

Změny v zastoupení látek ropného původu v sedimentech řeky Bíliny

Changes in the fingerprint of oil derived substances in the sediments of the Bílina River

IVICA BARTHOVÁ¹ – EVA GERŠLOVÁ¹ – MILAN GERŠL^{1, 2}

¹ Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 602 00 Brno; ivica.barthova@gmail.com

² Agronomická fakulta, Mendelova univerzita, Zemědělská 1, 613 00 Brno

Key words: *Bílina River, C₁₀–C₄₀, TEH, PAH, fluoranthene, pyrene*

Summary: The aim of this study was to evaluate the changes in the presence of the crude oil derived substances in the Bílina River sediments and to verify explanatory abilities of the used analytical methods.

The Bílina River has its source on the slopes of Krušné hory and flows to the east through surface pits in an artificial corridor in its upper stream and further continues through the open landscape of the North Bohemian Brown Coal Basin and the České středohoří Mts. In terms of stratigraphy, units of Proterozoic, Paleozoic, Cretaceous, Tertiary and Quaternary age are represented in the accumulation areas (Müller, 1997). The primary factor determining the current morphology of the landscape is human activity and anthropogenic deposits. The area along the Bílina River is heavily influenced by the opencast brown coal mining and coal processing, petroleum refineries, and products of chemical indus-

try. There are major industrial activities in the Bílina River basin which are particularly co-responsible over a long term for high levels of persistent organic pollutants (POP) and inorganic pollutants in the river sediments (Holoubek et al 2003).

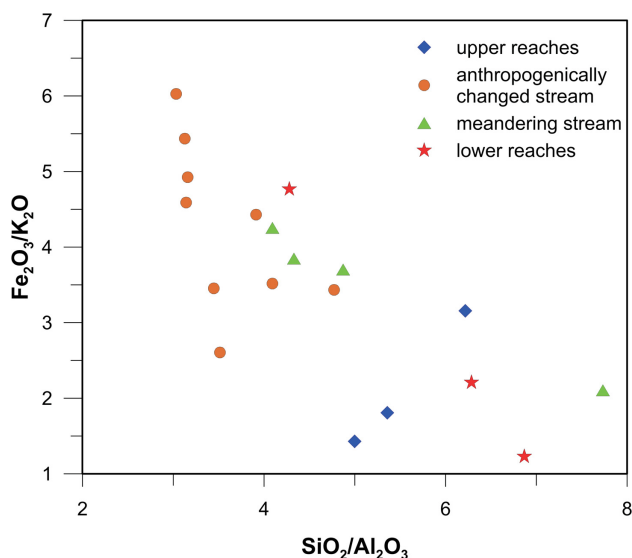
Twenty samples of river sediments were collected along the Bílina River. All samples were subjected to the determination of the total extractable hydrocarbons (TEH, C₁₀–C₄₀), the total organic carbon (TOC), the total sulphur (TS) and the sum of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) (Table 1, Fig. 1). According to Herron (1988) most of the analysed samples belong to shales or Fe-shales where a great possibility of sorption of inorganic or organic pollutants is expected (Fig. 1). To distinguish the river segments with the prevailing input of the petrogenic from pyrogenic substances, correlation of the total extractable hydrocarbons and PAH were applied. The ratio fluoranthene/pyrene (Table 1, Fig. 2), whose value from the anthropogenically modified flow in the segment Záluží – Bílina did not go beyond 0.5, which is significant for the presence of the emissions from the transport or the petroleum industry, has been proved superior to the other currently recommended ratios of PAH. The evaluation of the archival TEH data from 13 locations between years 1990 to 2009 did not show any improvement of the water and sediment quality along the Bílina river profile. In many cases the value of TEH in the water exceeded the limit of 0.1 mg/l and the value of TEH in the river sediment exceeded the limit of 1 500 mg/kg of dry matter.

Cílem studia bylo posouzení změn v zastoupení látek ropného původu v říčních sedimentech Bíliny a ověření vypočítaných schopností vybraných analytických parametrů. Řeka Bílina pramení na svazích Krušných hor, protéká směrem na východ v umělém koridoru, dále pak pokračuje otevřenou krajinou severočeské hnědouhelné pánve, protéká Českým středohořím a ústí do Labe v Ústí nad Labem. Délka hlavního toku Bíliny je 80,5 km. Stratigraficky jsou ve snosové oblasti jednotky proterozoika, paleozoika, křídla, terciéru a kvartéru (Müller 1997, Pešek et al. 2010). Hlavním faktorem určujícím dnešní vzhled krajiny hodnoceného území je lidská činnost a antropogenní navažky, které svým rozsahem a mocností stírají původní reliéf území. Ve druhé polovině 20. století bylo v severních Čechách změněno uspořádání hydrografické sítě a došlo ke změně ekomorfologického stavu vodního toku (Dvořák – Matoušková 2008). V současnosti jsou za největší znečišťovatele říčního prostředí oblasti považovány průmyslové provozy, čistírny odpadních vod a důlní vody. Studie stupně znečištění říčních sedimentů v roce 2009 (Franců et al. 2009) prokázala značnou nehomogenitu v rozložení jednotlivých organických a anorganických polutantů. Zjištěné rozdíly byly interpretovány jako důsledek vnějších zásahů do přirozeného hydrologického režimu řeky.

Zda je, či není říční prostředí zasaženo ropnou kontaminací, se hodnotí na základě parametru C₁₀–C₄₀, dříve označovaného jako parametr NEL (nepolární extrahovatelné látky). Tento indikátor bývá v řadě případů ovlivněn přítomným biologickým materiálem, který pochází z nerozložené organické hmoty půd a do toku se dostává splachem z okolí. Z těchto důvodů je nezbytné využívat při posuzování stupně kontaminace hodnoceného vzorku ropnými látkami další indikátory, jako např. polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) a jejich metylované homology. V Česku je stanovený limit 0,1 mg/l pro obsah C₁₀–C₄₀ v povrchových vodách (Nařízení vlády 229/2007 Sb. MŽP, 2007, Nařízení vlády č. 23/2011 Sb. MŽP, 2011). Dále je přítomnost uhlovodíků C₁₀–C₄₀ legislativně sledována v metodickém pokynu MŽP ČR (MŽP 2014), kde jsou uvedeny nejvyšší přípustné koncentrace pro zeminy na průmyslových plochách (maximálně 1 500 mg/kg sušiny) a pro zeminy na ostatních plochách (maximálně 500 mg/kg sušiny).

Metodika

Podél toku řeky Bíliny bylo odebráno 20 vzorků říčních sedimentů. Odběrová místa byla zvolena tak, aby reprezentovala

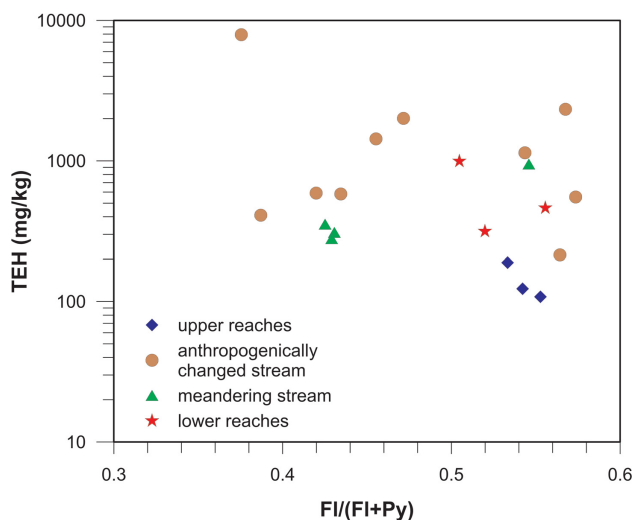


Obr. 1. Klasifikační diagram složení vzorků podle Herrona (1988).
Fig. 1. Classification diagram of Herron (1988) showing the dominant composition of the studied samples.

úseky s odlišným ekomorfoloogickým rázem – horní bystřínný tok, antropogenně upravený tok, meandrující tok, dolní napřímený tok. Ve vzorcích byl stanoven obsah organického uhlíku (TOC), celkové síry (TS), nepolárních extrahovatelných látek ($\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{40}$) a polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU). Vzorky byly extrahovány směsí hexanu a acetonu za zvýšeného tlaku a teploty na přístroji Dionex ASE® 100. Obsah $n\text{-C}_{10}$ až $n\text{-C}_{40}$ byl stanoven metodou plynové chromatografie AT 5890 (Agilent Technologies) na plamenově ionizačním detektoru (FID), obsah PAU byl stanoven metodou GCMS (Hewlett-Packard 6890N GC s HP 5973N MSD). U všech vzorků ve frakci pod 0,15 mm byl stanoven obsah hlavních a stopových prvků a prvků vzácných zemin (REE) po rozpuštění lučavkou královskou metodou ICP-MS (přístroj MC ICP MS Neptune, Thermo) v laboratořích Acme – Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, BC, Kanada. Hodnocení časových a prostorových změn v zastoupení ropných látek ve vodě vychází ze zpracování 619 archivních dat Českého hydro-meteorologického ústavu (ČHMÚ, 2016) z let 1990–2009 ze třinácti lokalit. U dvou lokalit, Chánova (říční kilometr 46) a Ústí nad Labem (říční kilometr 0,2), byly k dispozici výsledky z každého měsíce z období let 1990–2008.

Výsledky a diskuse

Posouzení obsahu vybraných stabilních a nestabilních majoritních prvků podle Herrona (1988) umožnilo základní petrologickou klasifikaci říčních sedimentů. Většina analyzovaných vzorků odpovídá břidlicím a Fe-břidlicím, u nichž lze předpokládat větší pravděpodobnost sorpce anorganických i organických polutantů. Jako zrnitostní indikátor byl použit poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (obr. 1). Vyšší hodnoty tohoto indexu byly zjištěny na horním bystřínném toku, u meandrujícího a napřímeného toku. Naproti tomu nízký



Obr. 2. Korelace obsahu $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{40}$ s hodnotami indexu fluoranthen / pyren, $\text{FI}/(\text{FI} + \text{Py})$.

Fig. 2. Correlation of the total $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{40}$ to the fluoranthen / pyren index, $\text{FI}/(\text{FI} + \text{Py})$.

index u antropogenně upraveného toku ukazuje na nízký spád takto uměle vytvořených částí koryta/trubky a tudíž na obecně jemněji zrnitý sediment.

Obsahy organického uhlíku (TOC) a celkové síry (TS) v analyzovaných říčních sedimentech Bíliny silně kolísají (TOC = 2,39–16,35 hmot. %, TS = 0,04–0,91 hmot. %). Obsah $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{40}$ (108–7 917 mg/kg sušiny) a sumy 16 EPA PAU (2 172–52 689 $\mu\text{g}/\text{kg}$) koreluje s rostoucím obsahem TOC. Při použití doporučených poměrů PAU (Yunker et al. 2002) byla zjištěna nejvyšší vypovídací hodnota u indexu fluoranthen/pyren (obr. 2). Další doporučené indexy, jako je benz(a)antracen/nchrysen (BaA/Ch), fenatren/antracen (P/An), popř. 1,7 dimethylfenatren/2,6-dimethylfenentren (1,7 DMP/2,6 + 1,7 DMP), neposkytly odpovídající selektivitu lokalit. Hodnoty indexu BaA/(BaA + Ch) dosahují u všech lokalit hodnot $< 0,5$ a dokládají převažující vstup látek ropného původu do říčního systému. Ve všech vzorcích byl identifikován antracen, který představuje produkt spalování (tab. 1). Index An / (An+P) je využíván k odlišení petrogenního a pyrogenního typu kontaminace. Hodnoty pod 0,1 znamenají dominantní roli ropných látek. V případě řeky Bíliny se většina vzorků umístila do pole s převahou spalování. Poměry $\text{FI}/(\text{FI} + \text{Py})$ pod 0,5 bývají obvykle spojovány s emisemi z dopravy, popř. průmyslu zpracovávajícího ropu. Těchto hodnot dosahují vzorky z antropogenně upraveného toku v úseku Záluží–Bílina (obr. 2). Vzorky z antropogenně upraveného toku před Zálužím mají hodnoty vyšší než 0,5. Uvedené výsledky dokládají neselektivitu lehkých a těžkých PAU pro rozlišení zdroje v říčním systému řeky Bíliny. Ta je dána velkými dávkami vstupujících látek do systému. Jen změny v obsazích fluoranthenu a pyrenu byly schopné rozlišit úsek s převažující ropnou kontaminací od úseku s převažujícím vstupem produktů ze spalování.

Na základě vyhodnocení archivních analýz parametru NEL ve vodách bylo zjištěno, že na lokalitě Chánov 118 případů z 229 (52 %) překračuje povolený limit 0,1 mg/l,

Tabulka 1. Naměřené hodnoty vybraných parametrů na odběrových lokalitách podél toku řeky Bíliny
Table 1. The measured values of the selected parameters at the sampling locations along the Bílina river profile

Sample ID	The type of the stream	Locality	TEH (mg/kg of dry matter)	TOC (%)	The sum of PAH (µg/kg)	1.7 DMP / (2.6+1.7 DMP)	BaA / (BaA+Ch)	Fl / (Fl+Py)	An / (An+P)
BI001	upper reaches	Mezihoří	108	9.78	4446.6	0.73	0.40	0.57	0.22
BI002	upper reaches	Březanec	123	5.95	2949.6	0.74	0.45	0.58	0.12
BI003	upper reaches	před obcí Jirkov	189	4.00	2171.8	0.73	0.41	0.56	0.05
BI004	anthropogenically changed stream	po obci Jirkov	214	6.61	52689.6	0.69	0.50	0.57	0.14
BI005	anthropogenically changed stream	Komořany u Mostu	553	8.12	7808.2	0.78	0.46	0.58	0.11
BI026	anthropogenically changed stream	před areálem Záluží	2330	11.48	4884.9	0.78	0.49	0.57	0.12
BI023	anthropogenically changed stream	Záluží	1140	9.38	4411.5	0.79	0.43	0.55	0.11
BI022	anthropogenically changed stream	Záluží	590	6.47	9234.1	0.76	0.49	0.43	0.14
BI006	anthropogenically changed stream	Most	7917	11.35	9561.9	0.69	0.41	0.39	0.11
BI021	anthropogenically changed stream	Chanov jez	2010	16.35	9207.5	0.69	0.46	0.48	0.20
BI007	anthropogenically changed stream	Liběšice	1435	8.95	3349.4	0.72	0.41	0.46	0.15
BI020	anthropogenically changed stream	Bílina	580	5.74	6089.5	0.70	0.40	0.44	0.13
BI019	anthropogenically changed stream	Světec	410	4.23	9856.5	0.70	0.47	0.39	0.13
BI008	meandering stream	Hostomice	354	2.39	2612.3	0.74	0.41	0.44	0.13
BI018	meandering stream	Ohnič	310	4.01	4682.4	0.72	0.39	0.44	0.13
BI017	meandering stream	Lysec	280	2.46	5742.2	0.74	0.42	0.44	0.12
BI009	meandering stream	Nové Úpořiny	949	8.16	7817.1	0.71	0.43	0.56	0.13
BI010	lower reaches	Stadice	315	3.56	7128.0	0.75	0.49	0.53	0.16
BI013	lower reaches	Ústí nad Labem	462	4.59	6396.6	0.72	0.47	0.56	0.17
BI011	lower reaches	Ústí nad Labem	995	10.08	14461.6	0.78	0.47	0.51	0.34

na lokalitě Ústí nad Labem překračuje limit 129 případů z 226 (57 %). Od roku 1991 na lokalitě Ústí nad Labem dochází k postupnému poklesu kontaminace vod, kdy v intervalu 1995–1998 nepřesáhl roční aritmetický průměr NEL hodnotu 0,1 mg/l. Archivní analýzy vod řeky Bíliny v roce 2007 byly v 88 případech ze 120 (73 %) nad povoleným limitem. Archivní data říčních sedimentů z období 2008–2009 přesahovala limity pro zeminy na průmyslových plochách celkem na pěti lokalitách z 29 (17 %). Všechny uvedené výsledky dokládají neměnný stav. Odběrný bod Chánov se nachází v části klasifikované jako umělý tok a dlouhodobý monitoring dokládá nepravidelný výskyt zvýšených hodnot C_{10} – C_{40} bez ohledu na roční ob-

dobí. Souvislost mezi hodnotami C_{10} – C_{40} a ročním obdobím byla vysledována na dolním toku (odběrový bod Ústí nad Labem), kde v teplých měsících je obsah kontaminujících látek nižší.

Závěr

Zpracování archivních dat dokládá nevýrazný pokrok ve zlepšení kvality říčního systému řeky Bíliny z pohledu přítomnosti kontaminantů. Nebyl vysledován dlouhodobý pozitivní trend. Výsledky analýz anorganické složky říčních sedimentů dokládají částečnou ztrátu vlastností původních

zdrojových hornin a dlouhotrvající interakci v říčním prostředí, která vede k zachování stabilnějších oxidů a homogenizaci materiálu. Nebyl sledován trend postupné zralosti transportovaného materiálu ve směru od pramene k ústí, pouze bylo možno vyčlenit umělé koryto, jehož hydrodynamický režim neumožňuje ukládání sedimentu. Vzájemná korelace absolutních hodnot C_{10} – C_{40} s jednotlivými PAU umožnila rozlišit úsek s dominující rolí látek ropného původu a úsek s dominující rolí látek pocházejících ze spalování. Jako citlivý indikátor v oblasti se prokázal poměr fluoranthenu a pyrenu.

Poděkování. Studie byla uskutečněna díky finanční podpoře projektu CEEPUS a institucionální podpoře Masarykovy univerzity v roce 2015.

Literatura

- Český hydrometeorologický ústav (2016): Historická data. – Online: <http://hydro.chmi.cz/isarrow/>, dne 1. 2. 2016.
- DVOŘÁK, M. – MATOUŠKOVÁ, M. (2008): Ekohydromorfologický průzkum a antropogenní transformace řeky Bíliny. In: Ekohydrologický monitoring vodních toků v kontextu evropské Rámcové směrnice o vodní politice 2000/60/ES, 137–153. – Univ. Karlova v Praze.
- FRANCŮ, E. – GERŠL, M. – FÁROVÁ, K. – ZELENKOVÁ, K. – KOPAČKOVÁ, V. (2009): Distribuce antropogenního znečištění v říčních sedimentech řeky Bíliny. – Zpr. geol. Výzk. v Roce 2009, 207–211.
- HERRON, M. M. (1988): Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. – J. Sed. Petrology 58, 5, 820–829.
- HOLUBEK, I. – ADAMEC, V. – BARTOŠ, M. – ČERNÁ, M. – ČUPR, P. – BLÁHA, K. – DEMNEROVÁ, K. – DRÁPAL, J. – HAJŠLOVÁ, J. – HOLOUBKOVÁ, I. – JECH, L. – KLÁNOVÁ, J. – KOHOUTEK, J. – KUŽÍLEK, V. – MACHÁLEK, P. – MATĚJŮ, V. – MATOUŠEK, J. – MATOUŠEK, M. – MEJSTRÍK, V. – NOVÁK, J. – OCELKA, T. – PEKÁREK, V. – PETIRA, K. – PROVAZNÍK, O. – PUNČOCHÁR, M. – RIEDER, M. – RUPRICH, J. – SÁNK
- KA, M. – TOMANIOVÁ, M. – VÁCHA, R. – VOLKA, K. – ZBÍRAL, J.: Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice. Projekt GF/CEH/01/003: Enabling activities to facilitate early action on the implementation of the Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs) in the Czech Republic. TOCOEN, s.r.o., Brno v zastoupení Konsorcia RECETOX - TOCOEN & Associates, TOCOEN REPORT No. 249, Brno, srpen 2003. – Online: <http://www.recetox.muni.cz/>.
- Ministerstvo zemědělství ČR (2007): Nařízení vlády č. 229/2007 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. – Online: <http://www.zakonyprolidi.cz/cs/2007-229/print>.
- Ministerstvo zemědělství ČR (2011): Nařízení vlády č. 23/2011 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb. – Online: http://eagri.cz/public/web/file/105217/sb0008_2011_23_2011.pdf, dne 1. 2. 2016.
- Ministerstvo životního prostředí ČR (2014): Metodický pokyn MŽP Indikátory znečištění. – Online: <http://www.ippc.cz/dokumenty/DF0545>, dne 1. 2. 2016.
- MÜLLER, V., ed. (1997): Vysvětlivky k souboru geologických a ekologických účelových map přírodních zdrojů v měřítku 1 : 50 000. Listy 02-32 Teplice a 02-14 Petrovice. – 88 str. Čes. geol. úst. Praha.
- PEŠEK, J. – ADÁMEK, J. – BRZBOHATÝ, R. – BUBÍK, M. – CÍCHA, I. – DAŠKOVÁ, J. – DOLÁKOVÁ, N. – ELZNIC, A. – FEJFAR, O. – FRANCŮ, J. – HLADILOVÁ, Š. – HOLCOVÁ, K. – HONĚK, J. – HOŇKOVÁ, K. – JURKOVÁ, Z. – KRÁSNÝ, J. – KREJČÍ, O. – KVAČEK, J. – KVAČEK, Z. – MACŮREK, V. – OPLUŠTIL, S. – MIKULÁŠ, R. – PÁLENSKÝ, P. – ROJÍK, P. – SKUPIEN, P. – SPUDIL, J. – SÝKOROVÁ, I. – ŠÍKULA, J. – ŠVÁBENICKÁ, L. – TEODORIDIS, V. – TITL, F. – TOMANOVÁ-PETROVÁ, P. – ULRYCH, J. (2010): Terciární pánve a ložiska hnědého uhlí České republiky. – 438 str. Čes. geol. služba. Praha.
- YUNKER, M. B. – MACDONALD, R. W. – VINGARZAN, R. – MITCHELL, H. – GOYETTE, D. – SYLVESTRE, S. (2002): PAH in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. – Org. Geochemistry 33, 489–515.