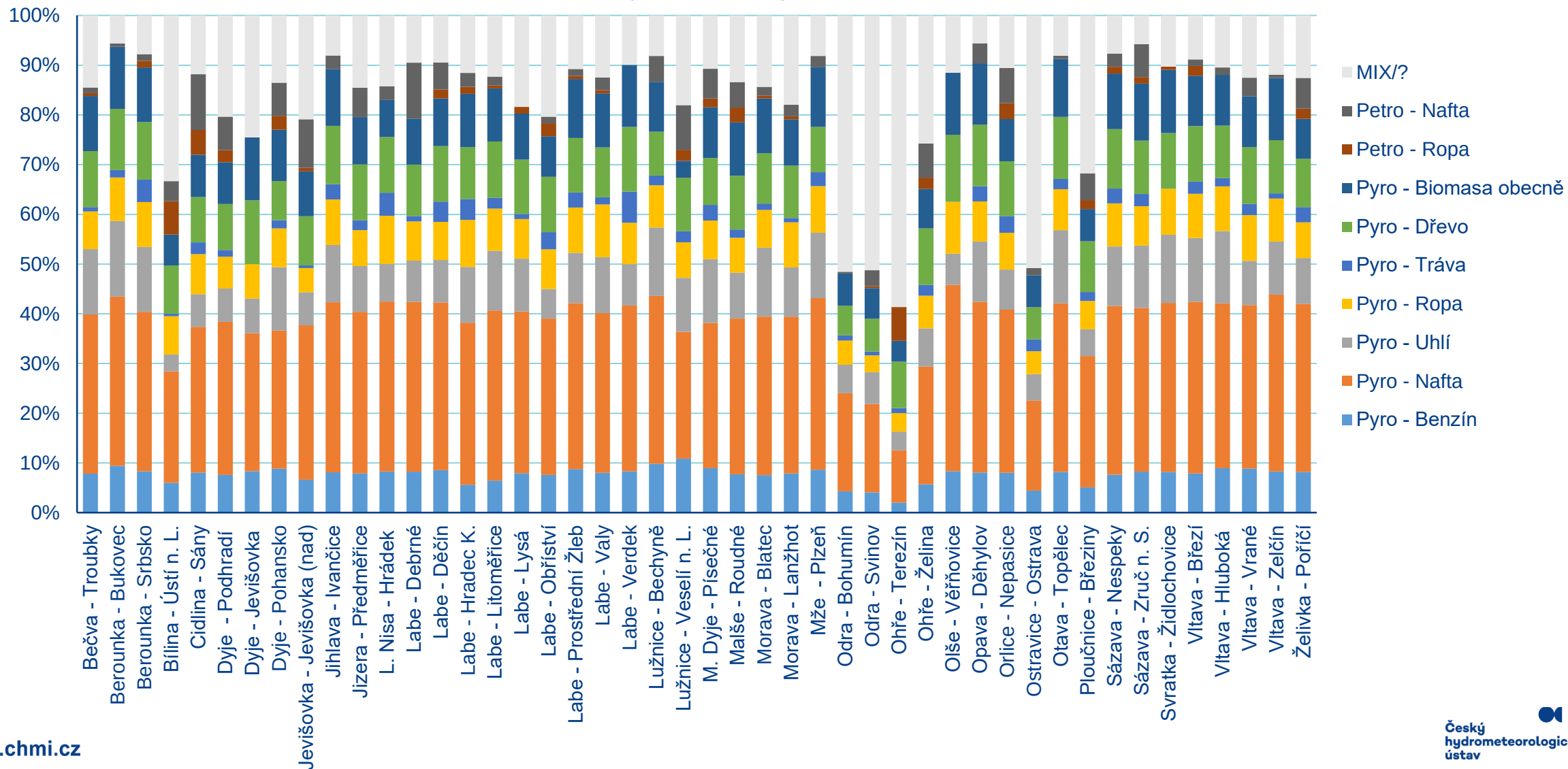


Průměrné zastoupení zdrojů PAU, profily, 2012 - 2023

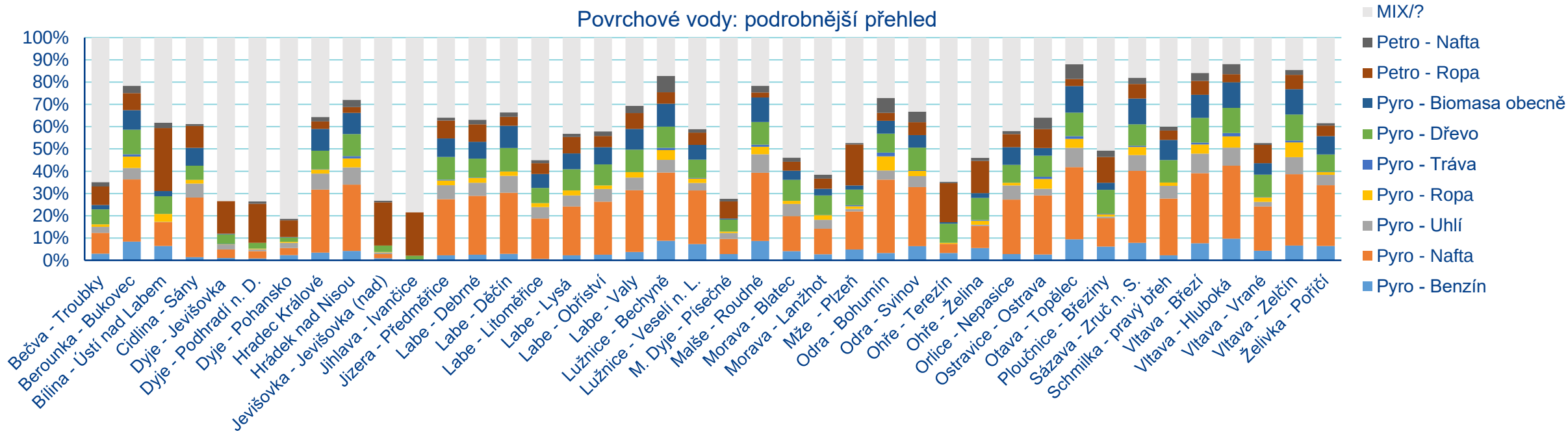
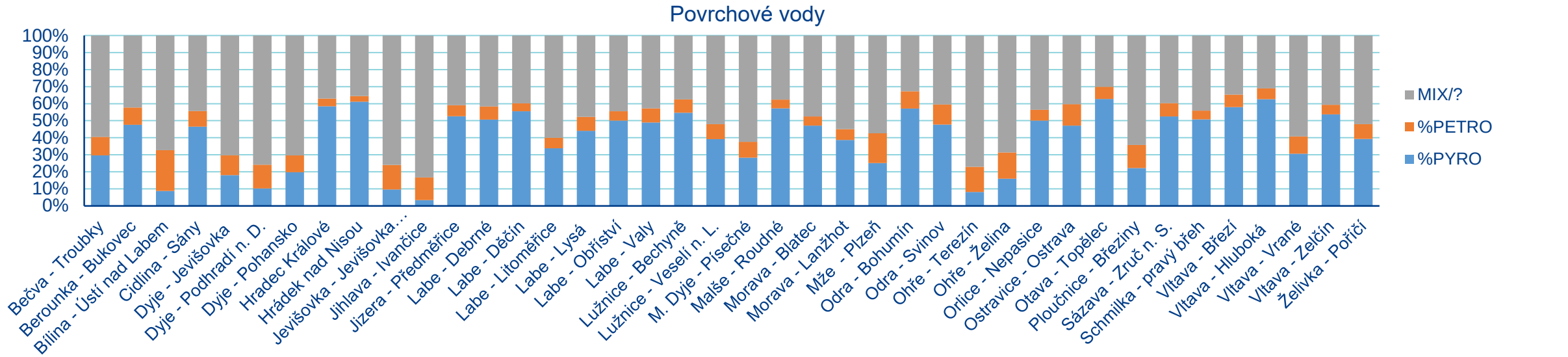


Průměrné zastoupení zdrojů PAU, profily, 2012 - 2023

Sedimenty: podrobnější přehled

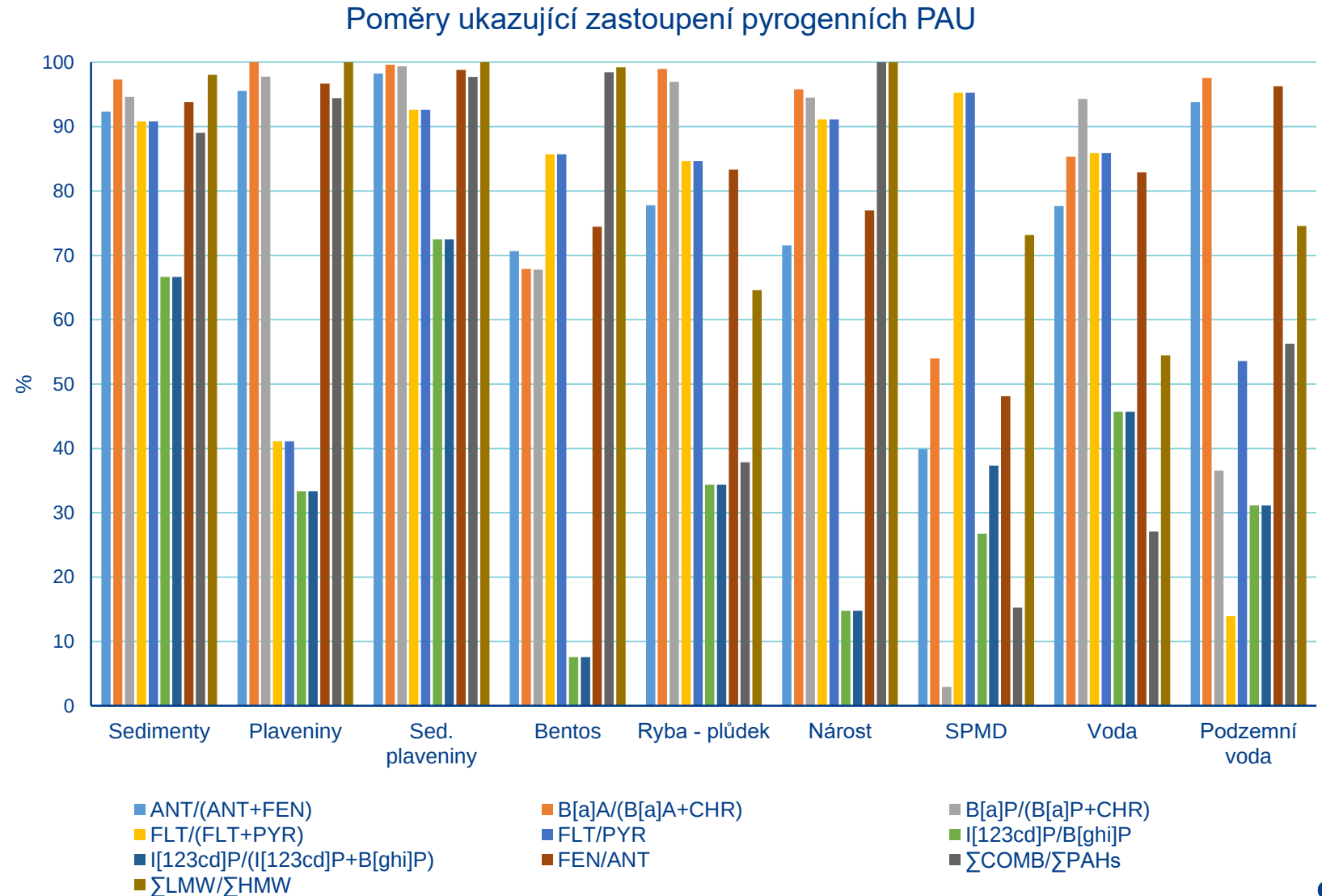


Průměrné zastoupení zdrojů PAU, profily, 2012 - 2023

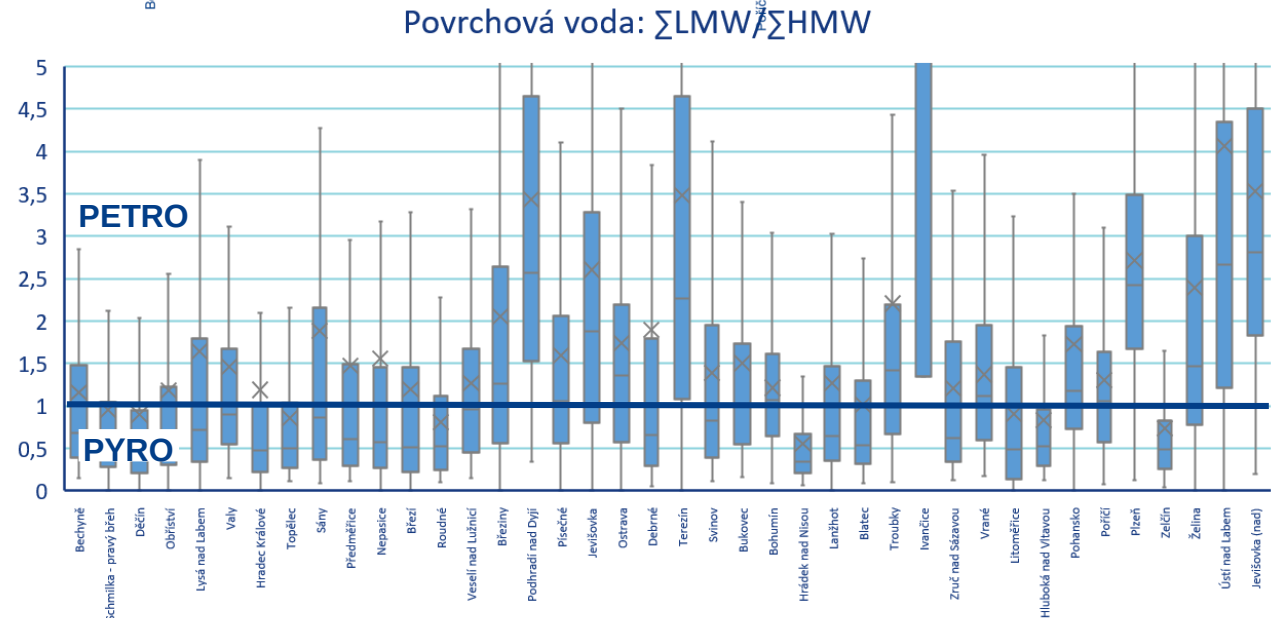
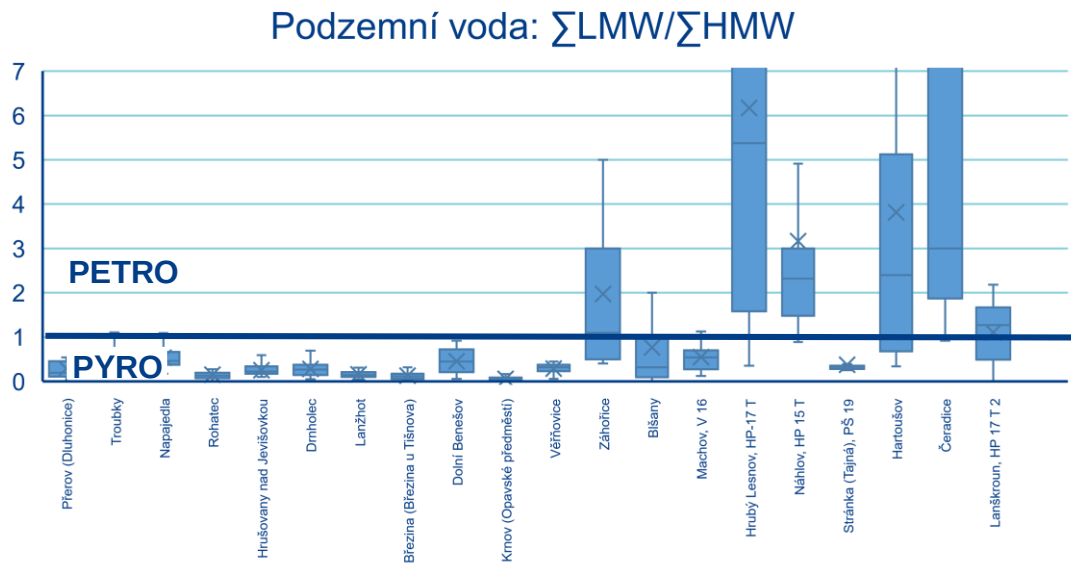
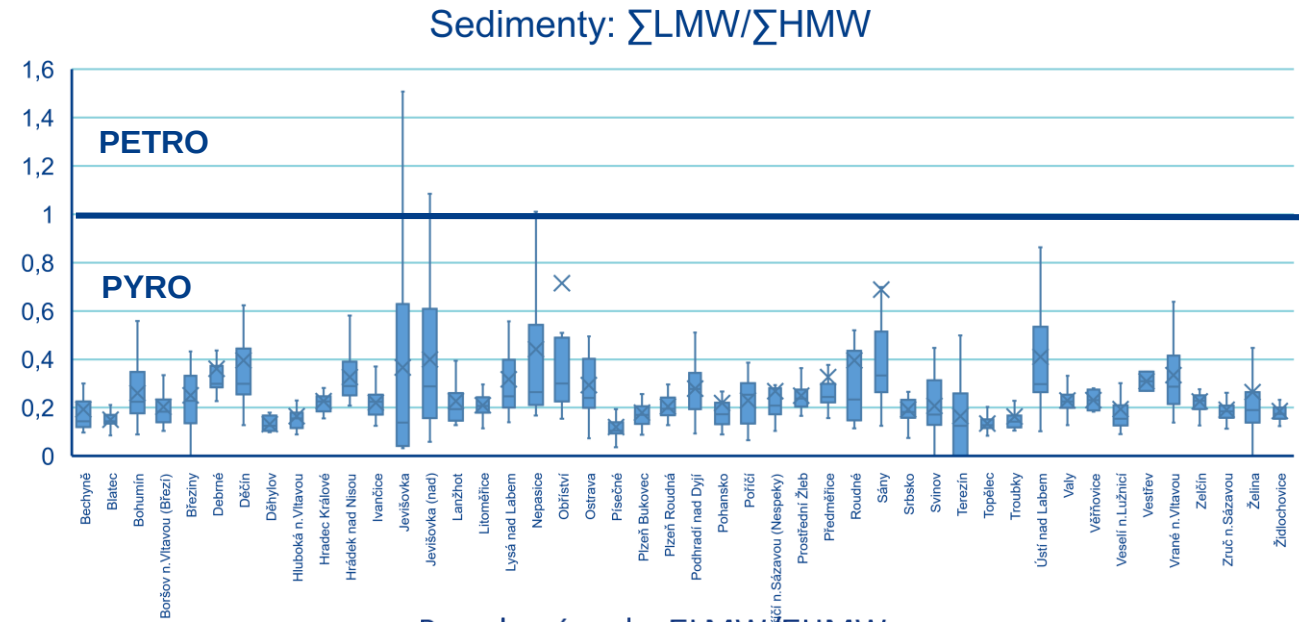
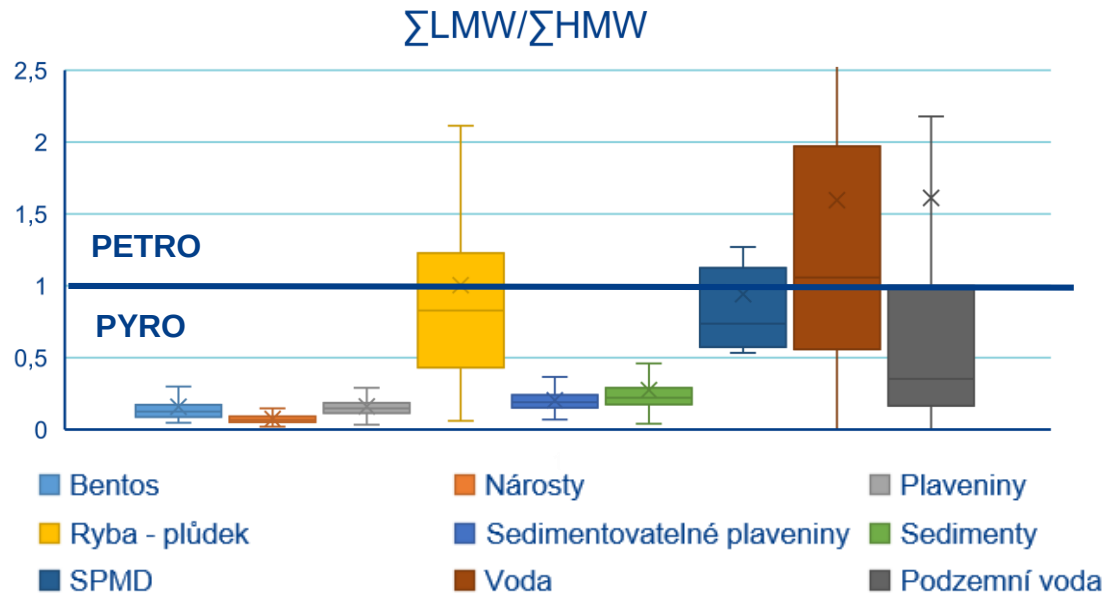


Vliv poměru

- Shoda:
 - Sedimenty
 - Sedimentovatelné plaveniny
- Pyro < 50 %
 - Fluoranthen
 - Pyren
 - Indeno[1,2,3-cd]pyren
 - Benzo[ghi]perylene

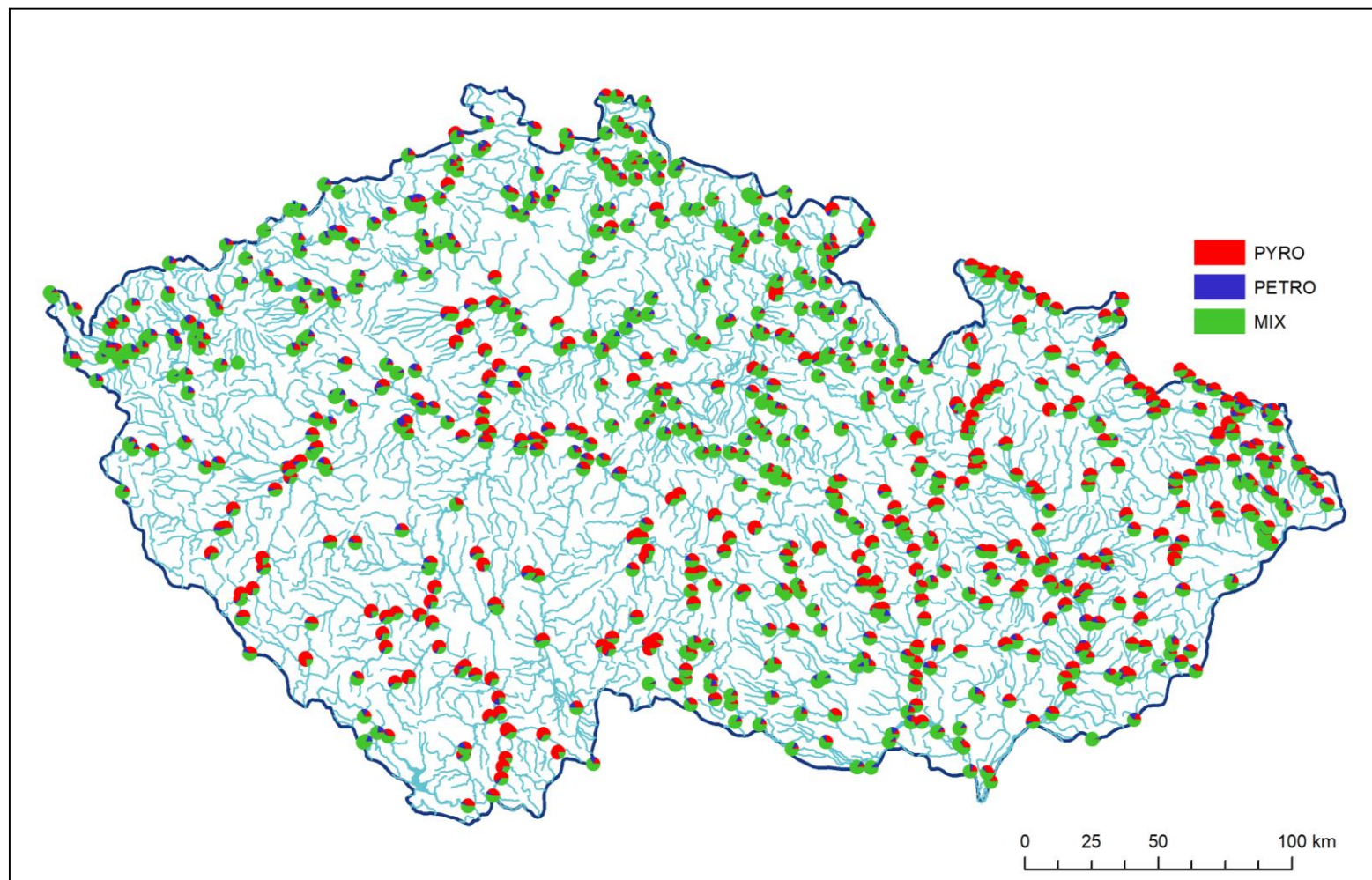


Vliv poměru $\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$ na PYROgenní a PETROgenní PAU

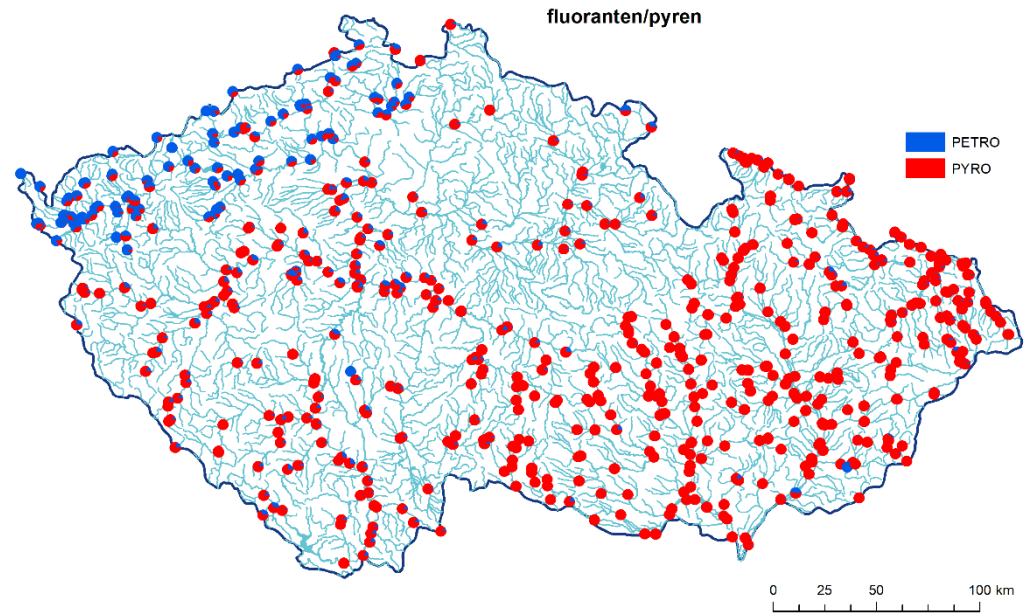
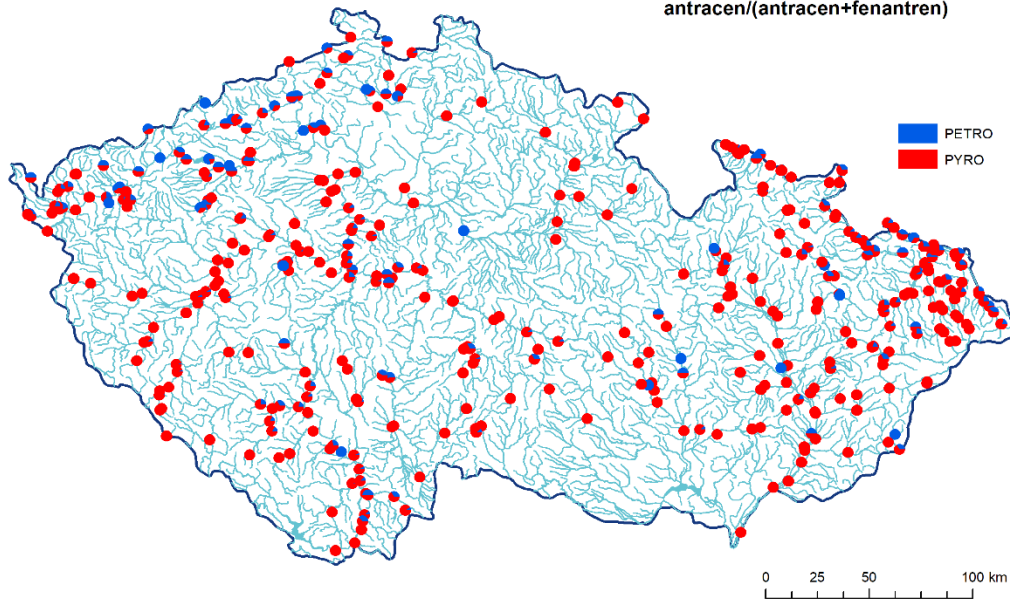
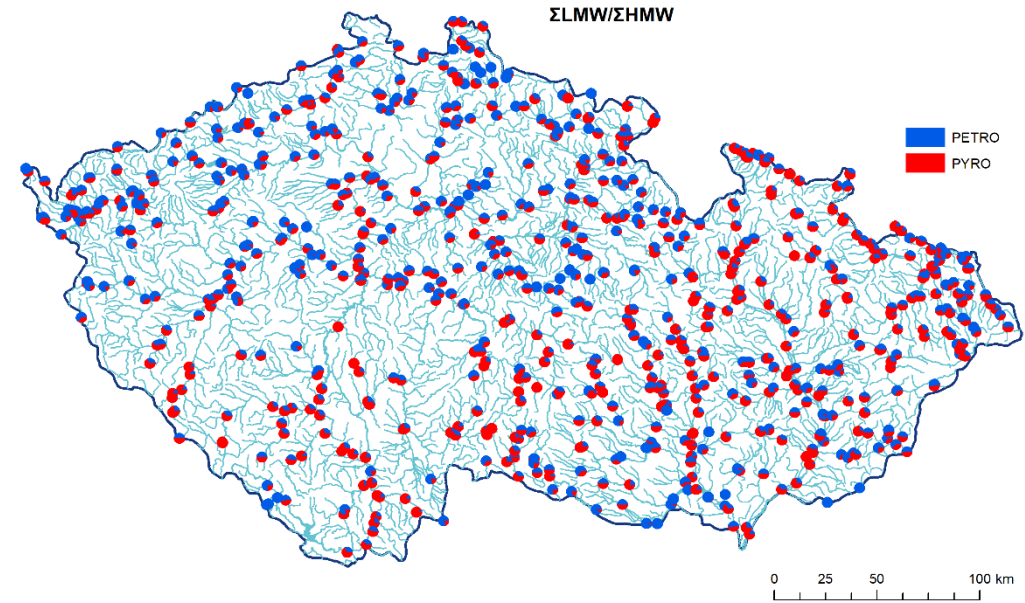
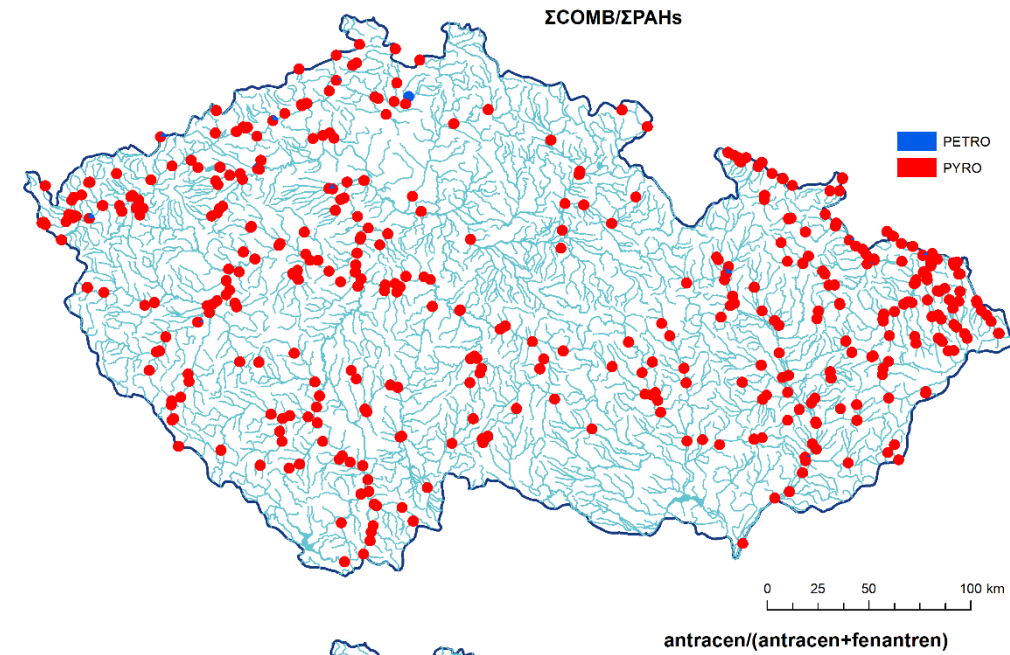


Zdroje PAU v povrchových vodách, 2018 – 2023

- Povodí Ohře
 - MIX: 80 %
 - PYRO, PETRO: 10%
- Povodí Labe
 - MIX: 80 %
 - Jizera: PETRO 5 – 10 %
- Povodí Vltavy
 - PYRO: cca 50 %
 - Berounka, Sázava
- Povodí Moravy, Odry
 - Převaha PYRO
 - PETRO až 25 %

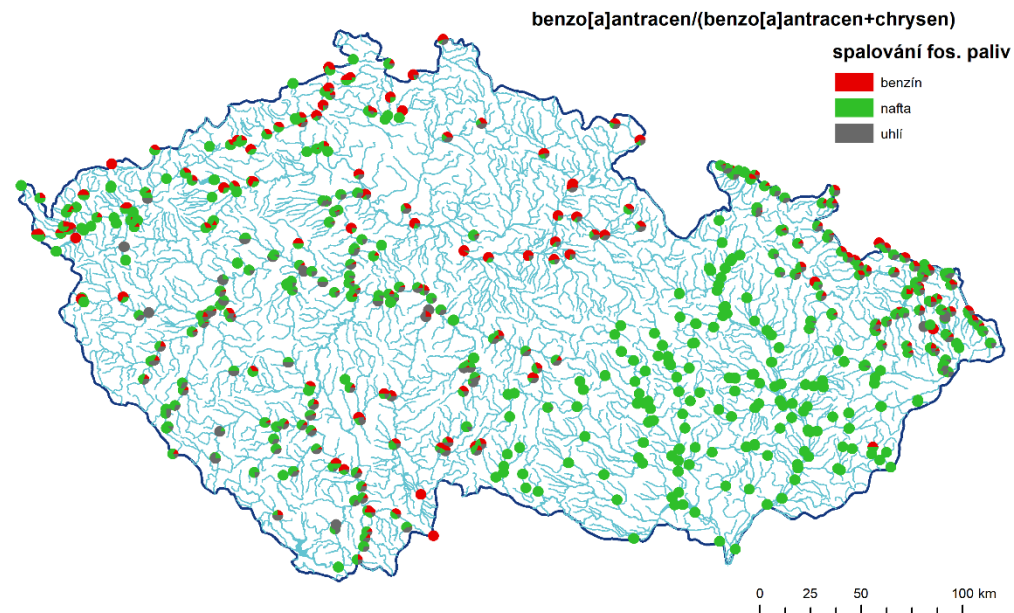
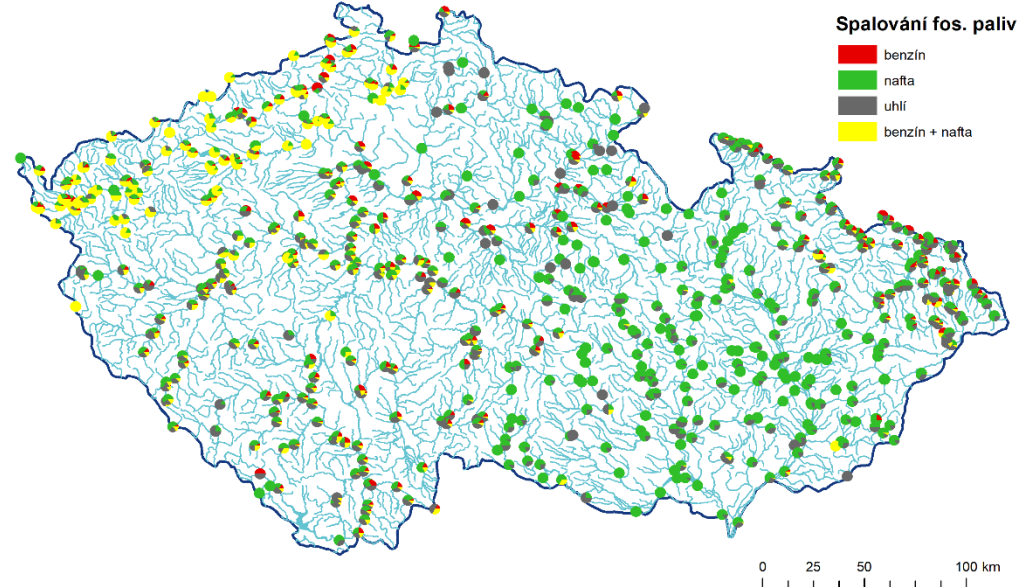


Zdroje PAU v povrchových vodách, vliv poměru, 2018 – 2023



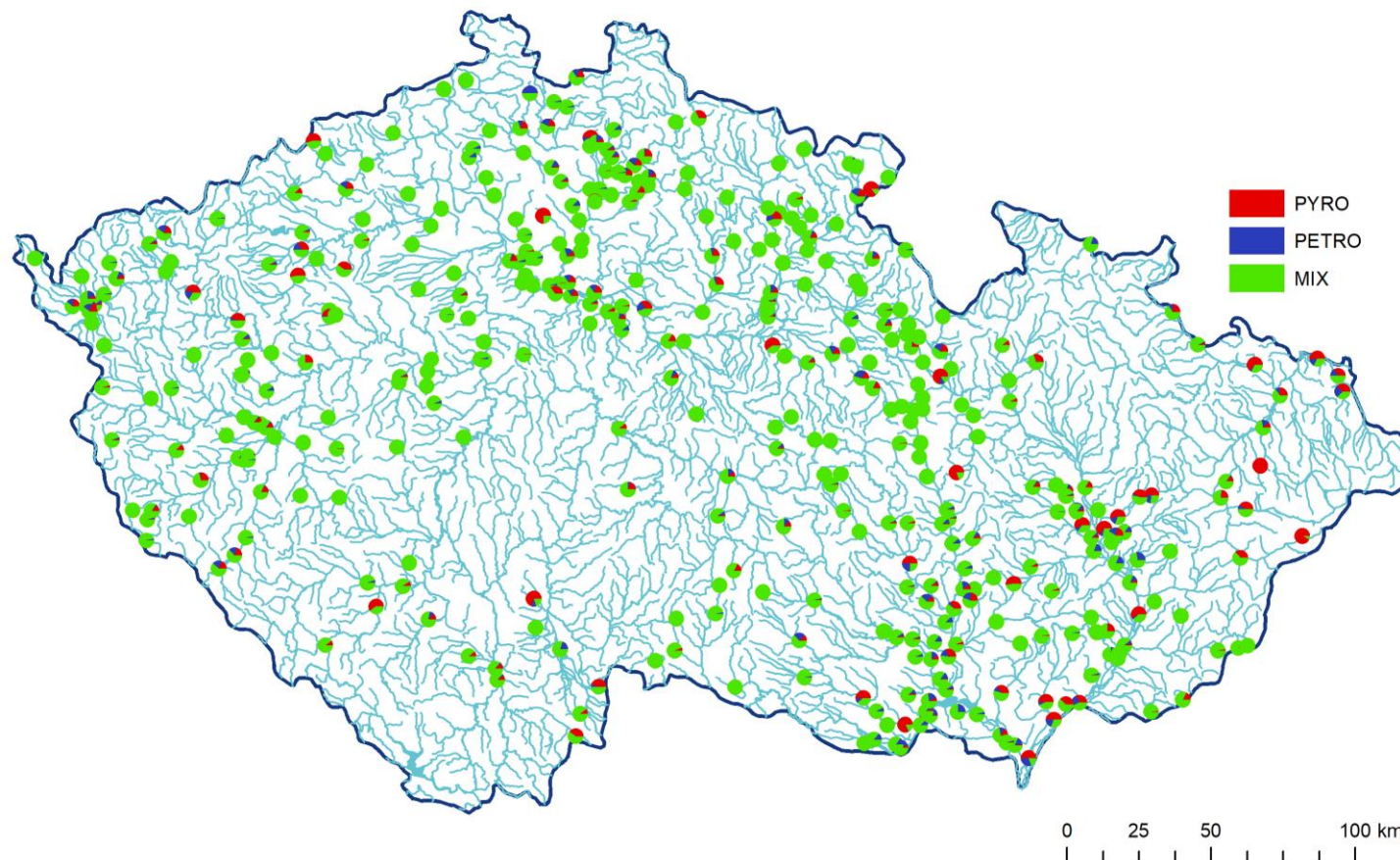
Zdroje PAU v povrchových vodách - paliva, 2018 – 2023

- Povodí Ohře
 - Spalování benzínu a nafty
 - FLT/(FLT+PYR)
- Povodí Labe, Vltavy
 - Spalování nafty, uhlí, benzínu
- Povodí Dyje, Moravy
 - Spalování nafty
- Povodí Odry
 - Spalování nafty, uhlí, benzínu



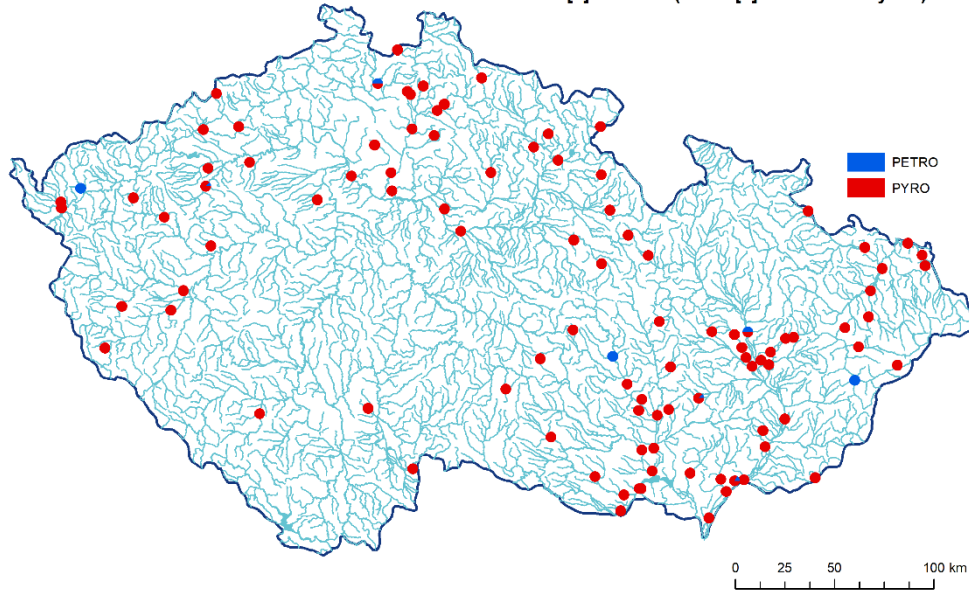
Zdroje PAU v podzemních vodách, 2018 – 2023

- MIX: dominuje
- PYRO
- Poměry ukazující pyro zdroje:
 - $\text{ANT}/(\text{ANT}+\text{FEN})$
 - $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{PAHs}$
 - $\text{B[a]A}/(\text{B[a]A}+\text{CHR})$
 - $\text{B[a]P}/(\text{B[a]P}+\text{CHR})$
- Poměry ukazující petro zdroje:
 - FLT/PYR
 - $\text{I[123cd]P}/\text{B[ghi]P}$
 - $\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$

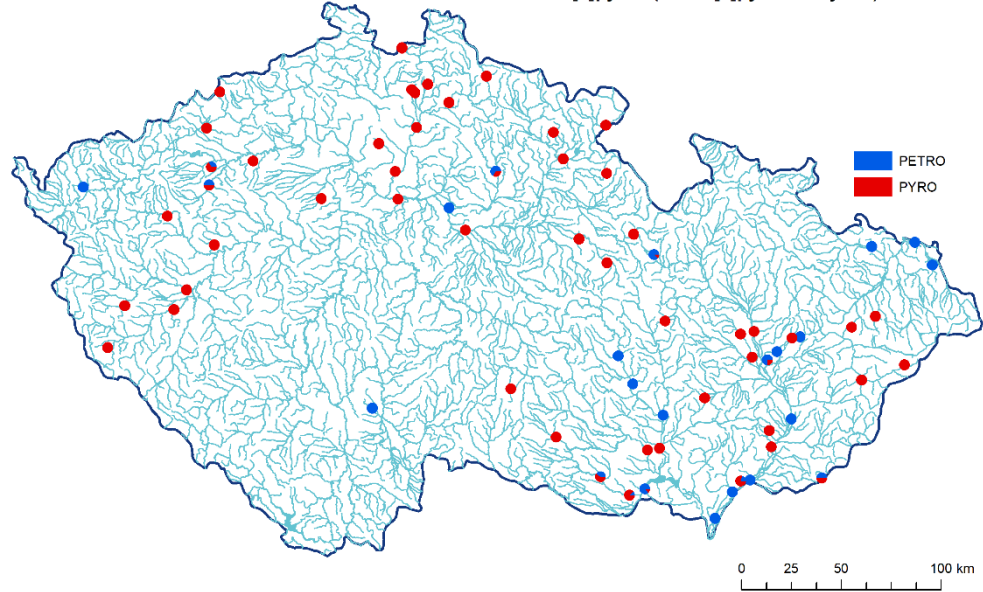


Zdroje PAU v podzemních vodách, vliv poměru, 2018 – 2023

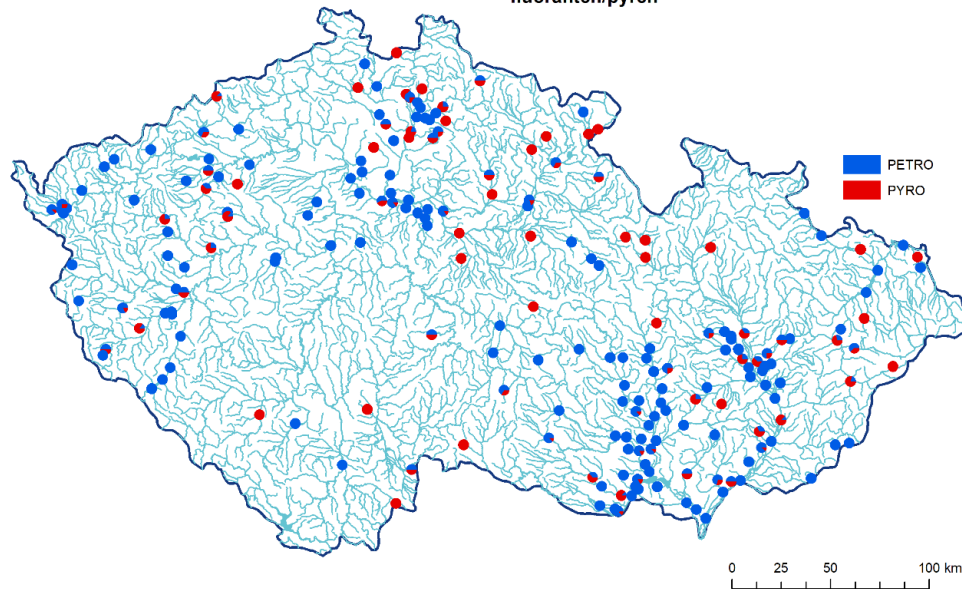
benzo[a]antracen/(benzo[a]antracen+chrysen)



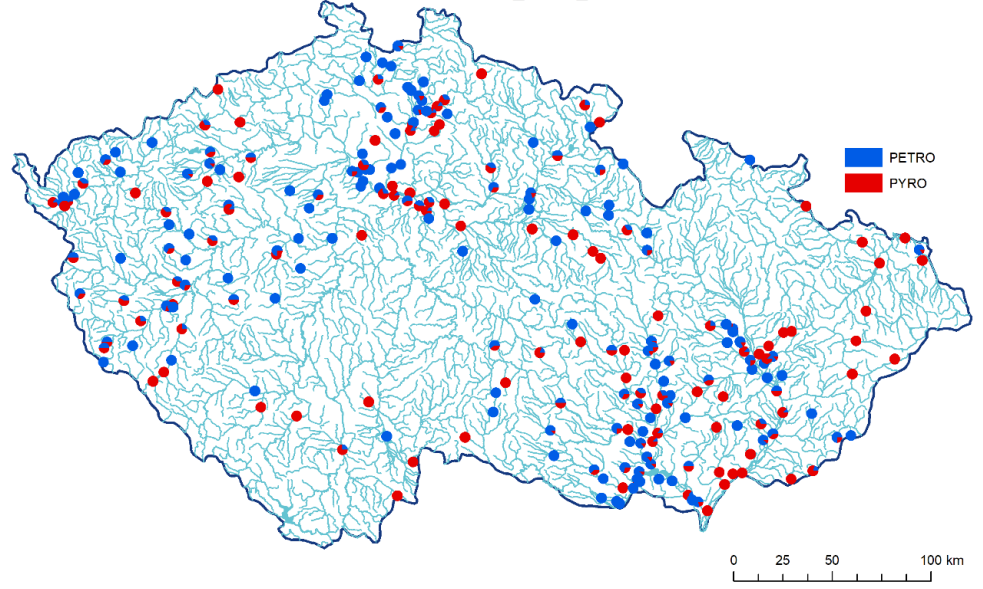
benzo[a]pyren/(benzo[a]pyren+chrysen)



fluoranten/pyren

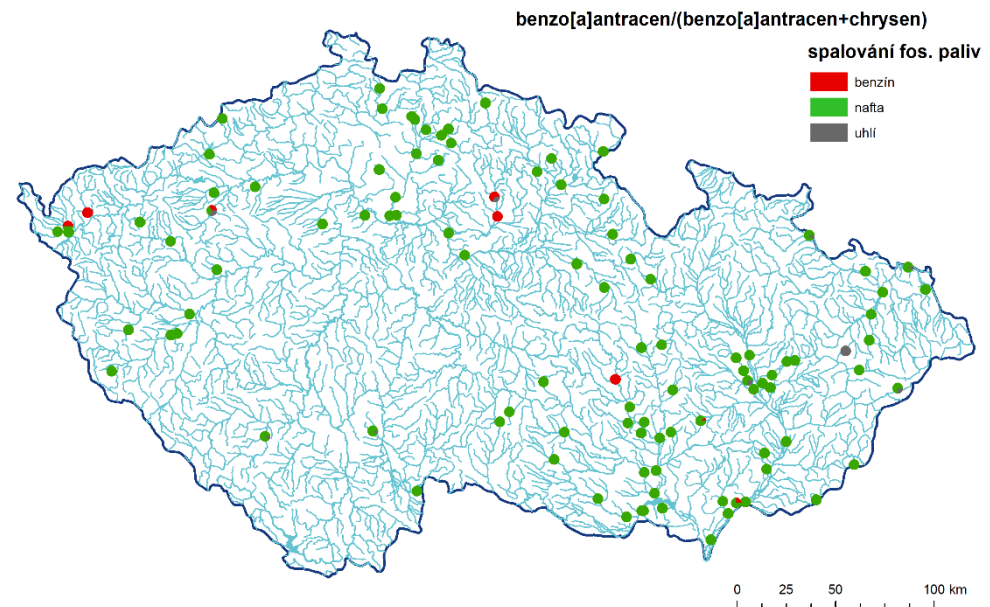
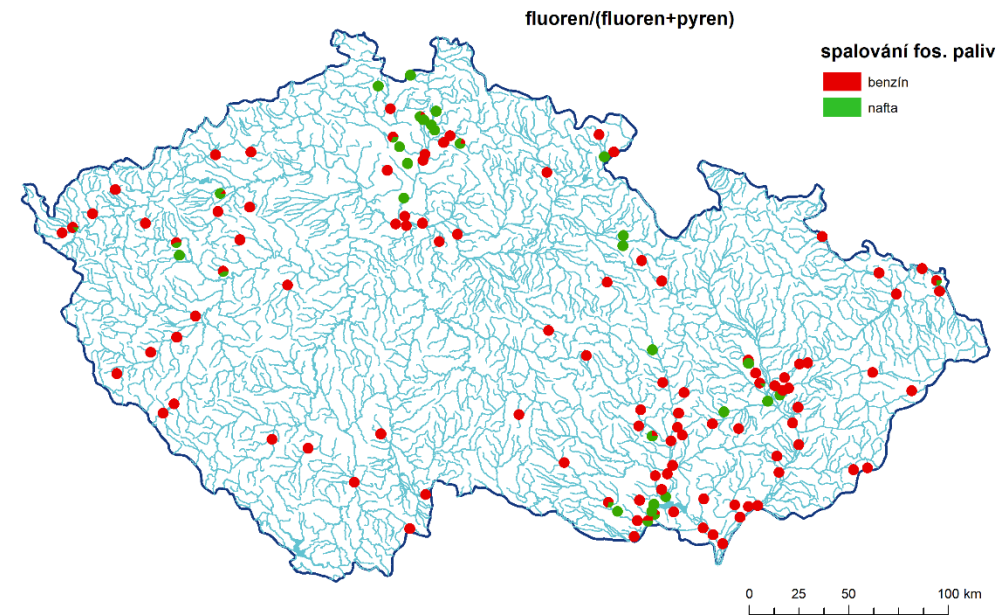
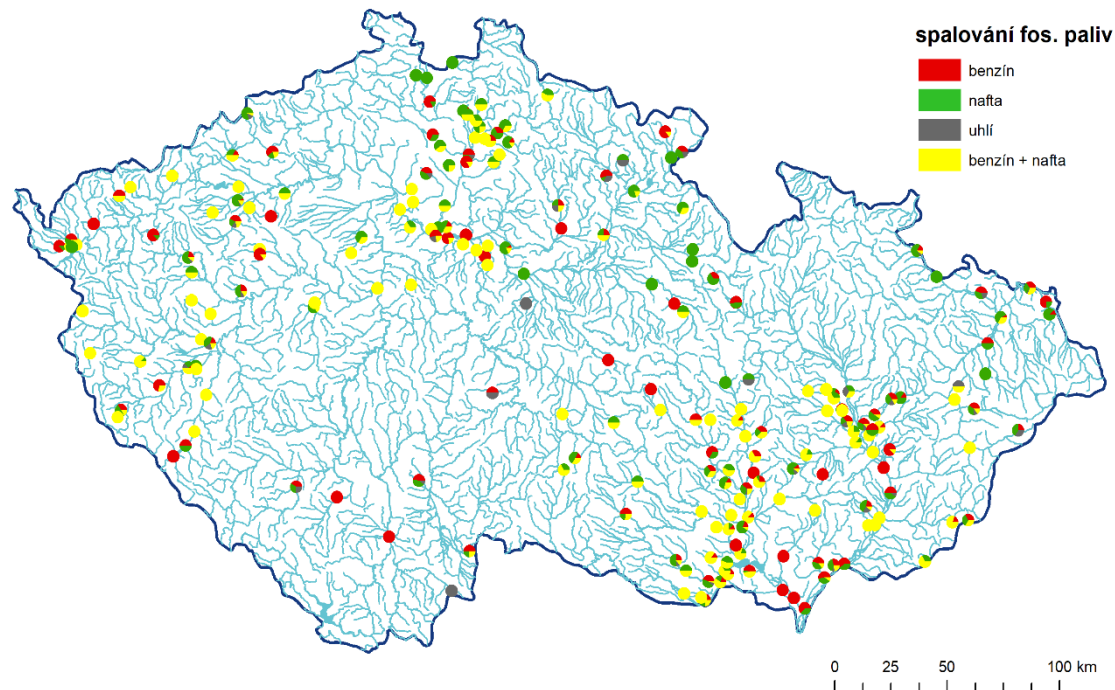


$\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$



Zdroje PAU v podzemních vodách - paliva, 2018 – 2023

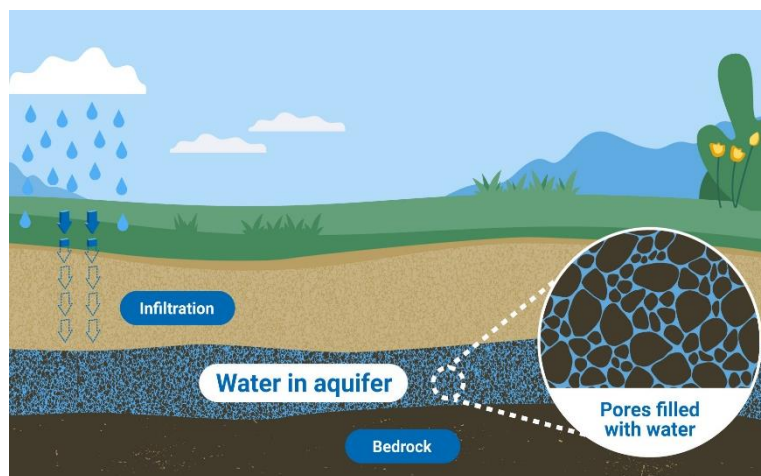
- Spalování benzínu (× povrchové vody)
- FLU/(FLU+PYR)



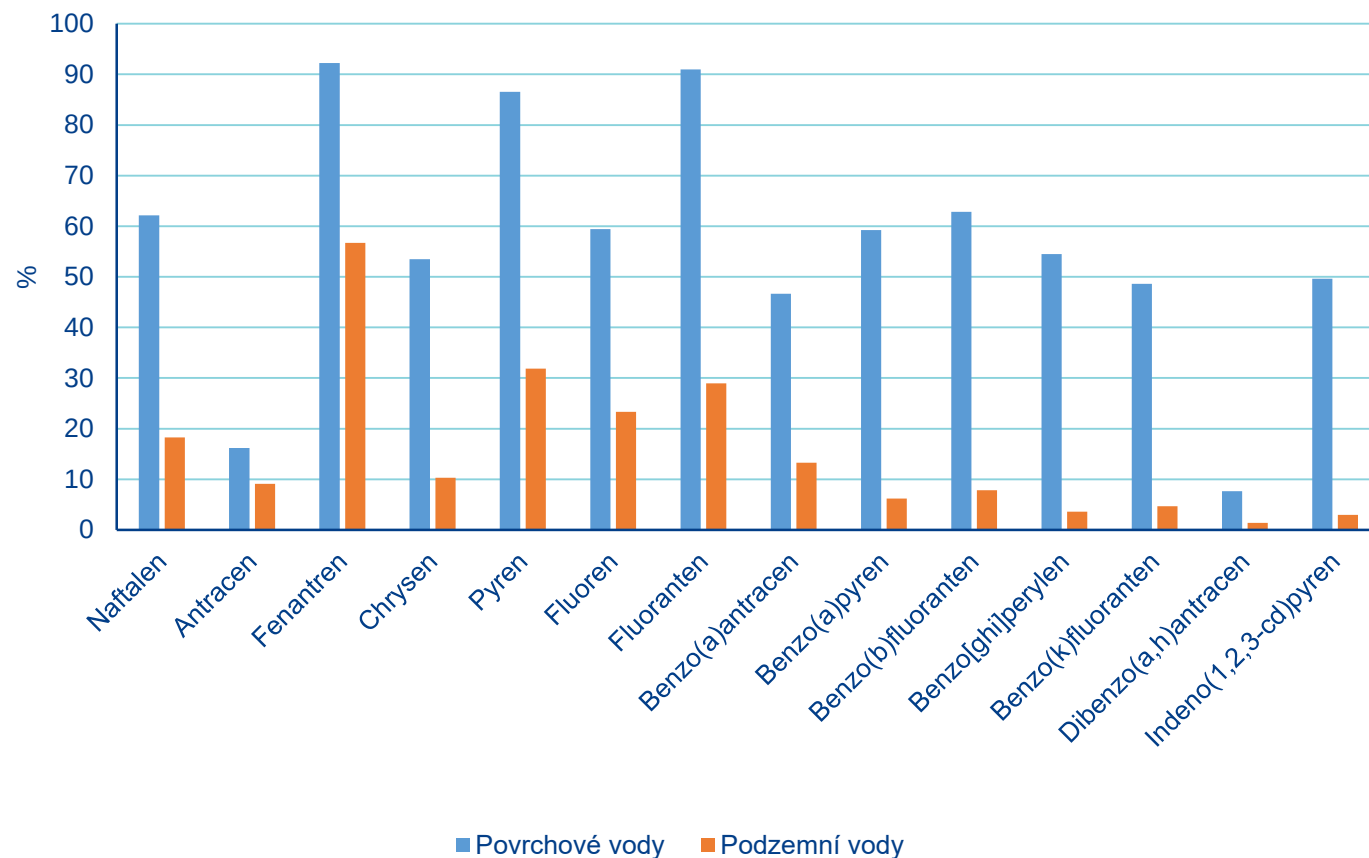
Rozdíly mezi povrchovými a podzemními vodami

- Vlivy na identifikaci zdrojů PAU:

- Filtrace vzorku
- Sorpce PAU na půdní a horninové částice
- Hodnoty nad MS



Podíl hodnot PAU nad MS [%] v povrchových a podzemních vodách, 2018 -2023



ZÁVĚR

- Převaha **PYRO**genních PAU
 - Nad 50 %: Abiotické matrice > Nárost > Bentos
 - Pod 50 %: Povrch. + podz. Voda, SPMD > Rybí plůdek
- Převaha **spalování nafty**: 30 %
 - 10 %: spalování uhlí, dřeva (benzínu)
- **PETRO**genní PAU:
 - 20 %: **Podzemní voda, SPMD**
 - 10% : Povrchová voda
 - Voda: **Ropa** × ostatní matrice: **Nafta**
 - **Bílina**: ropa

Kategorie		Charakteristický poměr	
		Pevné matrice	Voda
PYRO		$B[a]A/(B[a]A+CHR)$	$ANT/(ANT+FEN),$ FLT/PYR (povrchová voda)
		$\Sigma COMB/\Sigma PAHs, B[a]P/(B[a]P+CHR)$	
PETRO		FLT/PYR	$\Sigma LMW/\Sigma HMW,$ FLT/PYR (podzemní voda)
Spalování fos. paliv	Benzín	$FLU/(FLU + PYR)$	
	Nafta	$I[123cd]P/B[ghi]P, PYR/B[b]F, \dots$	
	Uhlí	(FLT/PYR)	
Spalování biomasy	Dřevo	$FLT / (FLT+PYR)$	
Petro	Ropa	FLT/PYR	$\Sigma COMB/\Sigma PAHs,$ $\Sigma LMW/\Sigma HMW, FLT/PYR$
	Nafta	$ANT/(ANT+FEN), B[a]A/(B[a]A+CHR),$ $I[123cd]P/B[ghi]P$	

**Kombinace více diagnostických poměrů, PYRO/PETRO: $\Sigma LMW/\Sigma HMW$,
podrobnější identifikace zdrojů PAU: $FLU/(FLU + PYR)$**

Děkuji za pozornost

Ing. Hedvika Roztočilová

✉ hedvika.roztocilova@chmi.cz



Český
hydrometeorologický
ústav

1. úroveň hladiny podzemní vody,
2. teplota podzemní vody ve vybraných vrtech,
3. vydatnost pramenů,

4. teplota vyvěrající vody,
5. jakost podzemní vody ve vybraných vrtech a pramenech.

