

Technická univerzita v Košiciach,  
Fakulta baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií (FBERG)  
Ústav montánných vied a ochrany životného prostredia



Zistenie rozsahu znečistenia v miestach úniku motorovej nafty ako aj  
drevených podvalov a štrkového lôžka hydrogeologickým posudkom  
na železničnej stanici Plešivec

Správa atmochemické meranie pôdneho vzduchu

Košice, október 2018

Technická univerzita v Košiciach,  
Fakulta baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií (FBERG)  
Ústav montánných vied a ochrany životného prostredia

Objednávateľ: **IN SITU P&R, s.r.o.**

Malá 15  
811 02 Bratislava

**Zmluva o dielo** : Pre úlohu „Zistenie rozsahu znečistenia v miestach úniku motorovej nafty ako aj drevených podvalov a štrkového lôžka hydrogeologickým posudkom na železničnej stanici Plešivec“ objednávame u Vás:

merania pomocou prenosného analyzátora plynu Ecoprobe 5 počas realizácie prieskumných prác na lokalite železničná stanica Plešivec – ŽSR,  
O\_20181004

Zodpovedný riešiteľ: Doc. Ing. Erika Škvareková, PhD.

Košice 4.10.2018

## Obsah

1	Prieskum pôdneho vzduchu	2
1.1	Atmogeochemické merania	2
1.2	Analyzátor plynov Ecoprobe 5	3
2	Výsledky merania	4
3	Obrazová ilustrácia prác	18
4	Vyhodnotenie atmogeochemických meraní	23
	Príloha 1 Kalibračný list analyátora Ecoprobe 5	25
	Príloha 2 Pokyn MŽP SR	26
	Príloha 3 Látky merateľné prístrojom Ecoprobe 5	36

## 1 Prieskum pôdneho vzduchu

Plynné zlúčeniny nachádzajúce sa v pórovitom prostredí pôd a skalných útvarov sa označujú ako pôdny vzduch. Prítomnosť organických zlúčenín v plynnej fáze môže poukázať na znečistenie pod povrchového prostredia. Prítomnosť a pohyb týchto látok môže byť detekovaná pomocou techniky zvanej SVS (SOIL VAPOR SURVEY - Prieskum pôdneho vzduchu), ktorá je založená na analýze pôdneho vzduchu.

In situ meranie pôdneho vzduchu je ovplyvnené pod povrchovými faktormi, z ktorých najdôležitejšie sú:

- prítomnosť metánu- ako produkt prírodnej biodegradácie sa vyskytuje všade v pod povrchovom pôdnom prostredí, v rôznych koncentráciách,
- priepustnosť pôdy- pôda s rôznou priepustnosťou vytvára rôzne podmienky prúdenia vzduchu. Vzhľadom na ich textúru, relatívne nepriepustné zeminy, ako napr. íly nie sú schopné dotovať pôdny vzduch pre dlhšiu dobu v porovnaní s vysoko priepustnými materiálmi, ako napr. piesok,
- územie - rozdiely vo fyzikálnych vlastnostiach, ako napr. tlak pár, rozpustnosť vo vode, mobilita pod povrchom, odolnosť voči degradácii jednotlivých zložiek komplexu kontaminantov môžu dať heterogénny charakter znečistenia,
- kontaminácia povrchu - znečisťujúce látky vyskytujúce sa v povrchovej vrstve vážne narušujú distribúciu a koncentráciu základného modelu hĺbkového znečistenia,
- vek kontaminantu - všetky ropné produkty prechádzajú rôznym stupňom prirodzeného biologického rozpadu v pod povrchovom prostredí. Ľahšie uhl'ovodíky sú degradované rýchlejšie ako ťažšie. Po určitej dobe sa spektrálne zloženie kontaminantov dramaticky mení, navyše niektoré kontaminanty sa stanú netoxické, skladajúce sa z aromatických zlúčenín, ktoré sú mimo základného spektra uhl'ovodíkov,
- teplota pôdy - s rastúcou teplotou pôdy, hustota pár klesá a podporuje rozptylovú rýchlosť,

- pôdna vlhkosť - za prítomnosti vlhkosti sa znižuje efektívna pórovitosť, čo má negatívny vplyv na migráciu a objem pôdneho vzduchu pre meranie,
- typ kontaminantu - aby bol SVS úspešný, musí mať kontaminant dostatočne vysoký tlak pár. Niektoré zlúčeniny napr. transformátorové oleje, PCB ( polychlórované bifenyly) a niektoré fenoly majú veľmi nízky tlak pár a vyžadujú špeciálny odber vzorky.

### 1.1 Atmogeochemické merania

Atmogeochemické merania poskytujú informácie na stanovenie relatívnych koncentrácií znečisťujúcej látky a na stanovenie rozsahu znečistenia. Podľa požiadaviek ŽSR bolo realizovaných 5 meraní na lokalite železničnej trate Plešivec, obr. 27 v mieste havárie dvoch vlakových rušňov, obr. 28,29,30,31. Atmogeochemické merania na tejto lokalite boli realizované v troch vrtoch v hĺbke 0,2 m a v dvoch nabíjaných vrtoch v hĺbke 0,7m p.t., obr. 34,35 a 36. Meranie prchavých kontaminantov a ropných látok v pôdnom vzduchu sa vykonávalo terénnym analyzátorom PID Ecoprobe 5 s elektrónovou lampou 10,6 eV a kalibráciou na izobutylén , (Príloha 1). Merané boli aj obsahy CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a O<sub>2</sub> % objemu (infračervený detektor Ecoprobe 5). Prístroj bol nastavený pre všetky merania na požadované módy a jednotky, ktoré sú uvedené na obr.1.

Zhrnutie nameraných maximálnych hodnôt je uvedené v Tabuľke 1. Jednotlivé výstupy z analyzátora počas merania, v jednotlivých vrtoch sú uvedené v kap. 2.

Porovnanie nameraných hodnôt sme vykonali podľa legislatívnych limitov Metodického pokynu MŽP SR 1617/97-min., str. 51, Ukazovatele pre pôdny vzduch, Nepolárne uhl'ovodíky celkom, (Príloha 2).

### 1.2 Analyzátor plynov Ecoprobe 5

Analyzátor obsahuje PID a IR analyzátory.

Foto - ionizačný analyzátor (PID)- meria celkovú koncentráciu prchavých organických zlúčenín tzv. VOCs (volatile organic compounds) látok, aj veľmi nízke hladiny. Tieto analyzátory vďaka ich citlivosti k VOCs sú neoceniteľnými nástrojmi pre prvotné posúdenie znečistenia, detekcie úniku látok a vymedzenie rozsahu nebezpečných látok. Medzi najrozšírenejšie VOCs látky patria - pohonné hmoty (spôsobujú najviac prípadov znečistenia), odmasťovače, rozpúšťadlá, farby, živice a iné toxické plyny, vrátane chl'orovaných uhl'ovodíkov.

PID analyzátor sa kalibruje len pre jeden kalibračný plyn - izobután (Isobuthylene). Neposkytuje selektívnu analýzu daného kontaminantu, ale meria totálnu koncentráciu.

IR analyzátor pracuje na základe infračerveného žiarenia, čo je v podstate tepelné žiarenie. Väčšina plynov, má svoje absorpčné spektrum v infračervenej oblasti. Keďže jednotlivé plyny majú rôzne zloženie a tým aj iné spektrá, nikdy nemôže dôjsť k tomu, aby mali dva rôzne plyny rovnaké IR spektrum.

Infra - červený analyzátor (IR) meria oddelene metán ( CH<sub>4</sub> ), celkovo uhl'ovodíky ( T.P. ), a oxid uhličitý ( CO<sub>2</sub> ).

Prístroj dokáže merať aj ďalšie parametre ako teplotu, tlak, a množstvo kyslíka ( %O<sub>2</sub> ).

IR obsahuje tri nezávislé kanály s možnosťou výstupu v ppm alebo v mg.m<sup>-3</sup> plus jeden referenčný kanál.

- Kanál CH<sub>4</sub>- zabezpečuje samostatné meranie metánu. Rozsah: 0 -500 000 ppm, spodný detekčný limit : 50 ppm.

- Kanál T.P. ( total petroleum) - ropa tvorí zmes stoviek rozličných uhl'ovodíkových zlúčenín, tento kanál je definovaný ako široké spektrum, kde rozsah vlnových dĺžok odpovedá rope na báze uhl'ovodíkových zlúčenín s viazanými C-H molekulami. Všeobecne platí, že ak

znečisťujúca látka obsahuje aspoň jednu väzbu C-H, mala by byť detekovaná T.P. kanálom. Metánový kanál a T.P. kanál sú v EcoProbe 5 kalibrované pre metán.

Výsledný výstup z T.P. kanála predstavuje koncentráciu uhlíkových kontaminantov ako celku, vrátane metánu, bez oddelenia jednotlivých zlúčenín.

- Kanál CO<sub>2</sub> - zabezpečuje oddelené meranie jednej špecifickej vlnovej dĺžky oxidu uhličitého bez rušenia z iných zlúčenín. Rozsah merania je 0 – 500 000 ppm, detekčný limit je 50 ppm.

Výsledok CH<sub>4</sub> kanálu presne zodpovedá skutočnej koncentrácii metánu.

## 2. Výsledky merania

- Vrt č. 1- najväčšia pravdepodobnosť znečistenia, obr.28, meranie v hĺbke 70 cm

Locality Edit (PL2) (Eco FW version 28)

Standard X increment : 10.0 m  
 GPS Logging Y increment : 10.0 m  
 Time - floating  
 Time - fixed start

Pump on / Speed [l/min]  
 0.25  1.25  2.25  3.25  
 0.50  1.50  2.50  3.50  
 0.75  1.75  2.75  3.75  
 1.00  2.00  3.00  4.00

Sampling Interval : 0.1 s  
Resetting Period : AUT  s  
Preintegration Period : 5.0 s  
Integration Period : 120.0 s  
Probe Depth : 0.70 m  
Ambient Temperature : 99 grad

Pressure units  
 Torr  mbar  psi  kPa

Temperature units  
 °C  °F

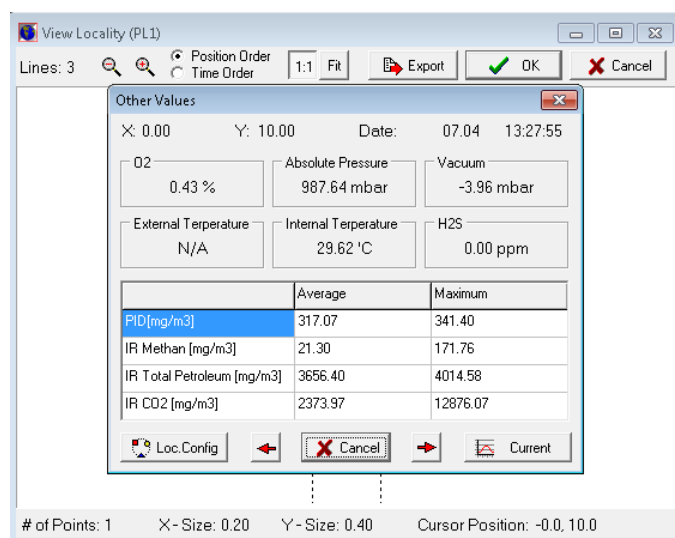
Alarm Levels [ppm]  
PID: 1000.00 Methan: 99999.00 TP: 99999.00 CO 2: 99999.00

PID Configuration  
Calibration Gas Isobutene  
Sensivity Mode  
 Standard  HISENS  
Units  
 ppm  mg/m3  
Evaluation  
 Integral Value  Maximal Value

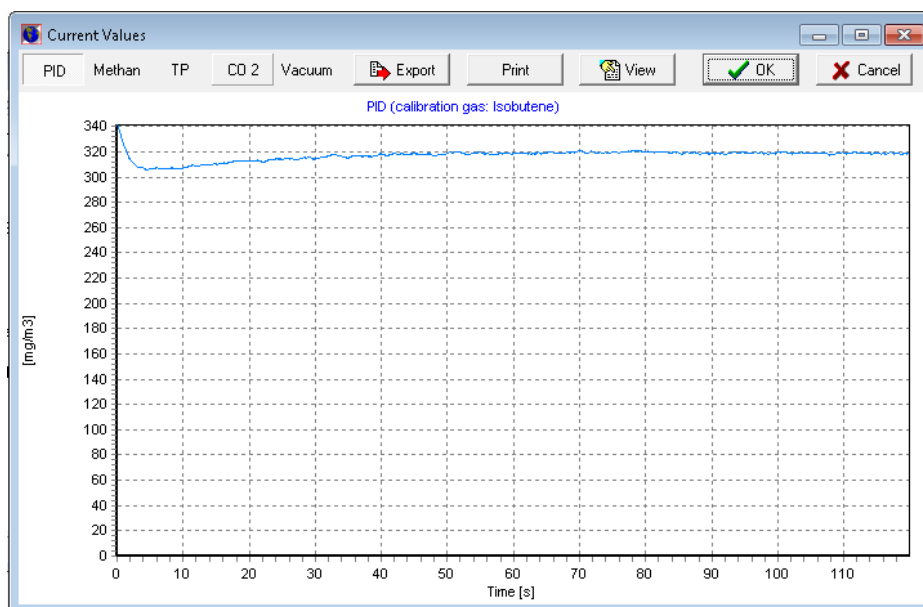
Infra-Red  
 Continuous  
Sensivity Mode  
 Standard  HISENS  
Units  
 ppm  mg/m3  
Evaluation  
 Integral Value  Maximal Value

Group Measurement  Oxygen [%]  
 Save Current Values

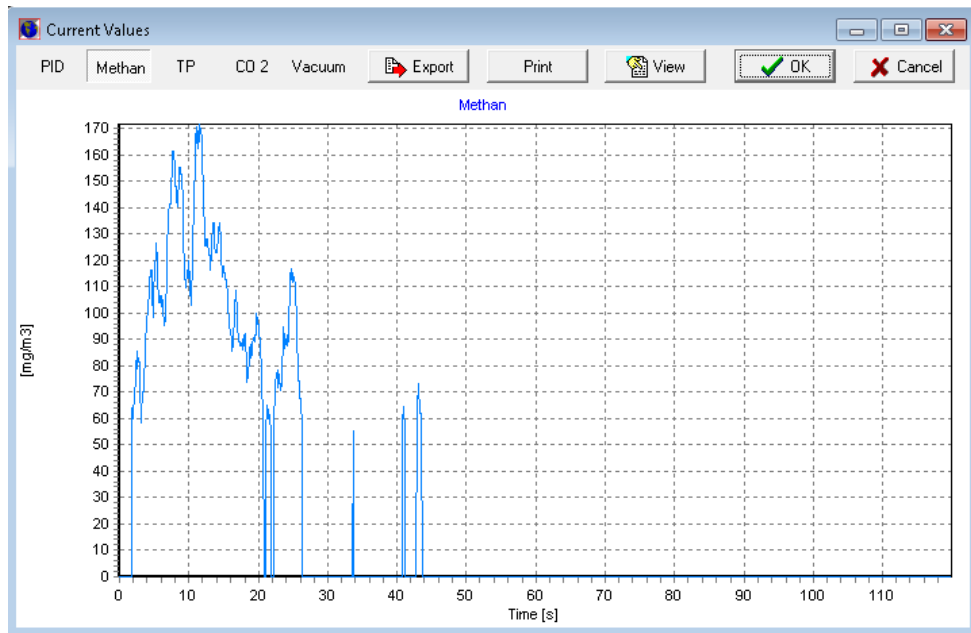
Obr. 1 Nastavenie prístroja Ecoprobe 5



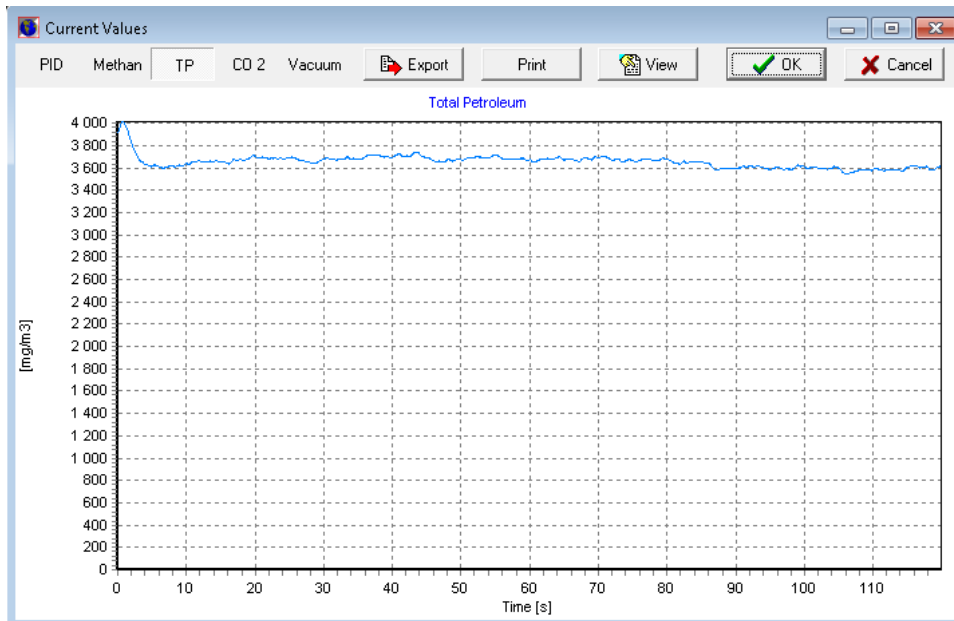
Obr. 2 Výstup z Ecoprobe 5 po nameraní



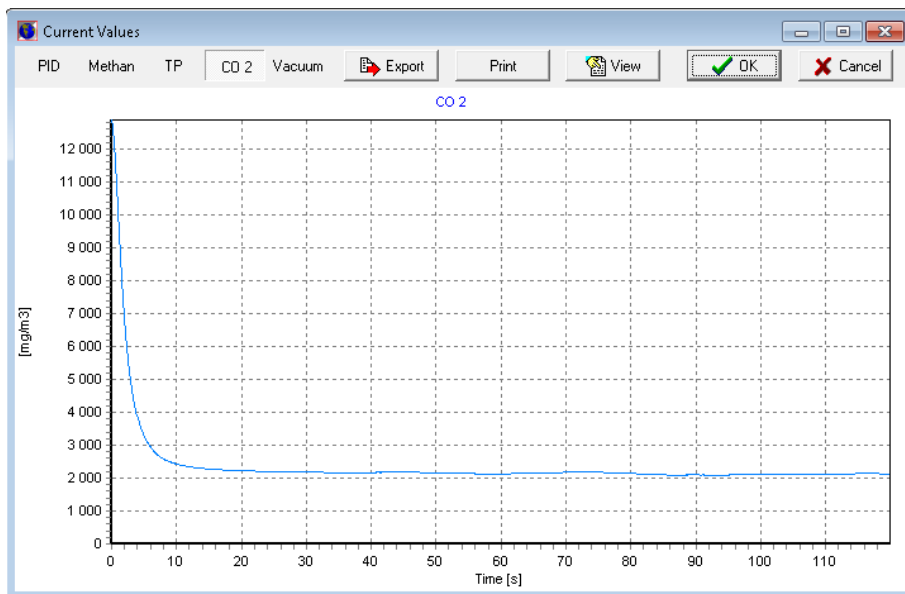
Obr. 3 PID (VOC látky) vo vrte 1



Obr.4 Metán vo vrte 1

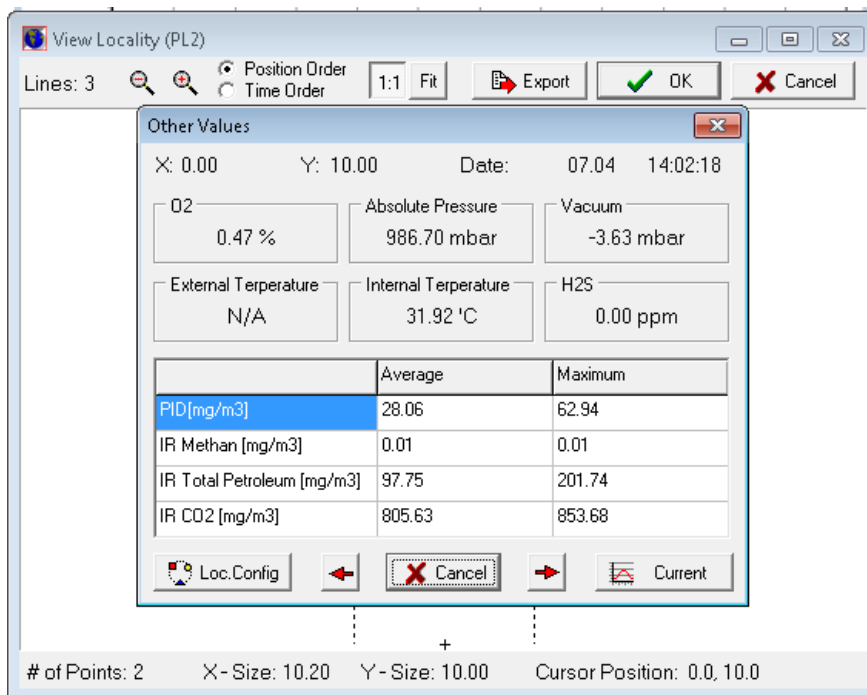


Obr. 5 Uhl'ovodíky celkovo (TP) vo vrte 1



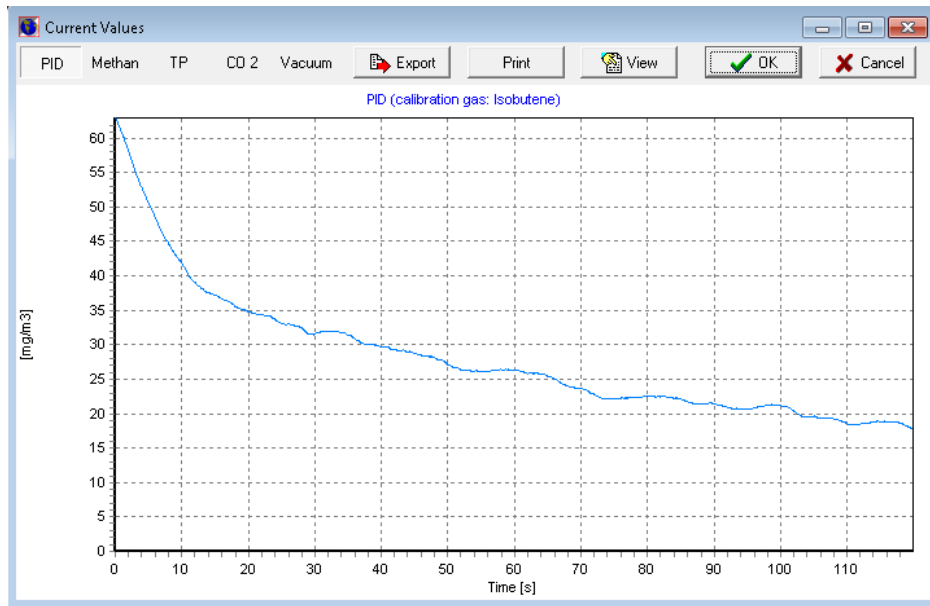
Obr.6 CO<sub>2</sub> vo vrte 1

- Vrt č. 2- menšia pravdepodobnosť znečistenia- meranie v hĺbke 20 cm

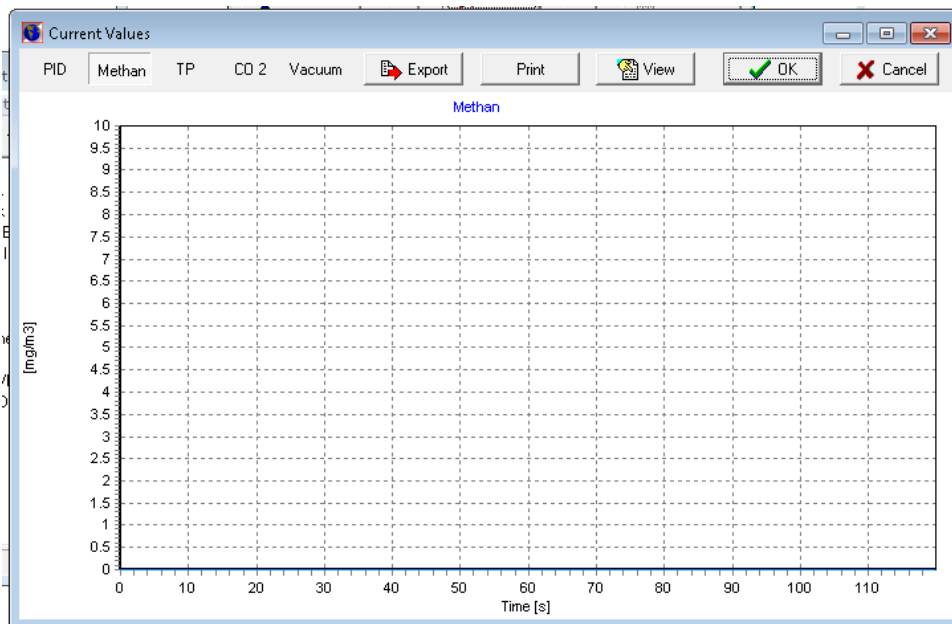


Obr. 7 Výstupy z Ecoprobe 5 po nameraní vo vrte 2 (20cm)

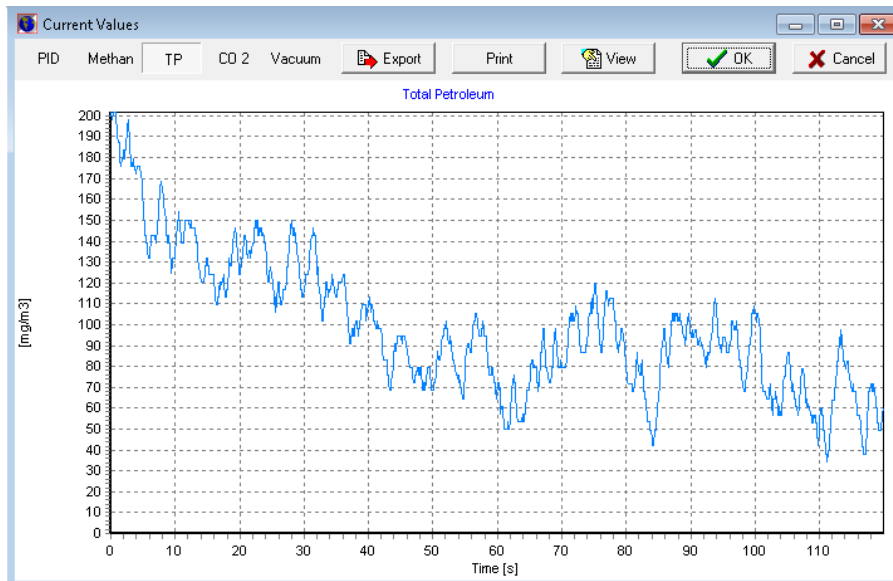




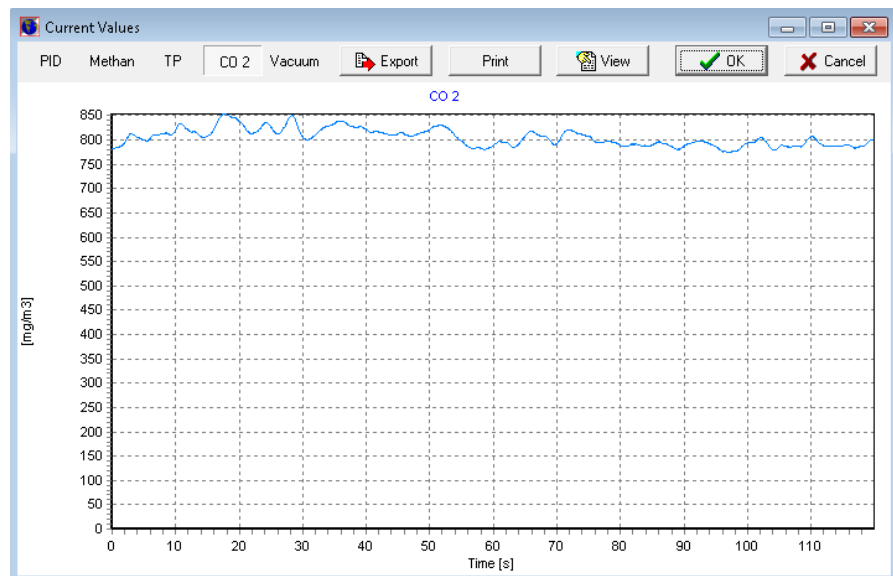
Obr. 8 PID (VOC látky) vo vrte 2 (20cm)



Obr.9 Metán vo vrte 2 (20cm)

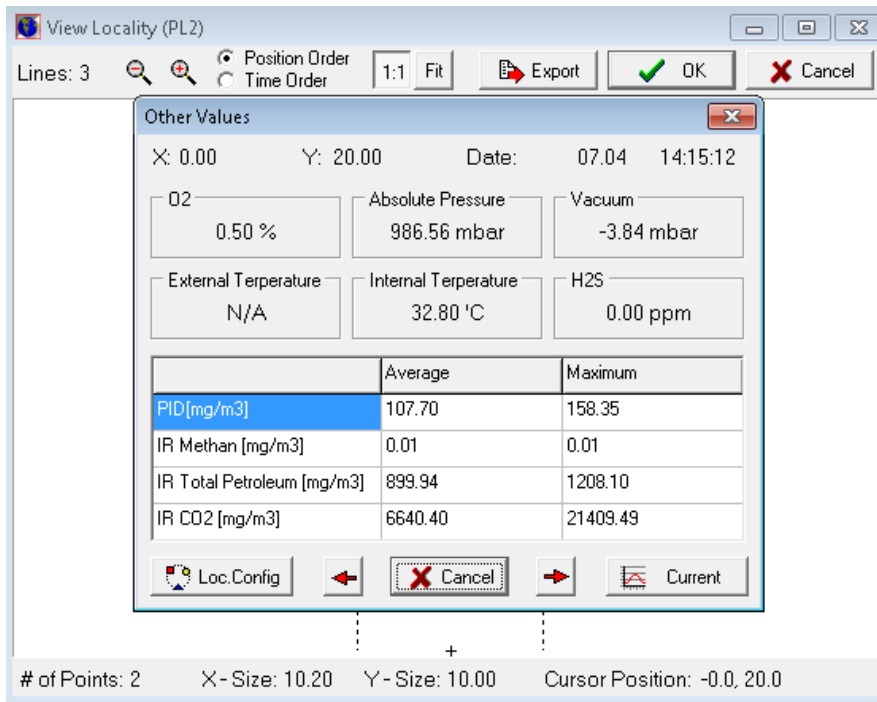


Obr. 10 Uhl'ovodíky celkovo (TP) vo vrte 2 (20cm)

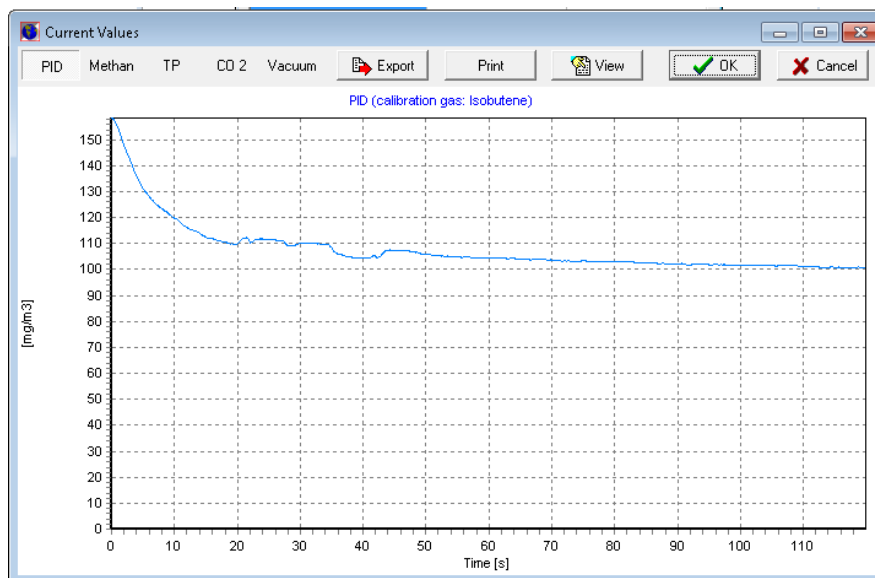


Obr.11 CO<sub>2</sub> vo vrte 2 (20cm)

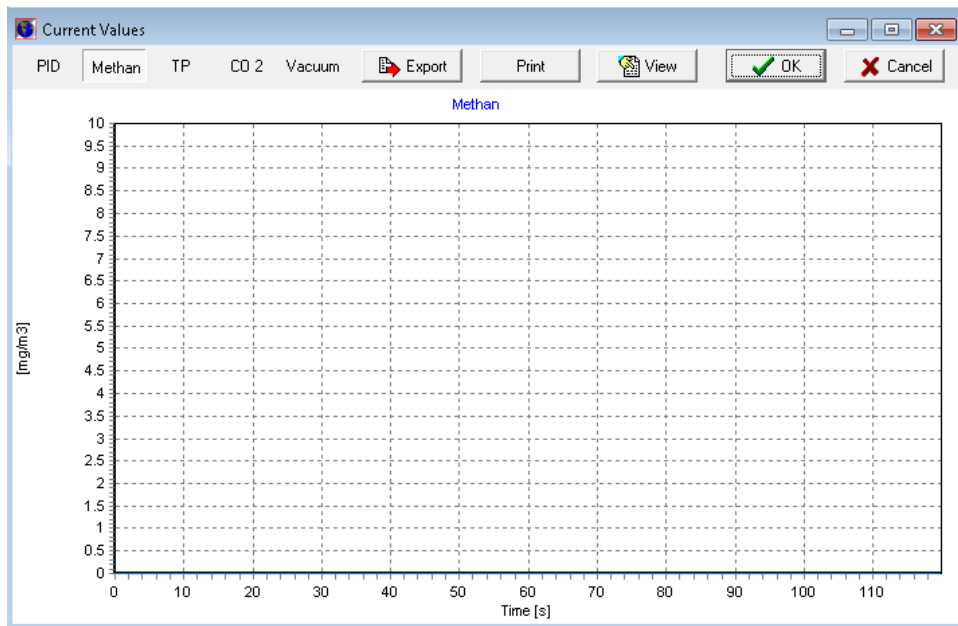
- Vrt č. 2- menšia pravdepodobnosť znečistenia- meranie v hĺbke 70 cm, obr.29



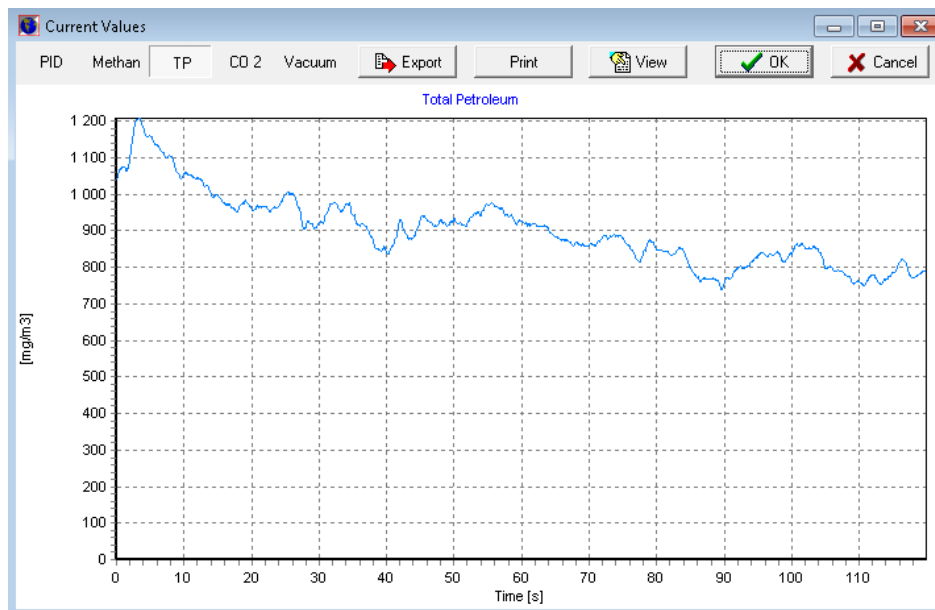
Obr. 12 Výstup z Ecoprobe 5 po nameraní (70cm)



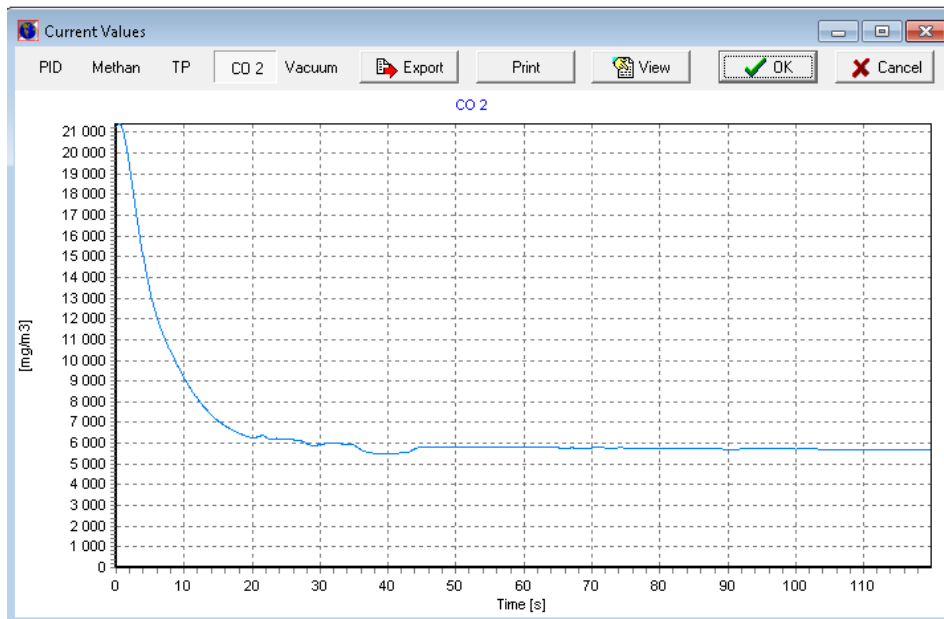
Obr. 13 PID (VOC látky) vo vrte 2 (70cm)



Obr.14 Metán vo vrte 2 (70cm)

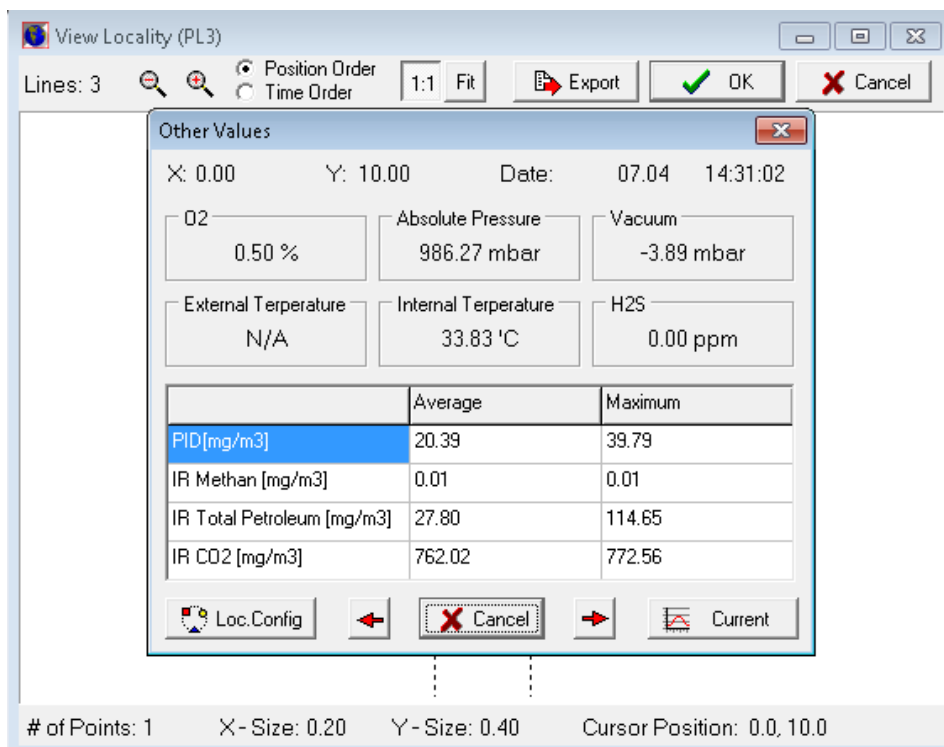


Obr. 15 Uhl'ovodíky celkovo (TP) vo vrte 2 (70cm)

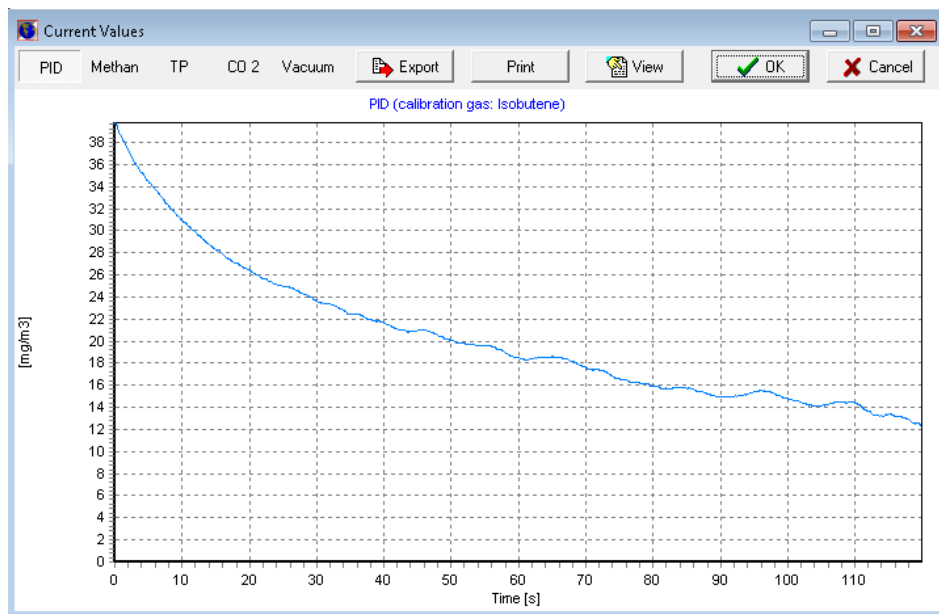


Obr.16 CO<sub>2</sub> vo vrte 2 (70cm)

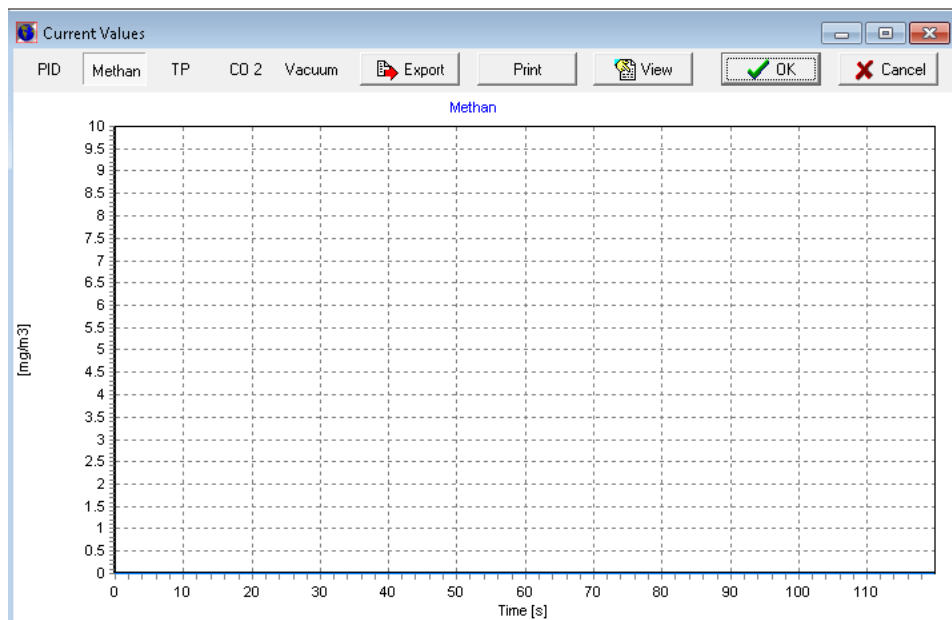
- Vrt č. 3- menšia pravdepodobnosť znečistenia- meranie v hĺbke 20 cm, obr.30



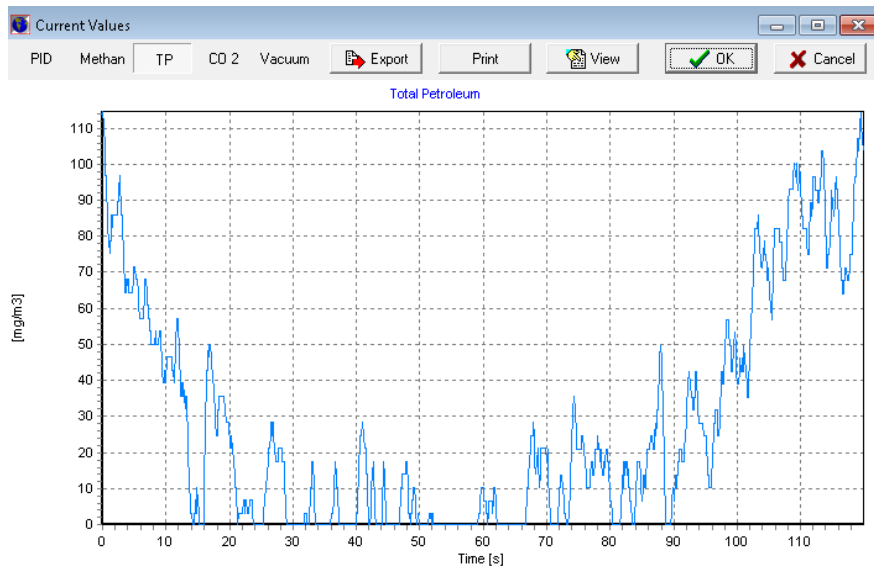
Obr. 17 Výstup z Ecoprobe 5 po nameraní vo vrte 3



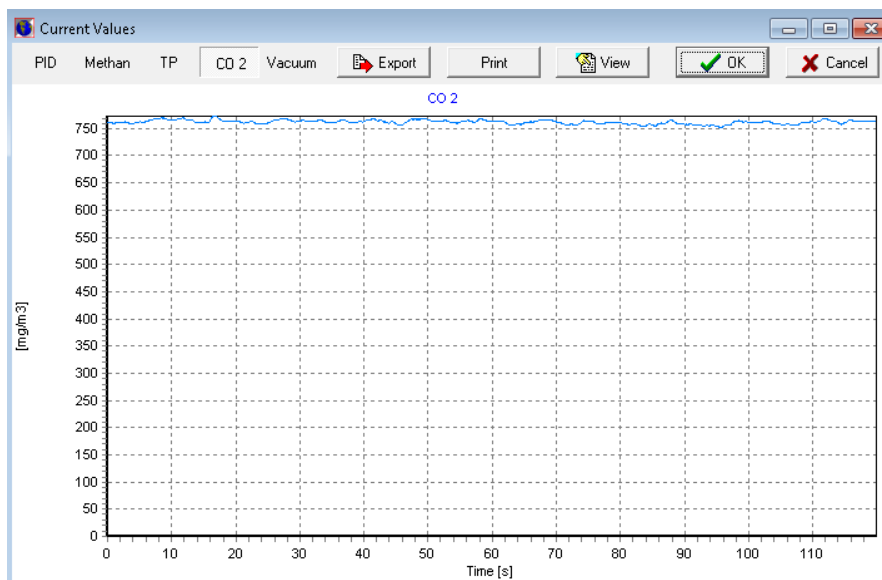
Obr. 18 PID (VOC látky) vo vrte 3



Obr.19 Metán vo vrte 3

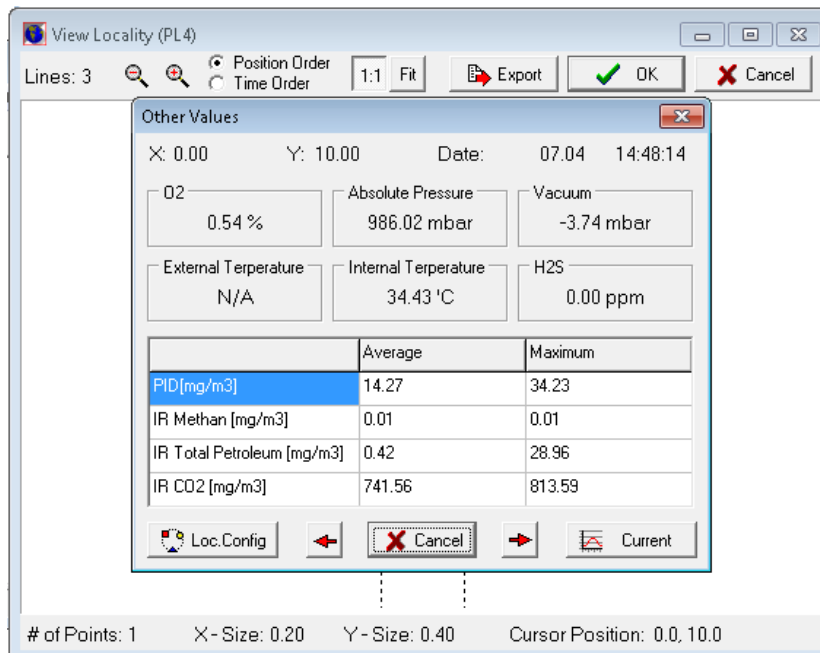


Obr. 20 Uhl'ovodíky celkovo (TP) vo vrte 3

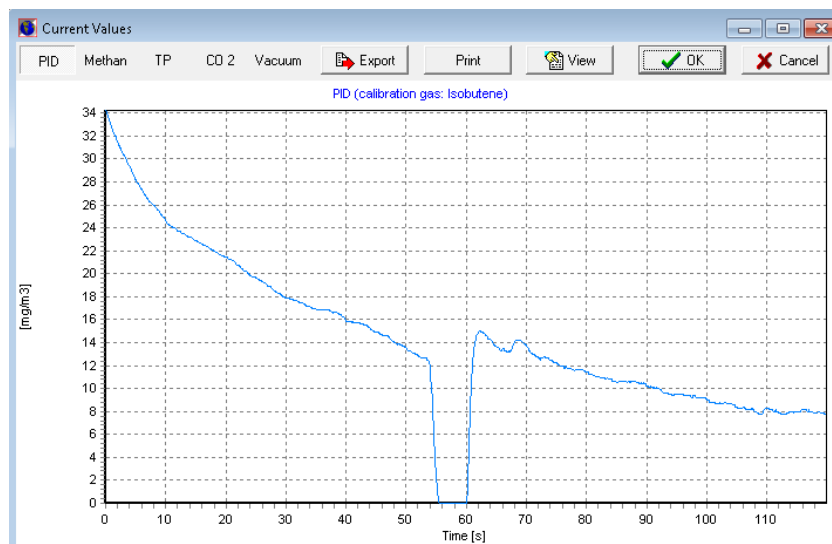


Obr.21 CO<sub>2</sub> vo vrte 3

- Vrt č. 4- referenčné meranie v hĺbke 20 cm, obr. 31

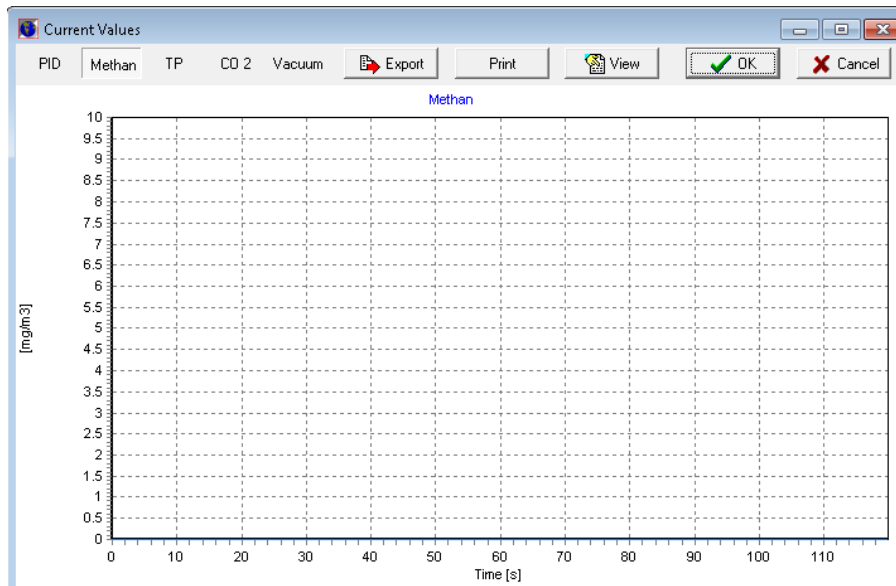


Obr. 22 Výstup z Ecoprobe 5 po nameraní vo vrte 4

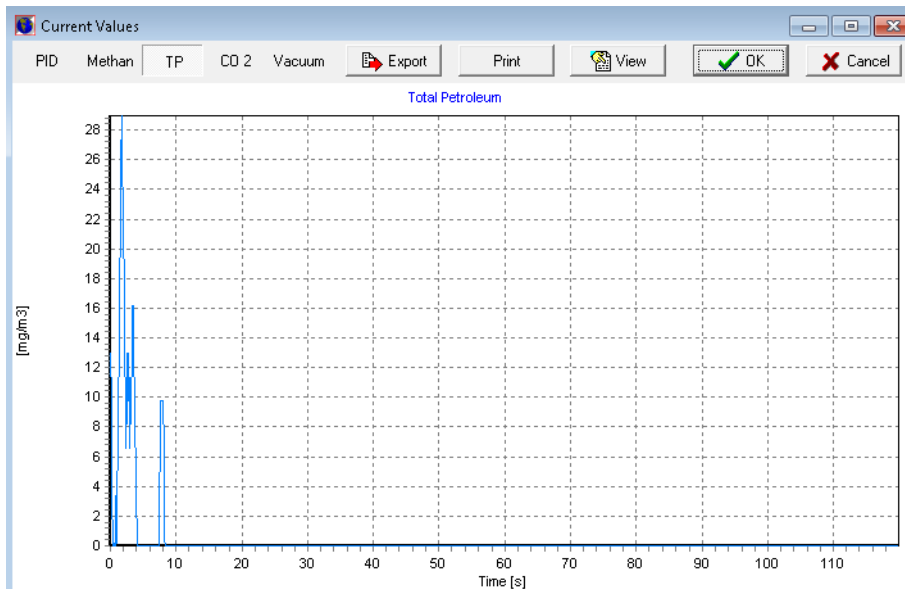


Obr. 23 PID (VOC látky) vo vrte 4

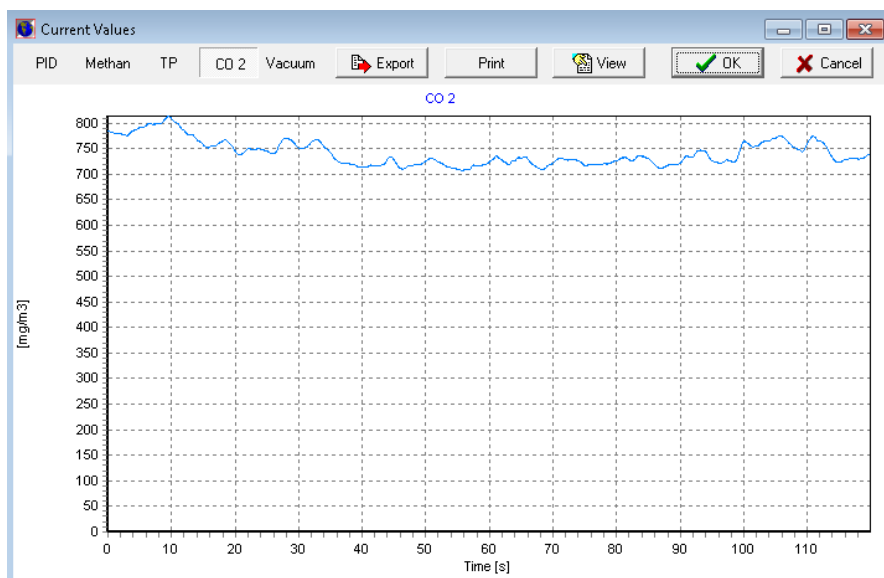




Obr.24 Metán vo vrte 4



Obr. 25 Uhl'ovodíky celkovo (TP) vo vrte 4



Obr.26 CO<sub>2</sub> vo vrte 4

Tabuľka 1 Namerané maximálne hodnoty

Nameraná max. hodnota (mg/m <sup>3</sup> )	Vrt 1 (70cm)	Vrt 2 (20cm)	Vrt 2 (70cm)	Vrt 3 (20cm)	Vrt 4 (20cm)
Nameraná max. hodnota (mg/m <sup>3</sup> )	Vrt 1 (70cm)	Vrt 2 (20cm)	Vrt 2 (70cm)	Vrt 3 (20cm)	Vrt 4 (20cm)
PID	341,40	62,94	158,35	39,79	34,23
Metán	171,76	0,01	0,01	0,01	0,01
Uhl'ovodíky celkovo (T.P.)	4014,58	201,74	1208,10	114,65	28,96
CO <sub>2</sub>	12876,07	853,68	21409,49	772,56	813,59

## Obrazová ilustrácia prác



Obr.27 Časť železnice, kde došlo ku havárii





Obr.30 Miesto vrtu 3



Obr. 31 Miesto referenčného vrtu 4(dve stojace osoby)



Obr.32 Vrtanie vrtu č.1



Obr.33 Práca s vřtačkou vrt č. 2



Obr. 34 Vrt1 (20cm) atmogeochemické meranie



Obr. 35 Vrt1 (70cm) atmogeochemické meranie



Obr. 36 Vrt2 (70cm) atmogeochemické meranie

#### 4 Vyhodnotenie atmogeochemických meraní

Pri havárii v lokalite železnice Plešivec došlo k vyliatiu obsahu nádrže s naftou vlakového rušňa, obr. 27. Hlavnými zložkami nafty sú hlavne alkány, cykloalkány a aromatické uhľovodíky s 10 až 22 atómami uhlíka.

Merania vo vrtoch 1 až 4 pri **porovnaní max. hodnôt** preukázali prekročenie limitných hodnôt NEL látok, čo sú namerané VOC, T.P. a CH<sub>4</sub> spolu. Najvyššie hodnoty VOC, T.P. a CH<sub>4</sub> boli zaznamenané vo vrte č.1, ktorý bol označený ako miesto najväčšieho znečistenia naftou, obr.28., ďalší vrt, kde boli namerané vysoké hodnoty je vrt 2 (70cm).

Maximálna prípustná hodnota pre NEL látky podľa [1] je hodnota 5mg/m<sup>3</sup>. Nad 20mg/m<sup>3</sup> je potrebná sanácia horninového prostredia.

Vyššie namerané **priemerné hodnoty** NEL látok, tesne pod povrchom (20 cm) dokazujú celkové znečistenie meraného úseku, vrty 1, 2 a 3, hodnoty sú na obr. 2, 7, 12 a 17. Odobraté vzorky zeminy to určite potvrdia. Vrty 2, 3 a 4 sú od seba vzdialené 18m.

**Vo vrtoch 1 a 2 v hĺbke 0,7mp.t boli namerané vysoké hodnoty NEL látok (Tabuľka 1), čo poukazuje na prítomnosť zvýšených hodnôt týchto látok aj v podloží železničného lôžka.**

Zaujímavé sú aj hodnoty CO<sub>2</sub> namerané vo vrtoch 1 a 2 v hĺbke 0,7mp.t. Vysoké hodnoty môžu napovedať na prirodzenú degradáciu ropných látok prítomnými mikroorganizmami.

#### Literatúra:

[1] Pokyn MŽP SR z 15.12.1997 č. 1617/97

[2] Internetový portál U.S.ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. GOV [online] 1997, dostupné na internete: <<http://www.epa.gov/oust/pubs/sam.htm>>

[3] Operator's manual - interné materiály spoločnosti RS DYNAMICS, 2004

- [4] SOJÁK, L., HUTTA, M., ŤEMBÉRYOVÁ, M.: Plynová chromatografia v enviromentálnej analýze. *Fns.uniba.sk* [online]. Dostupné z [www: <http://www.fns.uniba.sk/uploads/media/GC\\_v\\_Environmentalnej\\_chemii\\_02.pdf>](http://www.fns.uniba.sk/uploads/media/GC_v_Environmentalnej_chemii_02.pdf).
- [5] SOJÁK L. et. al : Monitoring kontaminácie životného prostredia. *Fns.uniba.sk* [online]. Dostupné z [www: <http://www.fns.uniba.sk/uploads/media/Monitoring\\_kontaminacie\\_zivotneho\\_prostredia.pdf](http://www.fns.uniba.sk/uploads/media/Monitoring_kontaminacie_zivotneho_prostredia.pdf)

## **Príloha 1**

### **Kalibračný protokol Ecoprobe 5**





**RS DYNAMICS**  
Earth Science & Security Equipment

CALIBRATION PROTOCOL

Instrument		ECOPROBE 5	
Serial number		2R2011047.66	
Date of calibration		16.7.2015	
PID calibration standard		Isobuthylene	
IR calibration standard		Methane + Carbon Dioxide	
PID standard range		PID hisens range	
standard	measured value	standard	measured value
[ppm]	[ppm]	[ppb]	[ppb]
10	10,1	10 000	10 081
100	102,6	100 000	99 767
500	506		
1800	1857		
IR	Methane channel	TP channel	CO <sub>2</sub> channel
standard	measured value	measured value	measured value
[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
500	522	502	518
1 000	1 011	1 032	1034
5 000	5 105	5 049	5070
20 000	20 146	20 498	20571
50 000	50 853	50 516	50847
100 000	102 519	102 795	101175
250 000	252 731	253 859	256761
450 000	459 693	455 393	455819

RS DYNAMICS s.r.o.  
Sternochodovská 1269/14 (49.00) Písek 4  
IČ: 264 99 571 DIČ: CZ264 99 5287  
www.rs-dynamics.com

