

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí Pedosféra

(05)

Znečištění půd

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

Pedosféra

- ↪ **tlumí nepříznivé vlivy** využití i obhospodařování půd a vlivu průmyslu, dopravy a sídelních aglomerací:
- ➔ **filtrační funkce** – znečišťující látky jsou půdou mechanicky zadržovány – hlavně částice pod 2 μm – ty mohou být důležité při zasakování vody,
- ➔ **pufrovací funkce** – rozpustné látky jsou imobilizovány adsorpcí na půdu nebo tvorbou nerozpustných sraženin; vysokou pufrovací schopnost mají půdy s vysokým obsahem organické hmoty, jílových částic a oxidů Fe, Al,
- ➔ **transformační funkce** – určena především aktivitou mikrobiální složky – mineralizace; oxidace, redukce, biomethylace, fotodestrukce na povrchu,
- ↪ **receptor škodlivin** – sorpční, retenční a transportní procesy – imobilizace, snížení biodostupnosti, degradace.

Akumulační a transformační funkcí půd

- ↪ Je přirozenou funkcí půd do **určité míry akumulovat** různorodé látky vznikající v přírodním prostředí
- ↪ Látky vstupující do půd se v ní zúčastňují různých chemických, fyzikálních anebo mikrobiologických procesů - ty **ovlivňují jejich další mobilitu a toxicitu**
- ↪ Chemické látky se z půdy dostávají do těl rostlin a živočichů hlavně v podobě iontů (např. Cd^{2+}) rozpuštěných v roztoku; proto se o kontaminaci ŽP hovoří stylem: “kontaminace je způsobená mobilními formami např. As”
- ↪ **Rozpustnost = mobilita** → potenciální riziko šíření znečištění i toxického účinku na organizmy

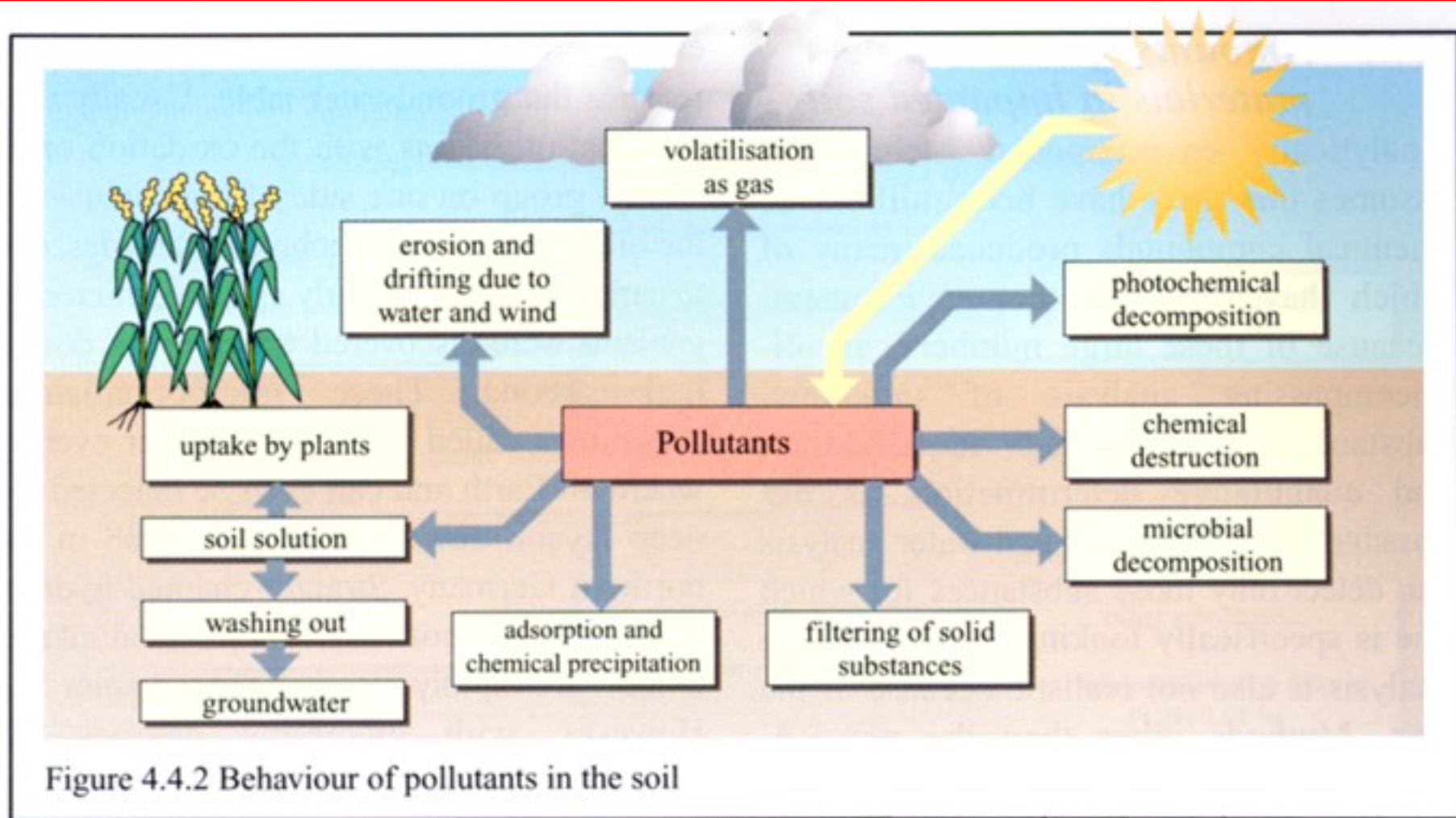
Procesy ovlivující chemické složení půd

- ↪ Rozpouštění/srážení
- ↪ Oxidace/redukce
- ↪ Sorpce/desorpce
- ↪ Nitrifikace/denitrifikace
- ↪ Tvorba komplexních sloučenin
- ↪ Únik (potenciálně toxických) prvků do atmosféry (vytěkáním)
- ↪ Akumulace/odbourávání (degradace) organických látek v půdě, případně jejich chemická transformace

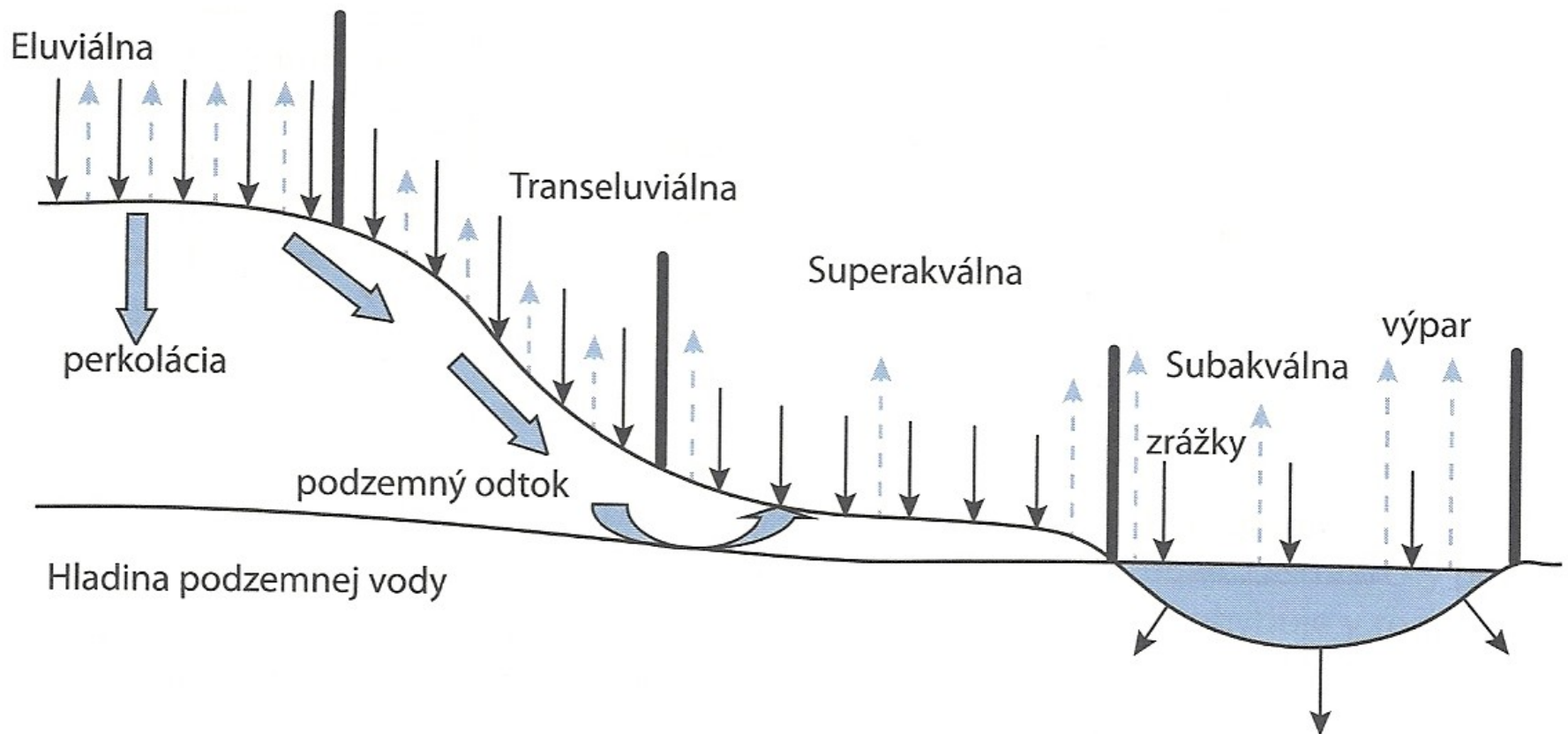
Samočistící schopnost půdy

- ↪ huminifikace
- ↪ mineralizace
- ↪ filtrace
- ↪ sorpce
- ↪ oxidace
- ↪ redukce
- ↪ mikrobiální aerobní a anaerobní procesy

Chování polutantů v půdách



Pohyb látek v krajině



Mechanismy vazeb polutantů v půdách

Fyzikální:

- ↪ sorpce (kovy, karbamáty..)
- ↪ iontová výměna
- ↪ změna produktů rozpustnosti

Chemické:

- ↪ kovalentní nebo chelátové (Cu^{2+} , Fe^{2+} ..)
- ↪ iontové (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ..)
- ↪ organické látky
- ↪ srážecí reakce

Biochemické:

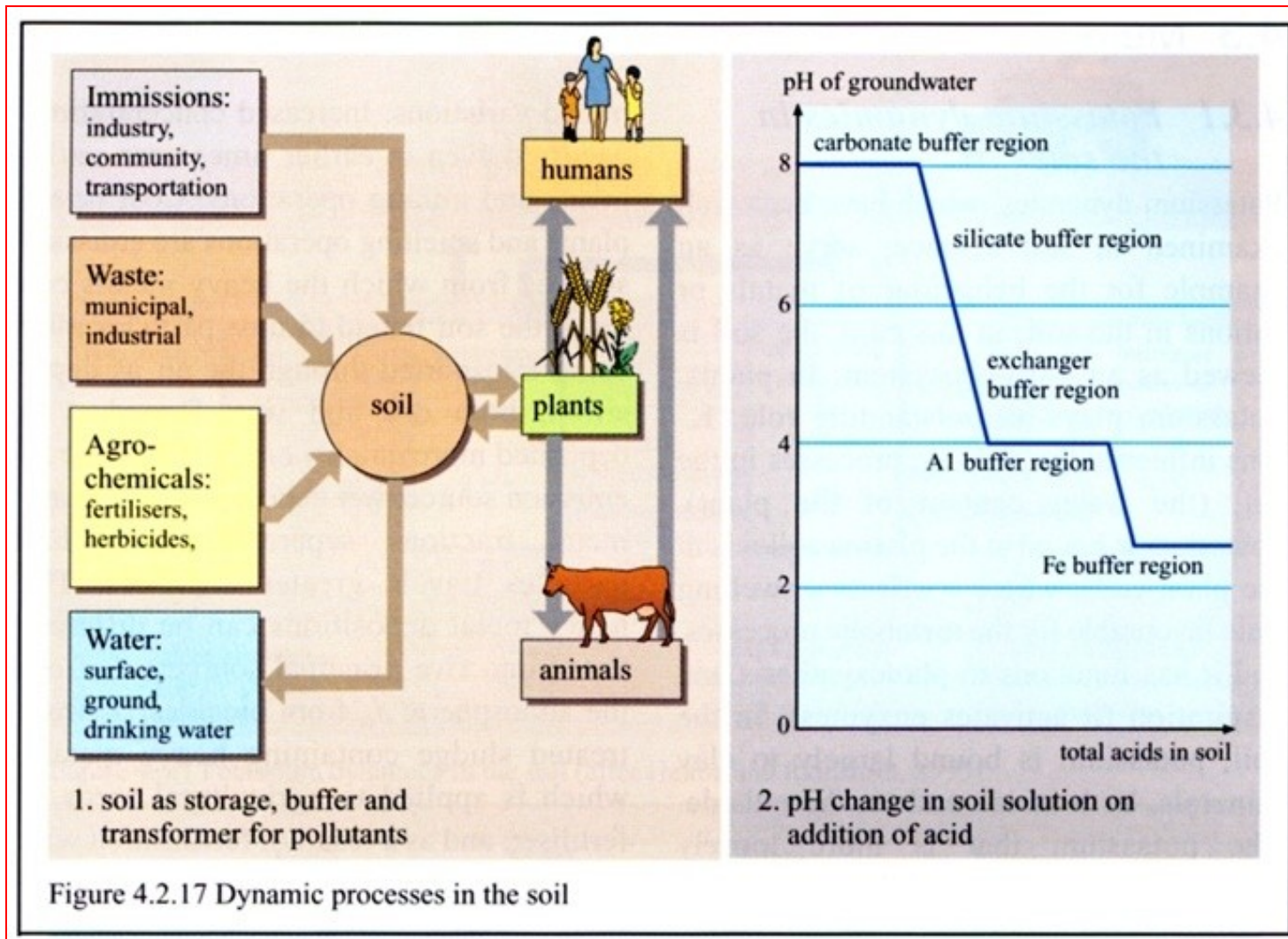
- ↪ zabudování nízkomolekulárních organických molekul do málo reaktivních makromolekul
- ↪ mikrobiální rozklad – metabolismus, kometabolismus
- ↪ biomethylace

Mechanismy vazeb polutantů v půdách

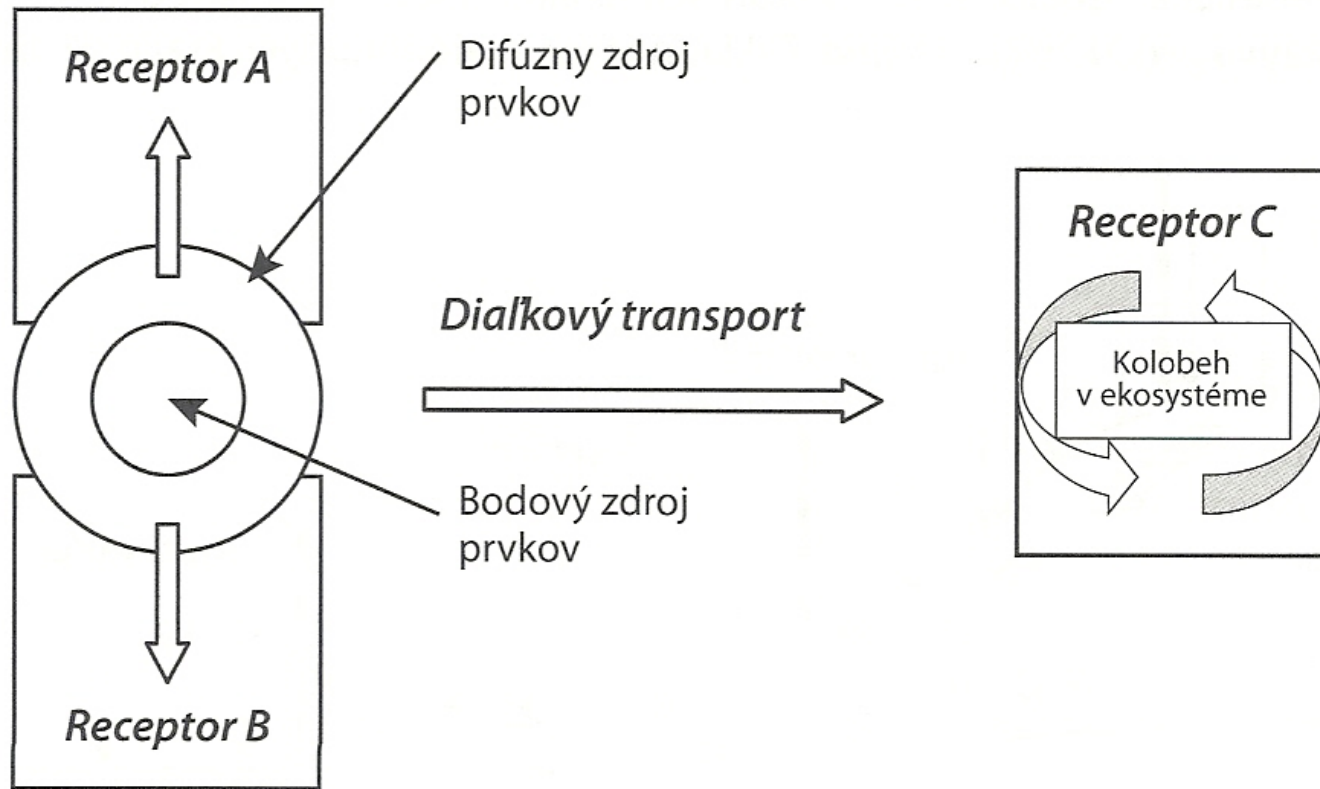
Sorpce – rychlá - dočasná inaktivace – desorpce, biodegradace – pomalá - trvalá.

Prvky – mobilita je dána vzájemnými vztahy mezi sorpčními procesy na jílových minerálech, humusu, hydratovaných oxidech (Fe, Mn, Al) a hydrotermickými podmínkami dané lokality včetně aktivní půdní mikroflóry na straně druhé.

Dynamika procesů v půdách

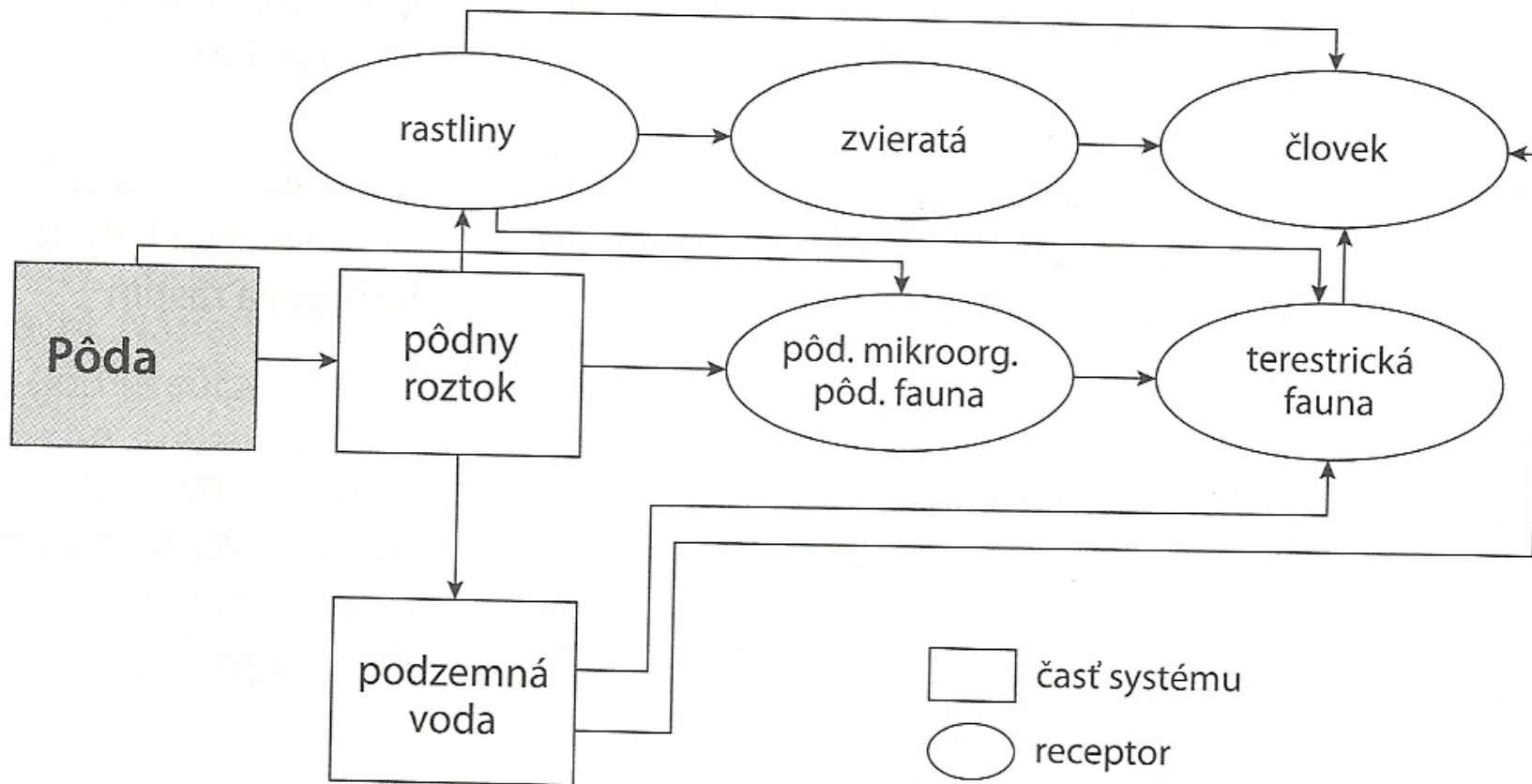


Vztah mezi zdroji znečištění a receptory

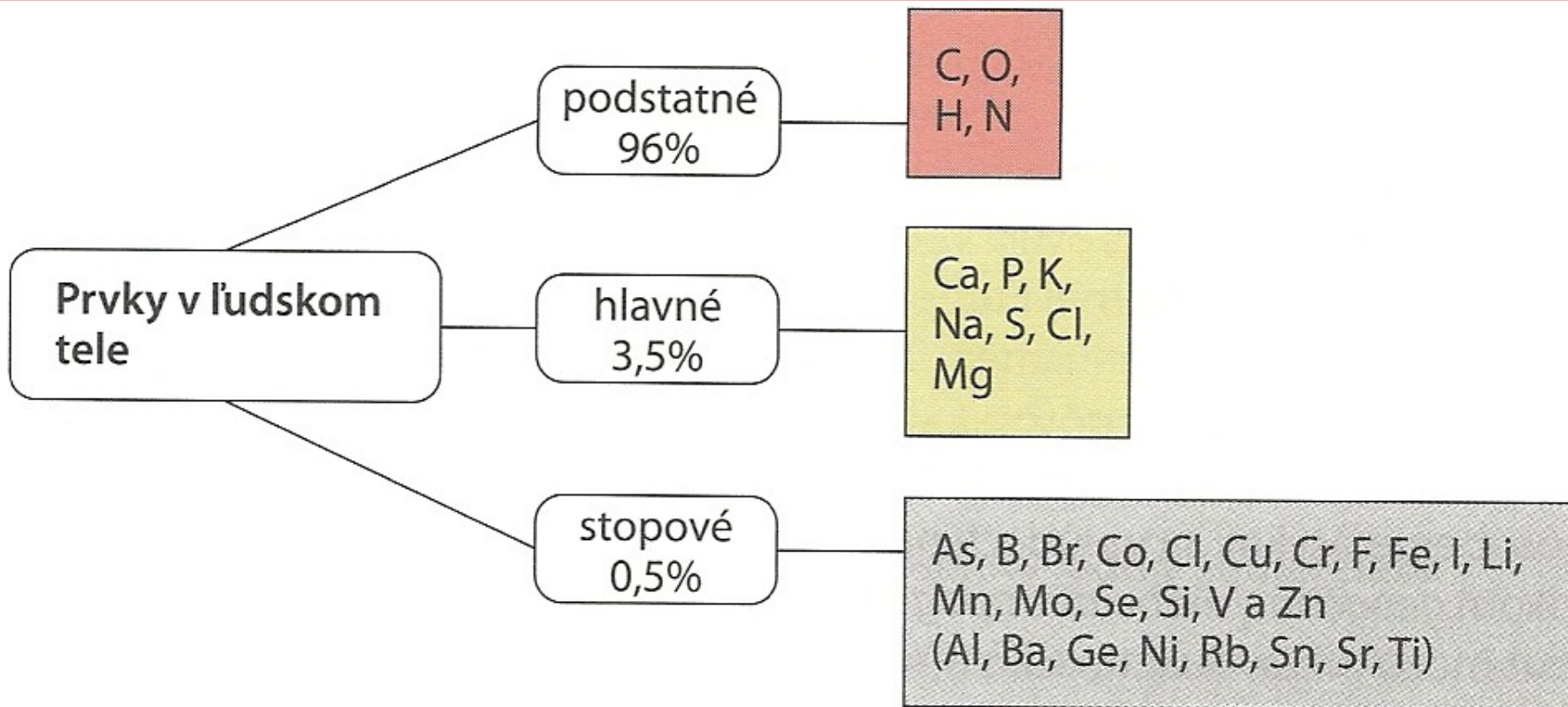


A - rastlina, zvier, človek; B - povrchová a podzemná voda, C - vzdialený ekosystém
Zjednodušený model znečistenia, ktorý ukazuje vzťah medzi zdrojmi a receptormi (Adriano, 2001).

Přechod potenciálně toxických prvků z půdy do lidského organismu



Prvky přítomné v lidském těle



Znečištění půd

Zdroje znečištění půd:

- ↪ Geogenní – mateřské horniny
- ↪ Vulkanická činnost
- ↪ Pedogenní – redistribuce v půdách, zakoncentrování
- ↪ Antropogenní – nejrůznější antropogenní aktivity

Vnášení do půd:

Z přírodních zdrojů

- ↪ Depozice z atmosféry
- ↪ Přírodními vodami

Antropogenní:

- ↪ Nepřímo atmosférickou depozicí
- ↪ Přímé vstupy do půd
- ↪ Kontaminovanými vodami

Znečištění půd

Zdroje:

Atmosférická depozice:

- ↪ Spalování fosilních paliv (S, N)
- ↪ Automobilová doprava (Pb, Pt, PAHs)
- ↪ Těžba rud a jejich úprava
- ↪ Metalurgie (kovy)
- ↪ Chemický průmysl (Hg, organické polutanty)
- ↪ Spalovny odpadů (PCDDs/Fs)
- ↪ Radioizotopy z havárií reaktorů a testování jaderných zbraní
- ↪ Lesní a préríjní požáry, antropogenní požáry (popílek, PAHs)
- ↪ Dálkový transport

Znečištění půd

Zemědělství:

- ↪ Herbicidy (2,4-D; 2,4,5-T)
- ↪ Insekticidy (DDT, HCB)
- ↪ Fungicidy (Cu, Zn, Hg..)
- ↪ Akaricidy
- ↪ Hnojiva (Cd, U z fosforečnanů)
- ↪ Hnůj
- ↪ Vápnění půd
- ↪ Závlahové vody
- ↪ Koroze a oděr zařízení

Znečištění půd

Likvidace odpadů:

- ↪ Zemědělské (kovy, pesticidy)
- ↪ Kaly z ČOV (kovy, PAHs, PCBs, PCDDs/Fs)
- ↪ Komunální
- ↪ Důlní (kovy)
- ↪ Popílký

Znečištění půd

Průmyslové zdroje:

- ↪ Plynárny
- ↪ Chemický průmysl
- ↪ Energetika
- ↪ Petrochemie
- ↪ Textilní průmysl
- ↪ Těžba
- ↪ Metalurgie – primární i sekundární

Znečištění půd

Nehody:

- ↪ koroze kovových konstrukcí
- ↪ ošetřování dřeva
- ↪ úniky podzemních skladovacích tanků
- ↪ sportovní aktivity
- ↪ válečné akce

Znečištění půd

Vlivy půdní kontaminace:

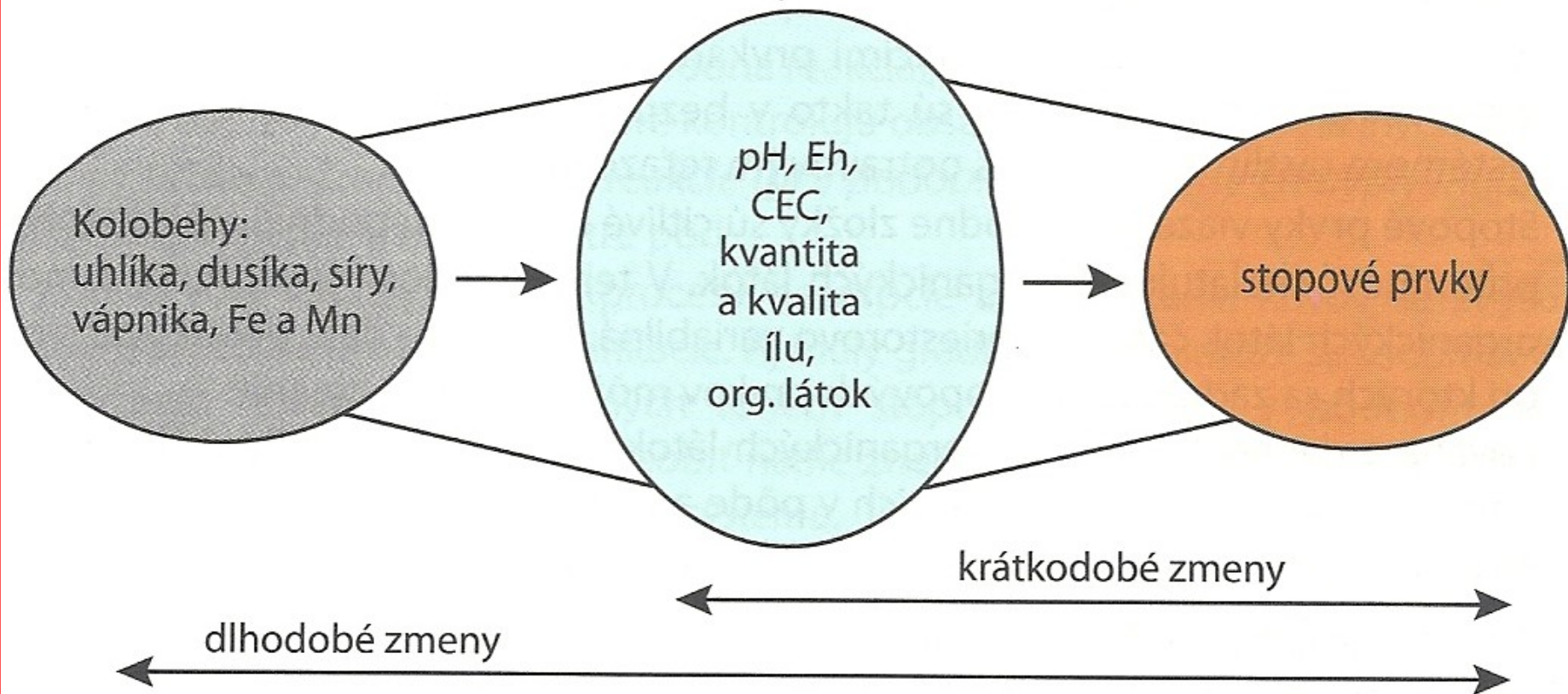
- ↪ **přímá konzumace kontaminované půdy**
- ↪ **inhalace prachu a těkavých látek z kontaminovaných půd**
- ↪ **příjem rostlinami a následná kontaminace potravních řetězců**
- ↪ **fytotoxicity**
- ↪ **likvidace kontaminovaných budov a zařízení**
- ↪ **požáry a výbuchy**
- ↪ **kontaminace vody**

Zdroje vstupu potenciálně rizikových prvků do půd

- ↪ **Přírodní:** geologické podloží, jeho mineralogický, resp. geochemický charakter, podzemní voda, sopečná činnost
- ↪ **Antropogénní:** emise / imise, hnojiva, pesticidy (herbicidy, insekticidy, fungicidy, rodenticidy), průmyslové odpady - popílký (spalovny odpadů, tepelné elektrárny), kaly (z čistíren odpadních vod), důlní odpady (těžba, zpracování, tavení), dnové sedimenty

Faktory ovlivňující biogeodynamiku stopových prvků v půdě

Vlastnosti kontrolující kapacitu systému
hlavné premenné



Geologické podloží jako přirozený zdroj potenciálně rizikových prvků pro půdy

- ↪ **Minerály obsahující rizikové prvky** (např. sulfidy) - primární minerály vznikly v odlišných teplotně-tlakových podmínkách v porovnání s těmi, které jsou typické pro půdy a povrch země (25°C, atmosférický tlak \approx 100 kPa)
- ↪ **V hypergenní zóně** (t.j. i v půdách) jsou nestabilní, následkem čehož se rozpouštějí (zvětrávají - hydratace, hydrolýza, oxidace/redukce, ...) → tvorba potenciálně toxických produktů → **vstup do půd**

Geologické podloží jako přirozený zdroj potenciálně rizikových prvků pro půdy

- ↪ Externí parametry prostředí ovlivňující rychlost zvětrávání:
- ❖ působení klimatických - atmosférických faktorů (teplota, množství a chemické složení vod),
 - ❖ reliéf krajiny, ve které se nachází potenciálně riziková látka,
 - ❖ propustnost půdních vrstev a geologického podloží → určují např. zda v půdě budou převládat oxidační nebo redukční podmínky resp. kolik srážkové / povrchové vody přijde do kontaktu s potenciálně toxickým materiálem

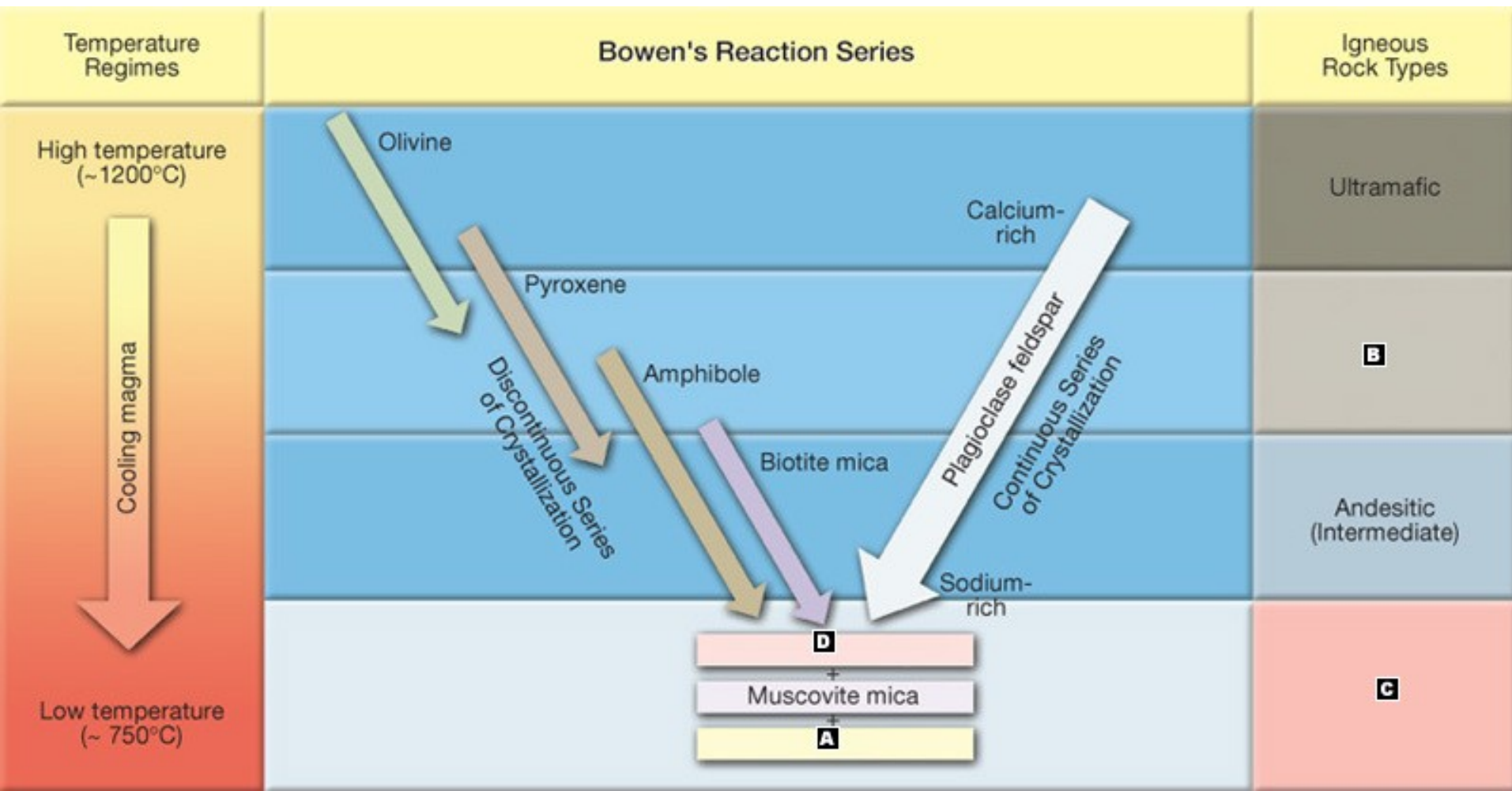
Původ potenciálně rizikových prvků (PRP) v horninách

- ↪ Jsou obsaženy v různých minerálech, které jsou určitým charakteristickým způsobem distribuované v zemské kůře - potenciálně rizikové prvky (stejně i minerály) se vyskytují spolu v určitých asociacích → jejich obsahy navzájem korelují
- ↪ Důvodem obsahu PRP v některých horninách a minerálech je tzv. **izomorfní nahrazování iontů určitých prvků jinými**, na základě podobného iontového poloměru. Už zmíněné sulfidické rudy se z uvedeného důvodu vyznačují vyšší obsahem potenciálně toxických prvků.

Původ potenciálně rizikových prvků (PRP) v horninách

- ↪ (Geo)chemická příbuznost prvků (např. mezi Cd a Zn anebo Sr a Ca, případně As a P) spočívá kromě podobného iontového poloměru, i v podobné hodnotě elektronegativity, což vede k jejich společnému výskytu ne jen v sulfidech ale i v jiných minerálech, např. karbonátech.
- ↪ PRP nahrazují v silikátech kationty. Běžná je např. substituce Mn^{2+} za Fe^{2+} v feromagnetických minerálech, Ni^{2+} za Fe^{2+} v pyritech, Ni^{2+} a Co^{2+} za Mg^{2+} , Cr^{3+} za Fe^{3+} a Cr^{6+} za Al^{3+} v minerálech bazických a ultrabazických hornin.

Odolnost silikátových minerálů (obsažených ve vyvřelých horninách) vůči zvětrávání Bowenovo schéma



Obsah rizikových prvků v horninotvorných minerálech a půdotvorných substrátech (nesilikátové minerály)

Nesilikátové minerály - karbonáty, ale z pohledu možné kontaminace ŽP jsou významné zejména:

Rudné minerály, např.:

- ↪ Sulfidy: pyrit (FeS_2), galenit (PbS), sfalerit (ZnS), chalkopyrit (CuFeS_2), nikelín (NiAs), cinabarit (HgS), antimonit (Sb_2S_3), arzenopyrit (FeAsS)
- ↪ Sulfosoli: pyrargyrit (Ag_3SbS_3), tetraedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$)
- ↪ Některé oxidy: kuprit (Cu_2O), uranit (UO_2), ceruzit (PbCO_3), malachit (Cu_2CO_3)

Z pohledu kontaminace půd stojí za zmínku fosforečnany, arseničnany a vanadičnany: **chemická podobnost mezi As a P**
→ některé fosfáty (hnojiva) mohou obsahovat As

Pro kontaminaci ŽP je z praktického hlediska důležitým aspektem právě **výskyt určitého zrudnění (geochemické anomálie)** v oblasti

Stabilita rozpustěných minerálních forem v roztocích - pH-Eh(pe) diagramy

- ↪ Poskytují informaci o tom jaká chemická forma výskytu určitého prvku bude při určitých pH-Eh hodnotách stabilní - diagramy napovídají co je možné očekávat
- ↪ Neposkytují informace o rychlosti jakou může proběhnout chemická reakce a dochází tak ke změně jedné formy na druhou
- ↪ **Nezohledňují činnost mikroorganismů**, které se na oxidačně-redukčních transformacích chemických látek v přírodě také účastní
- ↪ **Platí pouze pro roztoky**
- ↪ Pro sestavení Eh-pH diagramu je důležité rozhodnutí, které komponenty do uvažovaného systému (soustavy) začlenit.

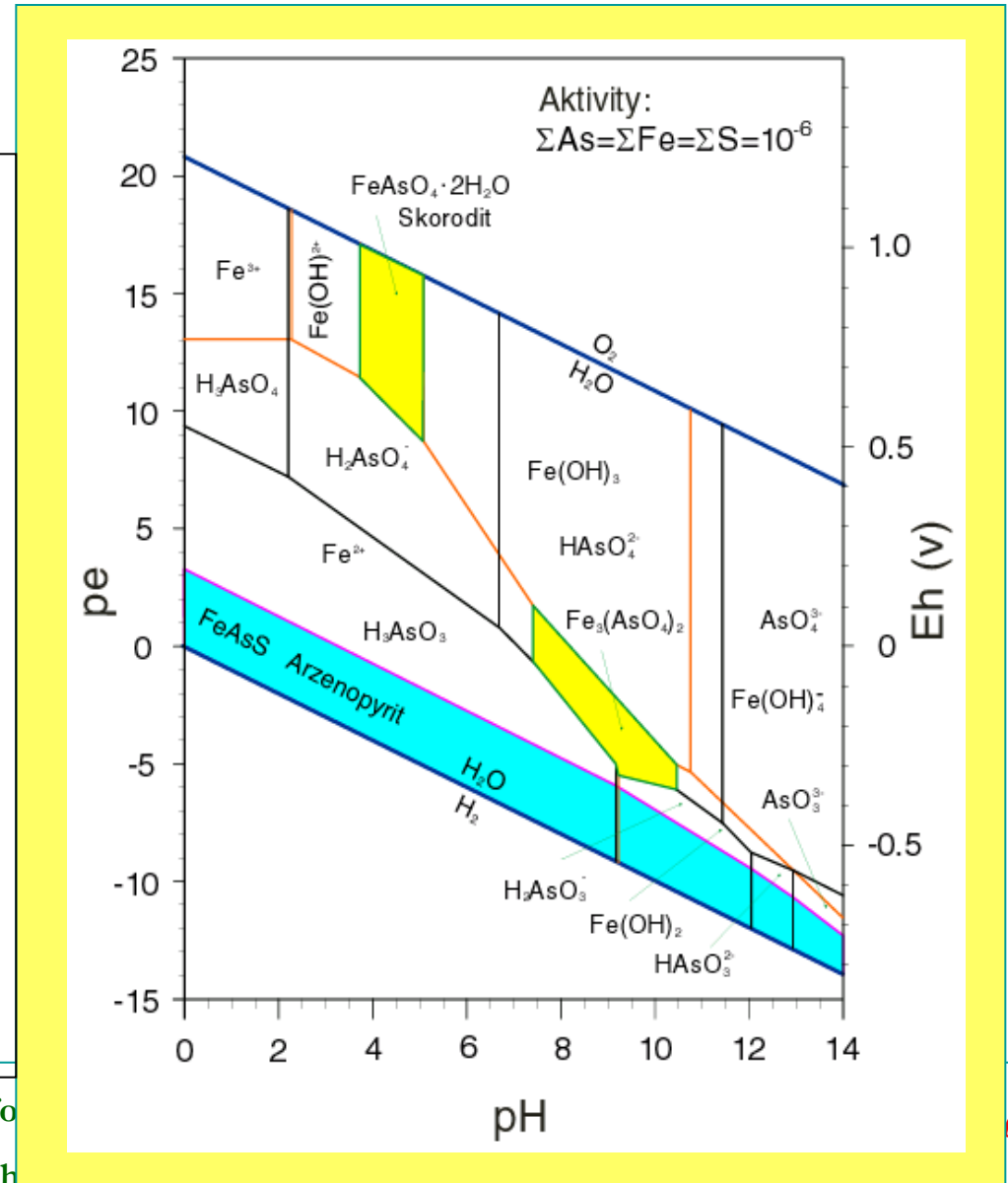
Stabilita různých chemických forem obsahujících rizikové prvky

Eh-pH diagram systému As-Fe-S-H₂O

Ox.: arseničnanový aniont, arseničnany železa, sorpce na Fe oxidy

Red.: nedisociovaná kyselina arsenitá - minimální sorpce

Red. S²⁻: při redukci síranů srážení nerozpustných sulfidů trojmocného arsenu



Půdní vlastnosti ovlivňující toxicitu, mobilitu potenciální těžkých kovů a závažnost kontaminace

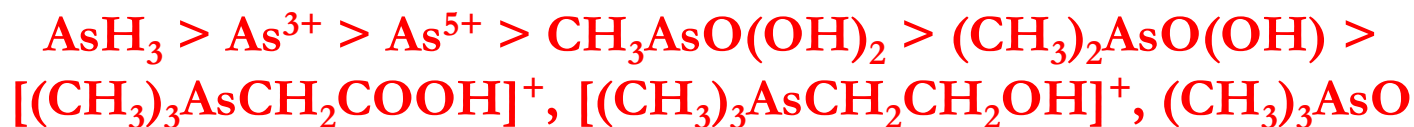
Vliv oxidačně-redukčních reakcí → změna mocenství → rozdílná míra toxicity

↙ Např. Cr^{6+} je mobilnější a mnohem toxičtější než Cr^{3+} (10 až 100 násobně)

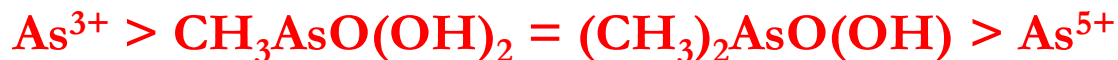
↙ Fe^{2+} je mobilnější a toxičtější než Fe^{3+}

↙ As^{3+} je toxičtější v porovnání s As^{5+}

↙ Akutní toxicita sloučenin arsenu klesá v pořadí:



↙ Mobilita - toxicita jednotlivých forem As klesá podle následovně:



Dalšími důležitými parametry (kromě pH a Eh) jsou např. kationtová výměnná kapacita (KVK), obsah oxidů Fe a Mn, obsah organické hmoty, karbonátů a jílových minerálů. Určitý vliv mohou mít klimatické faktory jako např. srážky, evaporace nebo příjem látek rostlinnými případně

jejich transpirace

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Půdní pH a příjem kovů

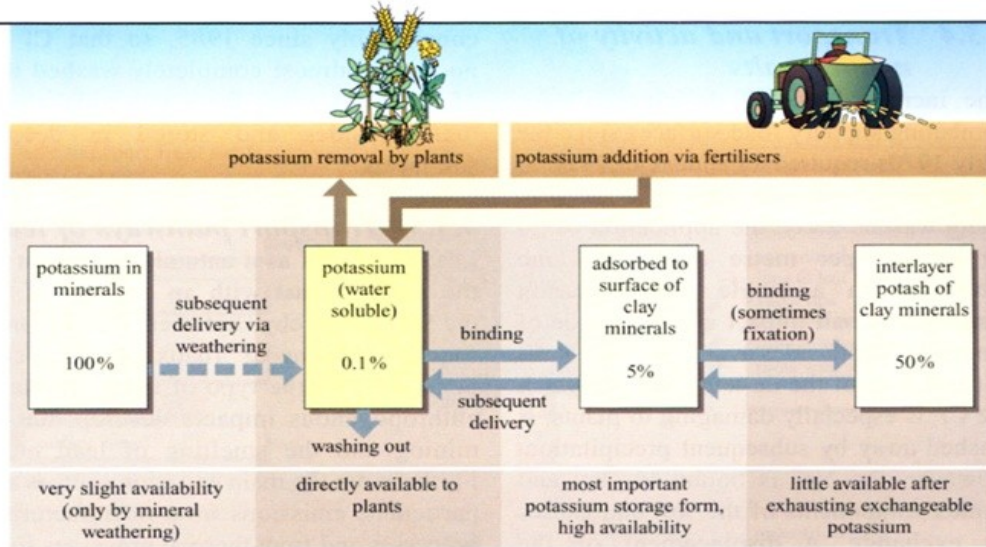


Figure 4.3.1 Potassium dynamics in the soil (after Heintz and Reinhardt, 1993)

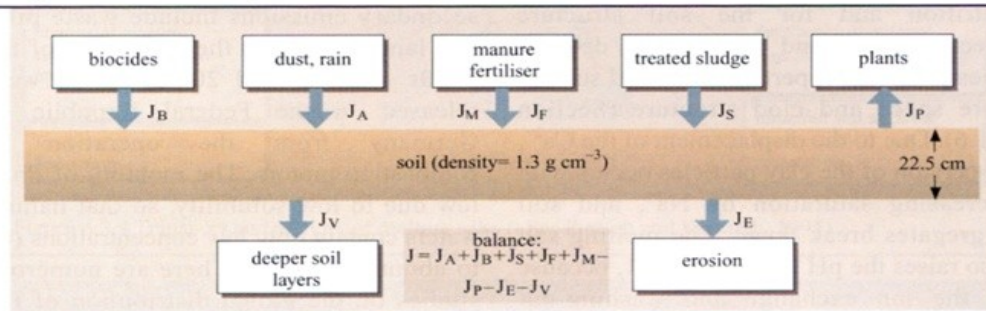


Figure 4.3.2 Balancing out heavy metals in the upper soil layer

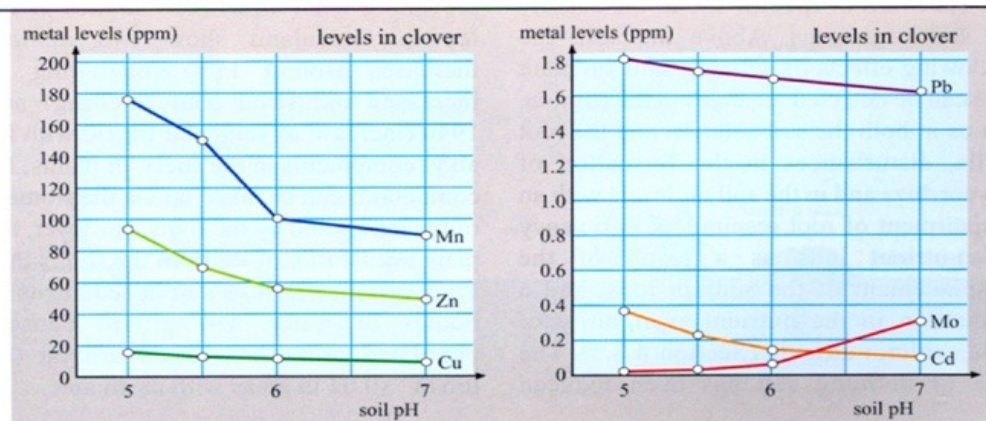
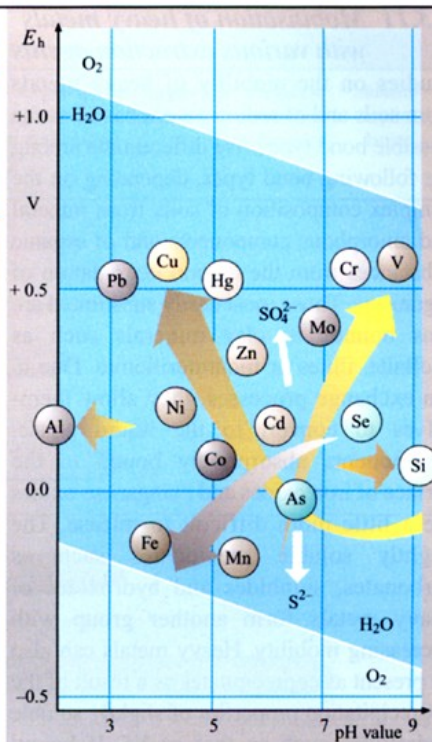
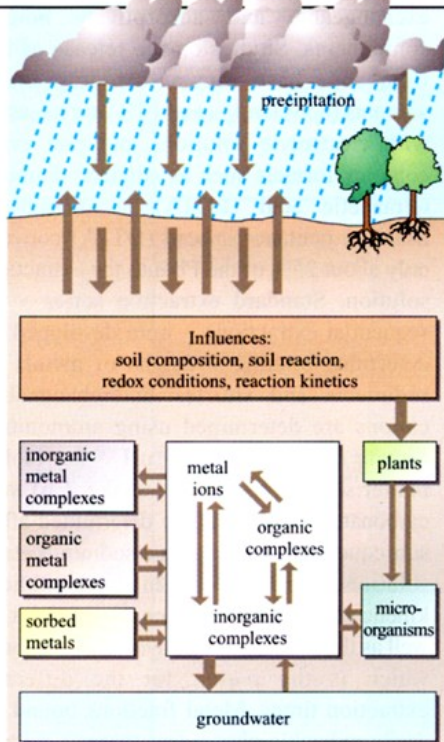


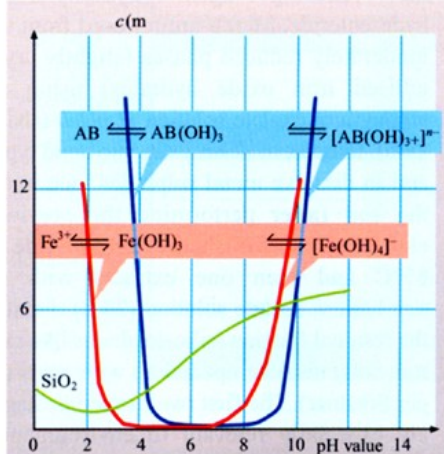
Figure 4.3.3 Soil pH and uptake of metals

Chování těžkých kovů v půdách

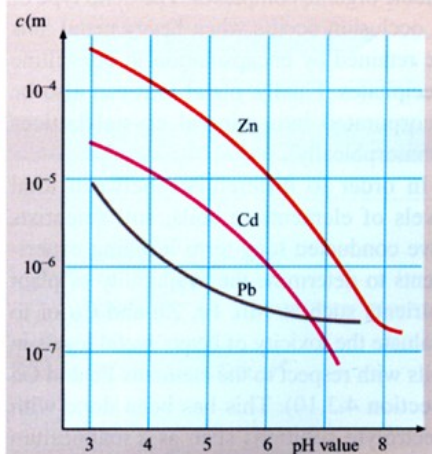


2. Relative mobility of elements under different pH and redox conditions (after Förstner)

1. Influencing parameters and heavy metal reactions



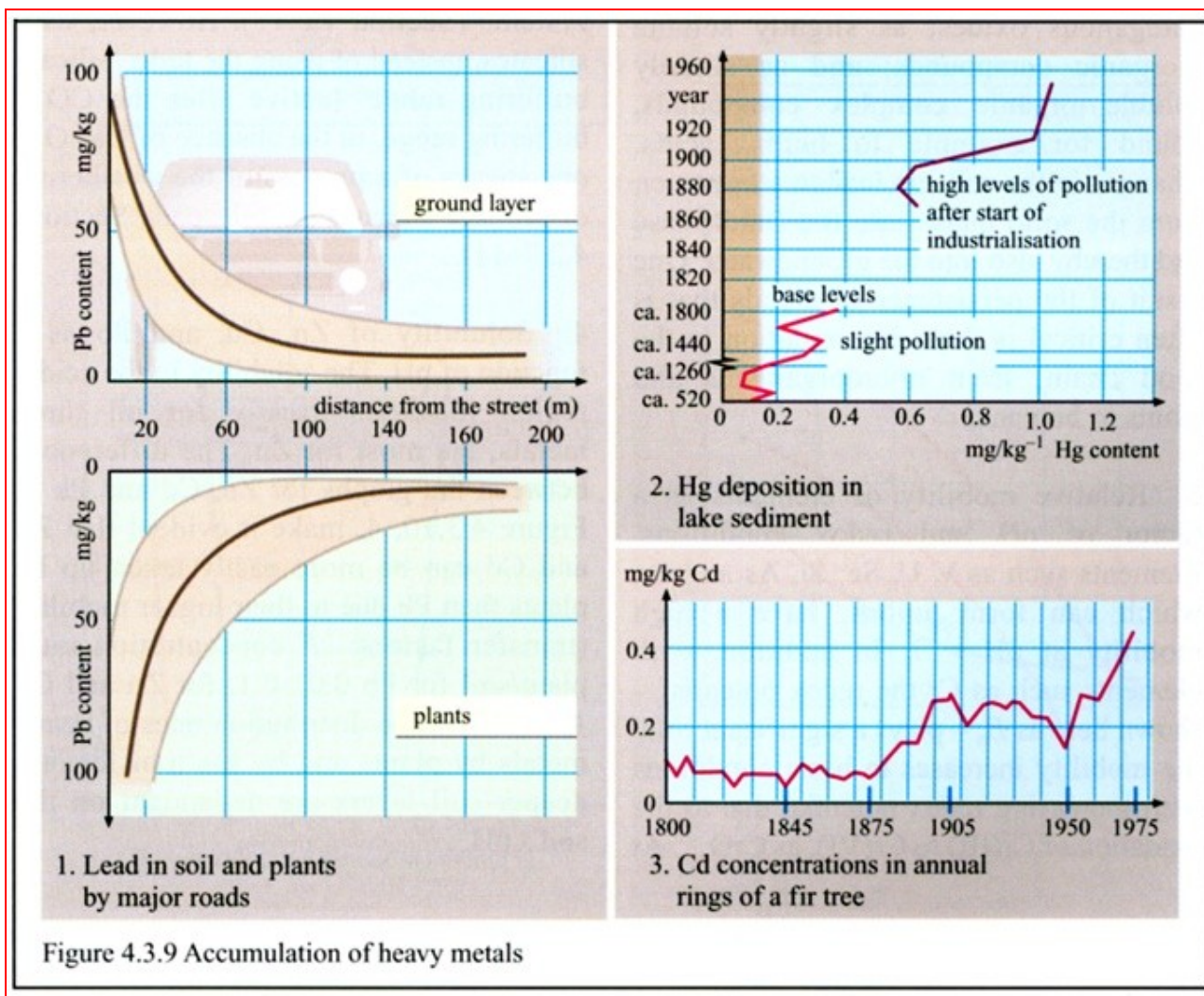
3. pH-dependent solubility of Si, Al and Fe



4. Solubility of Zn, Cd and Pb as a function of pH

Figure 4.3.10 Behaviour of heavy metals in the soil

Akumulace těžkých kovů



Kategorie rizikových prvků

- ↪ těžké kovy (např. Cd, Sn, Hg, Mo, Pb, Co a Ag)
- ↪ lehké kovy a metaloidy (např. As, Be, Al, Ba)
- ↪ nekovy (např. F, S, Br)

Antropogenní zdroje potenciálně rizikových prvků pro půdy

- ↪ Těžba a zpracování rud. Zvětrávání hald báňských odpadů
→ rozpouštění sulfidů → uvolňování např. As, Cd, Hg, Pb.
Transport rizikových látek zejména vodou, ale i větrem; při zpracování rud (např. tavením) → uvolňování exhalátů a aerosolů obsahujících např. As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se.
- ↪ Průmyslová výroba:
 - ❖ Hlavně kovy (Cu, Ni, Pb, ...)
 - ❖ Plasty (Co, Cr, Cd, Hg)
 - ❖ Textil (Zn, Al, Ti, Sn)
 - ❖ Elektronika (Cu, Ni, Cd, Zn, Sb)
 - ❖ Rafinerie (Pb, Ni, Cr)

Antropogenní zdroje potenciálně rizikových prvků pro půdy

- ↪ Skládky odpadů a odpadní kaly (Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V)
- ↪ Atmosférická depozice, která má původ ve spalování fosilních paliv (např. automobilové exhaláty) a spalování různých druhů odpadů (As, Pb, Hg, Cd, Sb, Se, U, V)
- ↪ Zemědělství - anorganická a organická hnojiva (As, Cd, Cu, Mn, U, V, Zn), pesticidy (Cu, Hg, Zn, Mn), zavlahová voda (Cd, Pb, Se)

THE PERIODIC TABLE

1	1A																			18	VIIIA	
1	H 1 1.008 Hydrogen																					He 2 4.00 Helium
2	Li 3 6.94 Lithium	Be 4 9.01 Beryllium																				Ne 10 20.18 Neon
3	Na 11 22.99 Sodium	Mg 12 24.31 Magnesium																				Ar 18 39.95 Argon
4	K 19 39.10 Potassium	Ca 20 40.08 Calcium	Sc 21 44.96 Scandium	Ti 22 47.88 Titanium	V 23 50.94 Vanadium	Cr 24 52.00 Chromium	Mn 25 54.94 Manganese	Fe 26 55.85 Iron	Co 27 58.93 Cobalt	Ni 28 58.69 Nickel	Cu 29 63.55 Copper	Zn 30 65.39 Zinc	Ga 31 69.72 Gallium	Ge 32 72.61 Germanium	As 33 74.92 Arsenic	Se 34 78.96 Selenium	Br 35 79.90 Bromine	Kr 36 83.80 Krypton				
5	Rb 37 85.47 Rubidium	Sr 38 87.62 Strontium	Y 39 88.91 Yttrium	Zr 40 91.22 Zirconium	Nb 41 92.91 Niobium	Mo 42 95.94 Molybdenum	Tc 43 (97.9) Technetium	Ru 44 101.07 Ruthenium	Rh 45 102.91 Rhodium	Pd 46 106.42 Palladium	Ag 47 107.87 Silver	Cd 48 112.41 Cadmium	In 49 114.82 Indium	Sn 50 118.71 Tin	Sb 51 121.76 Antimony	Te 52 127.60 Tellurium	I 53 126.90 Iodine	Xe 54 131.29 Xenon				
6	Cs 55 132.91 Cesium	Ba 56 137.33 Barium	La 57 138.91 Lanthanum	Hf 72 178.49 Hafnium	Ta 73 180.95 Tantalum	W 74 183.85 Tungsten	Re 75 186.21 Rhenium	Os 76 190.2 Osmium	Ir 77 192.22 Iridium	Pt 78 195.08 Platinum	Au 79 196.97 Gold	Hg 80 200.59 Mercury	Tl 81 204.38 Thallium	Pb 82 207.2 Lead	Bi 83 208.98 Bismuth	Po 84 (209) Polonium	At 85 (210) Astatine	Rn 86 (222) Radon				
7	Fr 87 223.02 Francium	Ra 88 226.03 Radium	Ac 89 227.03 Actinium	Rf 104 (261) Rutherfordium	Db 105 (262) Dubnium	Sg 106 (263) Seaborgium	Bh 107 (262) Bohrium	Hs 108 (265) Hassium	Mt 109 (266) Meitnerium	Unnamed Discovery 110 Nov. 1994	Unnamed Discovery 111 Nov. 1994	Unnamed Discovery 112 1996		Unnamed Discovery 114 1999		Unnamed Discovery 116 1999		Unnamed Discovery 118 1999				

H — SYMBOL
 1 — ATOMIC NUMBER
 1.008 — ATOMIC WEIGHT
 Hydrogen — NAME

() = ESTIMATES

8 9 10
 VIII B

ALKALI METALS ALKALI EARTH METALS HALOGENS NOBLE GASES

LANTHANIDES

Ce 58 140.12 Cerium	Pr 59 140.91 Praseodymium	Nd 60 144.24 Neodymium	Pm 61 (145) Promethium	Sm 62 150.36 Samarium	Eu 63 152.97 Europium	Gd 64 157.25 Gadolinium	Tb 65 158.93 Terbium	Dy 66 162.50 Dysprosium	Ho 67 164.93 Holmium	Er 68 167.26 Erbium	Tm 69 168.93 Thulium	Yb 70 173.04 Ytterbium	Lu 71 174.97 Lutetium
Th 90 232.04 Thorium	Pa 91 231.04 Protactinium	U 92 238.03 Uranium	Np 93 237.05 Neptunium	Pu 94 (240) Plutonium	Am 95 243.06 Americium	Cm 96 (247) Curium	Bk 97 (248) Berkelium	Cf 98 (251) Californium	Es 99 252.08 Einsteinium	Fm 100 257.10 Fermium	Md 101 (257) Mendelevium	No 102 259.10 Nobelium	Lr 103 262.11 Lawrencium

ACTINIDES



Vliv stopových (potenciálně rizikových) prvků na organismy

- ↪ Některé potenciálně rizikové prvky plní důležité úlohy v rámci fyziologických procesů (u rostlin a živočichů)
- ↪ Pro fyziologické pochody živočichů jsou významné např. Co, Cr, Se a I
- ↪ Pro rostliny např. B a Mo
- ↪ Prvky důležité, jak pro životní procesy rostlin, tak i živočichů jsou např. Cu, Mn, Fe a Zn
- ↪ Pro část potenciálně rizikových kovů však platí, že po překročení určité koncentrace v organismech působí toxicky, přičemž jejich nedostatek nezpůsobuje žádné negativní změny v organismu (jinak řečeno nejsou známy žádné negativní projevy jejich nedostatku) – jedná se o například o As, Cd, Hg, Sb, Tl, U

Transport a působení posypových solí

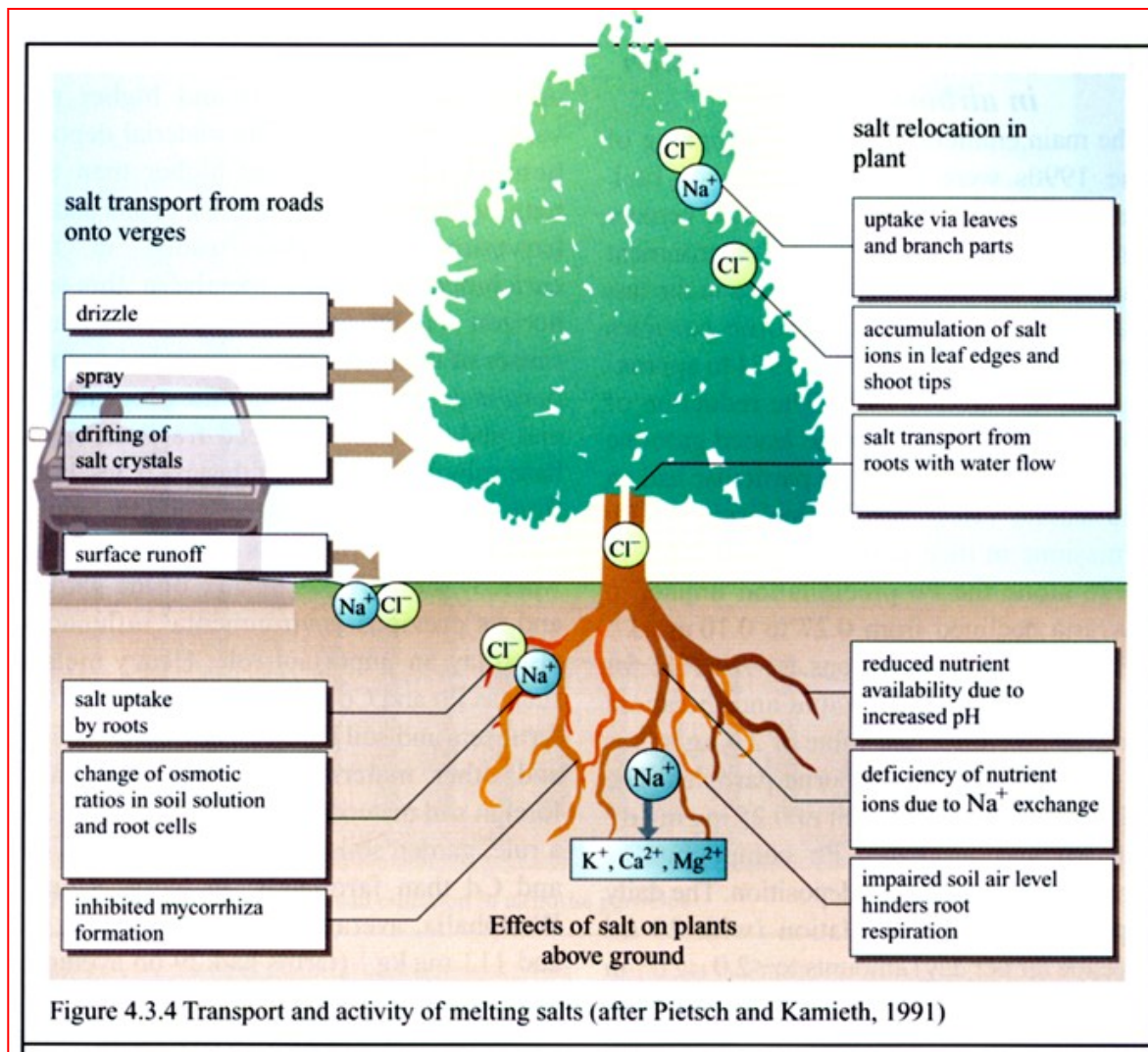
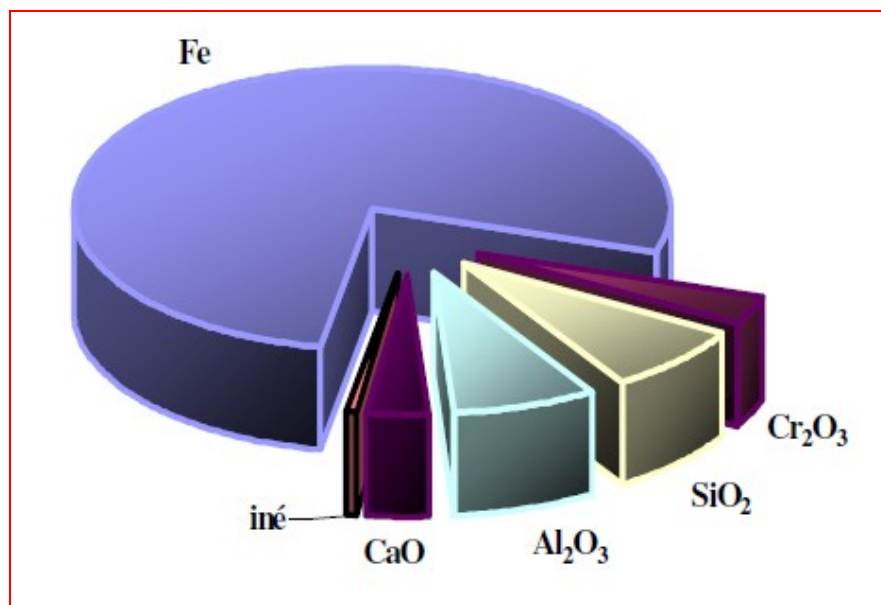


Figure 4.3.4 Transport and activity of melting salts (after Pietsch and Kamieth, 1991)

Sered' - Ni

Sered'

- ↖ výroba Ni, ruda dovážena převážně z Albánie,
- ↖ halda loužené rudy
- ↖ odpad vznikající při vyluhování niklu a kobaltu z lateritické železníkové rudy
- ↖ jde v podstatě o železný koncentrát s následujícím chemickým složením: 50 – 80 % Fe, 3,2 – 3,5 % Cr₂O₃, 6 – 8 % SiO₂, 6 – 8 % Al₂O₃, 2,5 – 3,5 % CaO, 0,06 – 0,18 % P₂O₃, 0,28 – 0,3 % Ni



- ↖ prachové částice z haldy se při suchém - větrném počasí šíří se do okolí → nutnost udržovat materiál ve vlhkém stavu během letních dnů; v půdách je zvýšený obsah Ni, Cr a Co; listy kukuřice odebrané 4 km od haldy obsahovaly 2 až 10 násobné množství Ni, Cr a Co v porovnání s referenčními hodnotami

Sered' - Ni

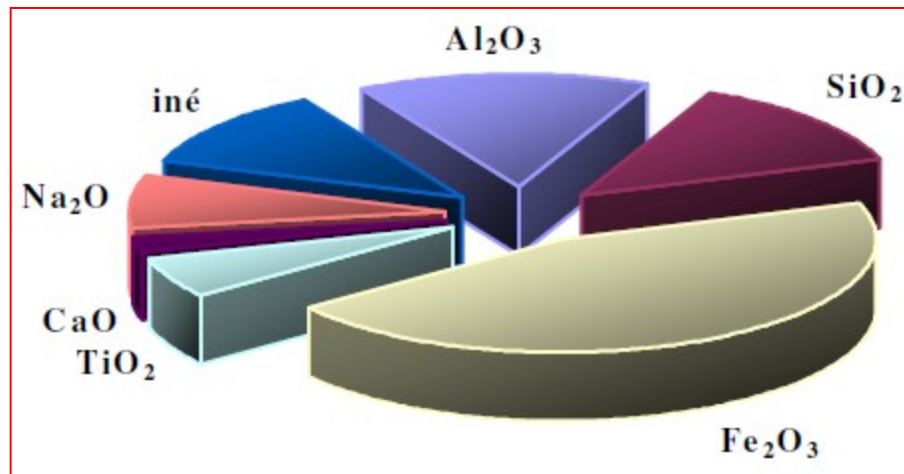


Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Žiar nad Hronom - Ni

- ↪ Vypouštění emisí s velkým obsahem SO_2 , As, PCBs a PAHs (např. fenantren, fluoranten, pyren, chrysen, perylen) během relativně dlouhého časového období; roční spotřeba 600 000 t bauxitu, koksu a 300 000 t hnědého uhlí; roční produkce emisí - 15 000 t, z toho 10 000 t plyných, 800-1 000 t fluoru, 42,5 t As, 800 t fenolů a dehtu, 0,86 t těžkých rizikových kovů s většinovým podílem Hg
- ↪ Vznik červeného kalu je spojený s výrobou oxidu hlinitého Bayerovým způsobem z bauxitu dováženého většinou z Maďarska, přičemž v podmínkách ZSNP Žiar nad Hronom vznikalo od začátku výroby v roce 1957 ročně asi 70 000 t červeného kalu chemického složení: 15 % Al_2O_3 , 13 % SiO_2 , 45 % Fe_2O_3 , 6 % TiO_2 , 2 % CaO , 7,5 % Na_2O ; v blízkosti haldy - extrémní alkalizací půdy





Rádionuklidy v ekosystémech, půdách a sedimentech

Radionuklidy měřené v zamořených oblastech - ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{129}I , ^{90}Sr , ^{99}Tc , $^{134,137}\text{Cs}$, ^{237}Np , ^{226}Ra , ^{232}Th , $^{235,238}\text{U}$, ^{241}Am a $^{238,239,240,241,242}\text{Pu}$.

Lehčí z uvedených jsou zpravidla mobilnější (platí to především pro tritium ^3H)

^{14}C se může koncentrovat v karbonátech, což je jeden z mála faktorů, které se podílejí na zpomalování jeho transportu

Typickými a hojnými produkty radioaktivního štěpení jsou ^{90}Sr a ^{137}Cs ; obecně však mají tendenci k silné sorpci a vyznačují se poměrně krátkým poločasem přeměny → nepředstavují vážné riziko

Rádionuklidy v ekosystémech, půdách a sedimentech

V případě aktinoidů je jejich **mobilita** v akvatických systémech nízká, avšak může se měnit v závislosti na:

1. hodnotách pH a redox potenciálu
2. dostupnosti a typu anorganických ligandů (se kterými tvoří lehké rozpustné komplexy)
3. složení a početnost minerálů a minerálních koloidů

Mezi **rizikové radionuklidy** patří ^{99}Tc , ^{129}I , ^{237}Np - vyznačují se delším poločasem rozpadu a vysokou mírou mobility

Rádionuklidy v ekosystémech, půdách a sedimentech

^{129}I

Mobilita ^{129}I je podmíněná jeho chemickou speciací;

Jodidový aniont (I^-) je v kapalném skupenství vysoce mobilní;

V oxidačních podmínkách vystupuje v jodičnanové formě (IO_3^-), která je v porovnání s jodidovou **reaktivnější**, s čímž souvisí i její častější sorpce na kladně nabitě povrchy;

I je v redukčních podmínkách (kde vystupuje jako I^-) jen **minimálně zadržovaný**, avšak z důvodu komplexnějšího chemického chování je možné se v akvatickém prostředí setkat s více formami (I^- , IO_3^- , organicky vázaný I)

Rádionuklidy v ekosystémech, půdách a sedimentech

Existují informace o tom, že do roku 2000 bylo jadernými elektrárnami vyprodukováno 93 TBq ^{129}I ; většina z tohoto množství byla vypuštěna v plynném skupenství → největším zdrojem ^{129}I pro vodu, půdu, sedimenty a biotu je atmosféra

V případě havárie v Černobylu byl po 10 až 23 dnech na území Japonska ve vzduchu zaznamenaný zvýšený obsah ^{131}I v následujících chemických formách:

- ↪ sorbovaný na prachové částice ($19 \pm 9\%$),
- ↪ I_2 ($5 \pm 2\%$),
- ↪ HIO plus jiné anorganické formy ($6 \pm 3\%$),
- ↪ organické formy I včetně jodmethanu ($70 \pm 1\%$);

Rádionuklidy v ekosystémech, půdách a sedimentech

V rámci území Evropy je ^{137}I do atmosféry uvolňovaný hlavně v redukované formě, např. jako CH_3I a HI , které jsou následně transformované na vodorozpustné nebo oxidované formy (mohou se sorbovat na pevné částice); následně jsou oxidované formy dodávány do půd v podobě mokrého nebo suchého spadu.

V půdách se jod váže převážně na organickou hmotu (až do 90% z celkového I); v sedimentech chudších na organickou hmotu je přibližně 50% jódu přítomného v organické formě.

Rádionuklidy v ekosystémech, půdách a sedimentech

^{99}Tc (technecium)

Odhaduje se, že ^{99}Tc tvoří 6% všech produktů jaderných štěpných reakcí; do poloviny 80-tých roků bylo uvolněno do prostředí 25 až 30 t ^{99}Tc , což odpovídá přibližně 1% z celkové uvolněné aktivity.

Předpokládá se, že ^{99}Tc kontaminovalo vody v arktické části atlantického oceánu, v důsledku úniku radioaktivity ze zařízení v továrnách na úpravu radioaktivních materiálů ve Francii a Velké Británii (Sellafield, La Hague).

Při neutrálním pH se Tc vyskytuje ve dvou oxidačních stavech: při $E_h < 220$ mV převažuje Tc^{IV} ; při $E_h > 220$ mV je stabilnější oxidovaná forma $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ - ta patří k nejmobilnějším radionuklidům vůbec; na druhé straně Tc^{IV} má tendenci k sorpci na površích se kterými přichází do kontaktu; uvedené změny v mobilitě mohou být přitom poměrně náhlé v podmínkách $E_h 170 \pm 60$ mV a při $\text{pH } 7 \pm 0.5$.

Rádionuklidy v ekosystémech, půdách a sedimentech

^{237}Np (neptunium)

Převažující formou je Np^{V} ; pětimocné NpO_2^+ je stabilní při $\text{pH} < 8$, v případě vyšších hodnot pH tvoří Np^{V} komplexní sloučeniny s karbonáty; v pevném skupenství je Np^{V} relativně lehkou rozpustné, přičemž se na běžně vyskytující minerály nepadno adsorbuje → **poměrně mobilní forma.**

V redukčních podmínkách a při $\text{pH} > 5$ je stabilní Np^{IV} - $\text{Np}(\text{OH})_4$, sorbuje se na minerální povrchy, což limituje jeho mobilitu v akvatických systémech.

Rádionuklidy v ekosystémech, půdách a sedimentech

Uran (U)

V půdách dominuje U^{VI}

Mobilita U v půdách a sedimentech je významně ovlivňovaná pH, obsahem amorfních oxidů Fe, množstvím organické hmoty, kationtovou výměnnou kapacitou a přítomností fosfátů.

K nejvýznamnějším vlastnostem mezi uvedenými patří určitě pH, ale i další vlastnosti, které s ním souvisí, např. obsah (rozpuštěných) karbonátů.

V neutrální oblasti je U nejméně mobilní, míra sorpce dosahuje maximum v rozmezí pH 5 až 7, směrem ke kyselé nebo zásadité oblasti mobilita U narůstá.

Rádionuklidy v ekosystémech, půdách a sedimentech

Radon (Ra)

V přírodě dominuje Ra^{II}

Má tendenci vázat se ve výměnných pozicích sorpčního komplexu půd.

Existuje poměrně málo údajů o jeho mobilitě, při hodnoceních se proto obvykle vychází z geochemického chování baria (Ba).

Předpokládá se, že se sorbuje především na organickou hmotu.

Radon uvolňující se z půd

Uvolňování radonu z půd - především na lokalitách, které se nacházejí na granitickém podloží. Původ → radioaktivní rozpad v horninovém podloží.

Radon jako relativně stály plyn (bez chuti, barvy a zápachu) proniká difuzí a konvekce prostředím hornin, sedimentů a půd.

Stupeň radonového rizika úzce souvisí z jeho objemovou aktivitou v půdním vzduchu a tedy mírou jeho uvolňování z půd a sedimentů je ovlivňována strukturně-mechanickými vlastnostmi podloží.

Radon uvolňující se z půd

V případě půd a sedimentů je **uvolňování Rn** ovlivňované celkovou pórovitostí jednotlivých vrstev, a také jejich vlhkostí (voda zpomaluje rychlost pronikání Rn). V období vyšších teplot a většího sucha je míra uvolňování Rn vyšší.

Riziko vstupu Rn do obytných prostor; dlouhodobý vliv → karcinogen.

Prognoza radonového rizika - Slovensko

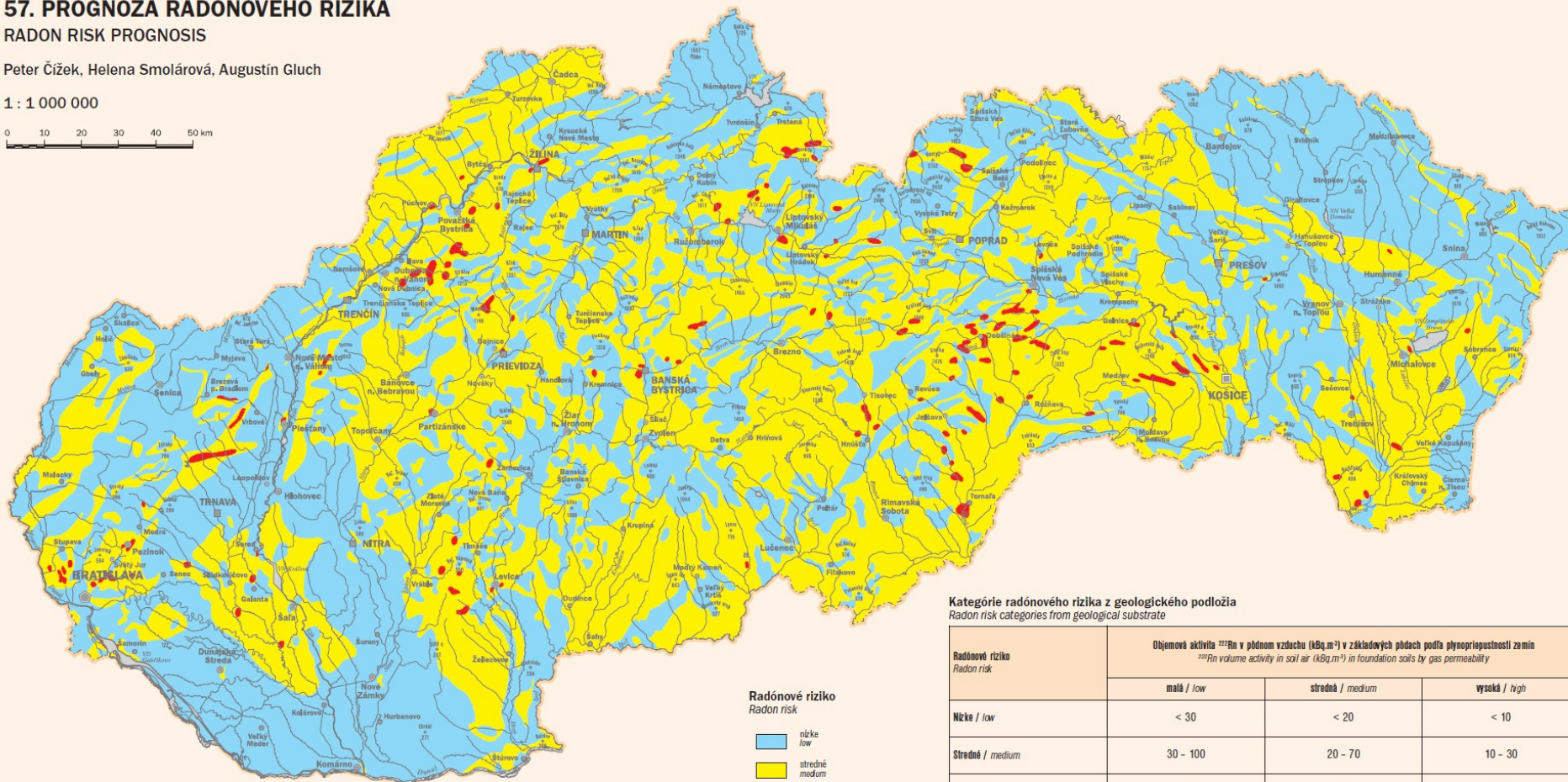
57. PROGNOZA RADONOVÉHO RIZIKA

RADON RISK PROGNOSIS

Peter Čížek, Helena Smolárová, Augustín Gluch

1 : 1 000 000

0 10 20 30 40 50 km



Kategoríe radonového rizika z geologického podložia
Radon risk categories from geological substrate

Radonové riziko Radon risk	Objemová aktivita ²²² Rn v pľdnom vzduchu (kBq.m ⁻³) v základných pľdach podľa plynopriepustnosti zemín ²²² Rn volume activity in soil air (kBq.m ⁻³) in foundation soils by gas permeability		
	malá / low	stredná / medium	vysoká / high
Nízke / low	< 30	< 20	< 10
Stredné / medium	30 - 100	20 - 70	10 - 30
Vysoké / high	> 100	> 70	> 30

Radonové riziko
Radon risk

- nízke
low
- stredné
medium
- vysoké
high

Organické látky představující potenciální i reálné riziko pro kontaminaci půdy

Vstup organických kontaminantů do půd je téměř vždy antropogenně podmíněný, na rozdíl od potenciálně rizikových prvků a radionuklidů.

Před tím než člověk začal těžit a zpracovávat fosilní nerostné suroviny (hlavně ropu) organické znečištění vod, půd, sedimentů v **podstatě neexistovalo**.

Při sanaci / odbourávání organického znečištění hrají **důležitou úlohu mikroorganismy** → díky enzymům jsou schopné štěpit toxické organické látky.

V těchto třech bodech s zásadně liší organická a anorganická kontaminace.

Organické látky představující potenciální i reálné riziko pro kontaminaci půdy

- ↪ Ropa a produkty jejího zpracování (benzín, nafta, petrolej, minerální oleje, ...)
- ↪ Alifatické uhlovodíky (jednoduché a rozvětvené řetězce CH)
- ↪ Alicyklické uhlovodíky (cyklohexan, cyklopentan, různé cykloparafiny)
- ↪ Aromatické uhlovodíky (benzen, naftalen, ...)
- ↪ Heterocyklické uhlovodíky (cyklické organické látky obsahující heteroatom)
- ↪ Polycyklické aromatické uhlovodíky PAHs (naftalen, antracen, pyren, benzo[a]pyren, chrysen, fluoranten)
- ↪ Polychlorované bifenyly PCBs
- ↪ Pesticídy (Endrín, Mirex, Toxafén, ...)
- ↪ Dioxíny a furány (PCDDs/Fs)

Formy výskytu organických kontaminantů v půdách

- ↪ plynná fáze - v nenasycené půdní zóně - typické pro VOCs (těkavé)
- ↪ tuhá fáze - adsorbovaná frakce
- ↪ kapalná (vodná) fáze - rozpuštěné v půdní vodě - v pórech (v závislosti na rozpustnosti dané látky), v nenasycené i nasycené půdní zóně
- ↪ kapalná (bezvodá) fáze - kapalná frakce ve vodě nerozpustná a s vodou nemísitelná → Light Non-Aqueous Phase Liquid / Dense Non-Aqueous Phase Liquid - podřa toho jakou má kontaminant hustotu v porovnání s vodou ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 998 \text{ kg m}^{-3}$)

Transport jednotlivých forem

- ↪ Plynná fáze - difuze
- ↪ Tuhá fáze - adsorbovaná částice (nepohybliví se frakce)
- ↪ Kapalná (vodná) fáze – nasycené, nenasyčené proudění, advekce, difúze, disperze
- ↪ Kapalná (bezvodá) fáze - kapalná frakce ve vodě nerozpustná a s vodou nemísitelná; jde o malou pohyblivou frakci, avšak v některých případech je její pohyb (resp. osud) v půdách a sedimentech těžko předvídatelný

Transport jednotlivých forem

- ↪ **Vlastnosti půdy:** obsah živin, kyslíku nebo přítomnost jiného elektron akceptoru, pórovitost, vlhkost, teplota, pH, eH, vlastnosti minerálního podílu půd, vlastnosti půdní organické hmoty
- ↪ **Vlastnosti látek kontaminujících půdní prostředí:** rozpustnost ve vodě, polarita/nepolarita, hydrofobicita, tendence vázat se na lipidy - lipofilita (platí i v případě živých tkání/pletiv), chemická struktura
- ↪ **Půdní režim:** průměrné roční teploty, množství srážek na dané lokalitě, teplota, výparný nebo promývací režim

Ovlivňují chemické, fyzikální a biologické procesy:

- ↪ **srážky** → vypařování vody, množství vody infiltrující do kontaminované půdy
- ↪ **adsorpce** na půdní částice
- ↪ **transformace** organických polutantů mikroorganismy

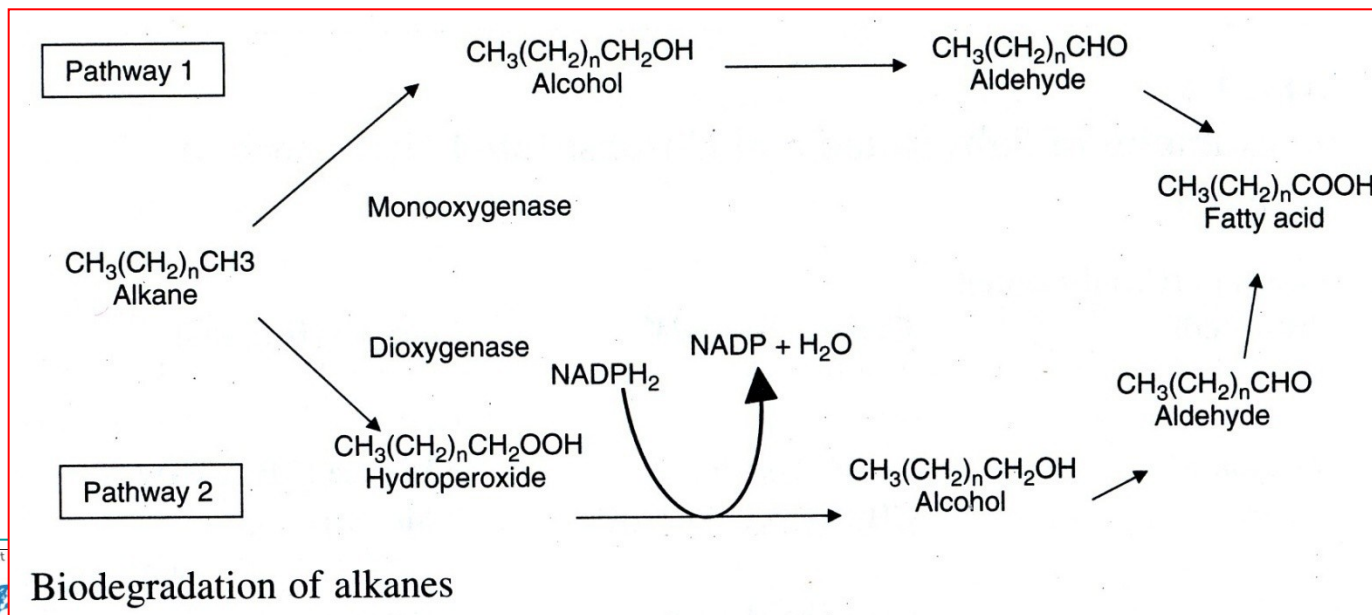
RESEARCH CENTRE FOR TOXIC COMPOUNDS IN THE ENVIRONMENT

Ovlivnění zadržování organických kontaminantů v půdě

- ↪ Čas vzájemného kontaktu kontaminující látky a půdy
- ↪ Vlastnosti půdní organické hmoty (např. její celkový obsah v půdě)
- ↪ Mikrobiální aktivita
- ↪ Vlastnosti kontaminující látky (koncentrace, celkové množství, rozpustnost, hustota, povrchové napětí, Henryho konstanta)
- ↪ Pórovitost půdy
- ↪ Velikost specifického povrchu půdních částic

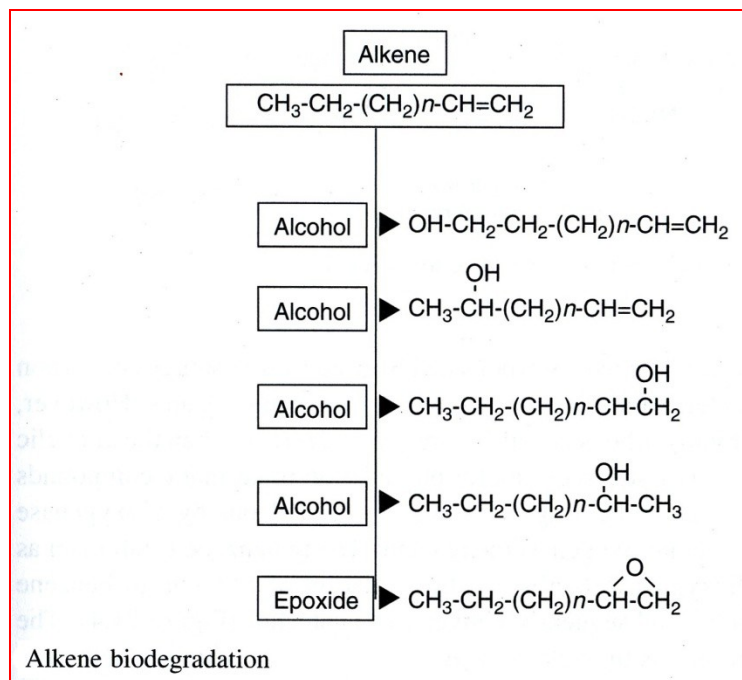
Biodegradace organických kontaminantů v půdách

Alkany: působení monooxygenázy má za následek adici kyslíku na terminální methylovou skupinu → alkohol; alkohol je potom transformován na aldehyd a následně na mastnou kyselinu (Pathway 1); pokud na terminální methylovou skupinu působí dioxigenáza dochází k adici dvou atomů kyslíku, vzniká peroxid, který je v dalším stádiu transformován na mastnou kyselinu.



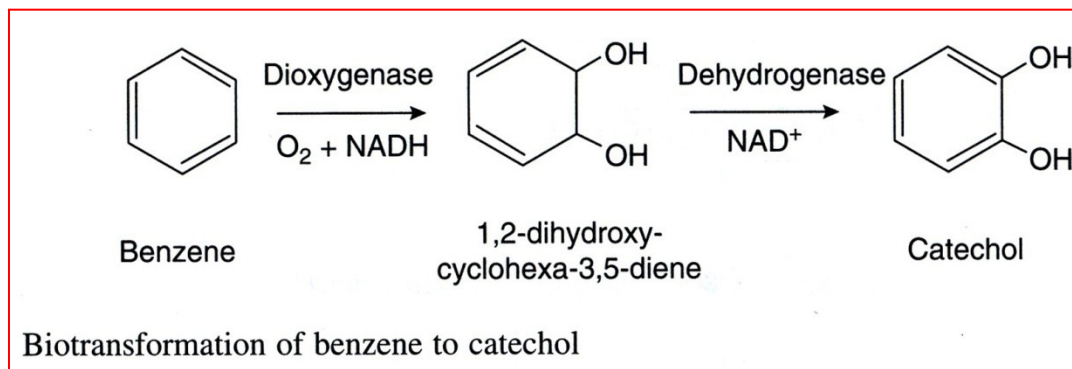
Biodegradace organických kontaminantů v půdách

Alkeny: oxidace začíná za účasti monooxygenázy, přičemž enzym může působit na kteroukoliv z methylových skupin přítomných v řetězci; na uhlík skupiny, která bude nakonec vystavena působení monooxygenázy se naváže OH (vzniká alkohol) , případně epoxy skupina (vzniká epoxid).



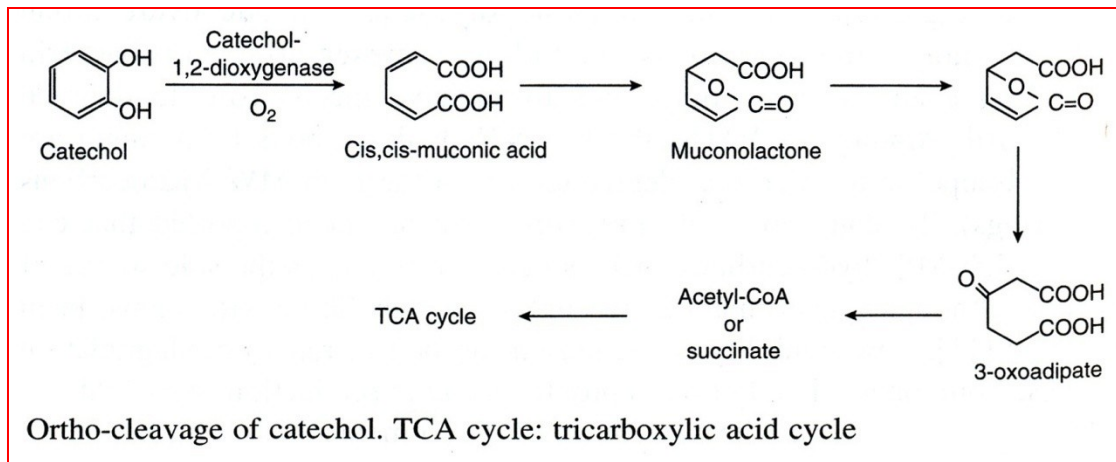
Biodegradace organických kontaminantů v půdách

Benzen: klíčové při degradaci aromatických sloučenin je rozštěpení aromatického kruhu, k tomu dochází pomocí deoxigenáz v přítomnosti kyslíku → vzniká "benzen dihydrodiol" a následně katechol; ten je potom štěpený buď v poloze ortho, což vyústí k navázání alkoholových skupin na dva sousední atomy C; nebo probíhá štěpený v poloze metha, přičemž u dvou sousedních atomů C dojde pouze v jednom případě k navázání OH; následné produkty jako jsou např. octan, sukcinát (sůl kys. jantarové), pyruvát (sůl kys. pyrohroznové) alifatický acetaldehyd (aldehyd kys. octové) jsou následně transformované v rámci Krebsova (citrátového) cyklu

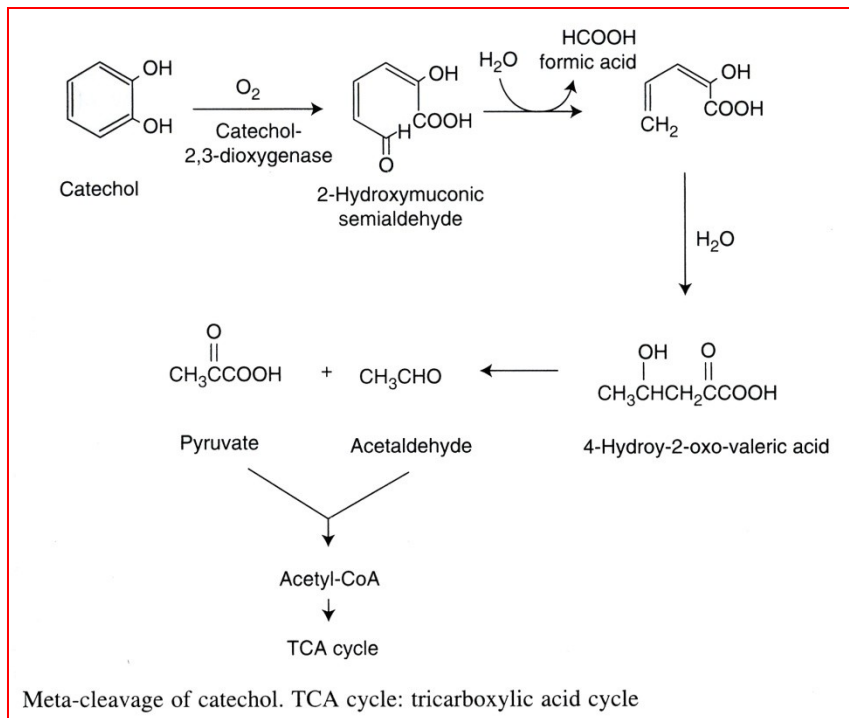


Biodegradace organických kontaminantů v půdách

Benzén - 1.



2.



Dopad průmyslových procesů

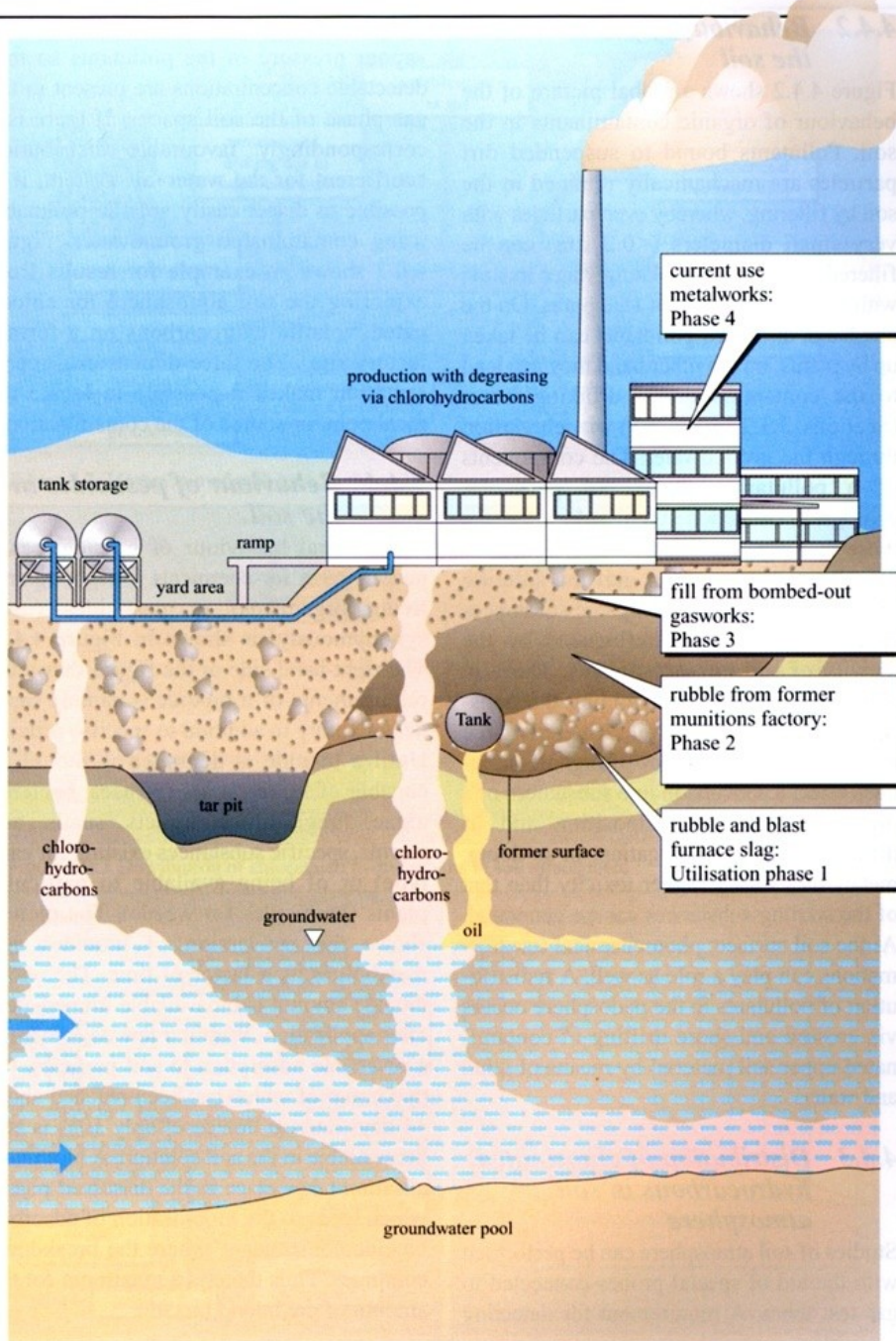


Figure 4.4.1 Example of an impacted industrial area (after Schultheiß and Goos, 1993)

Půdní zóny a chování

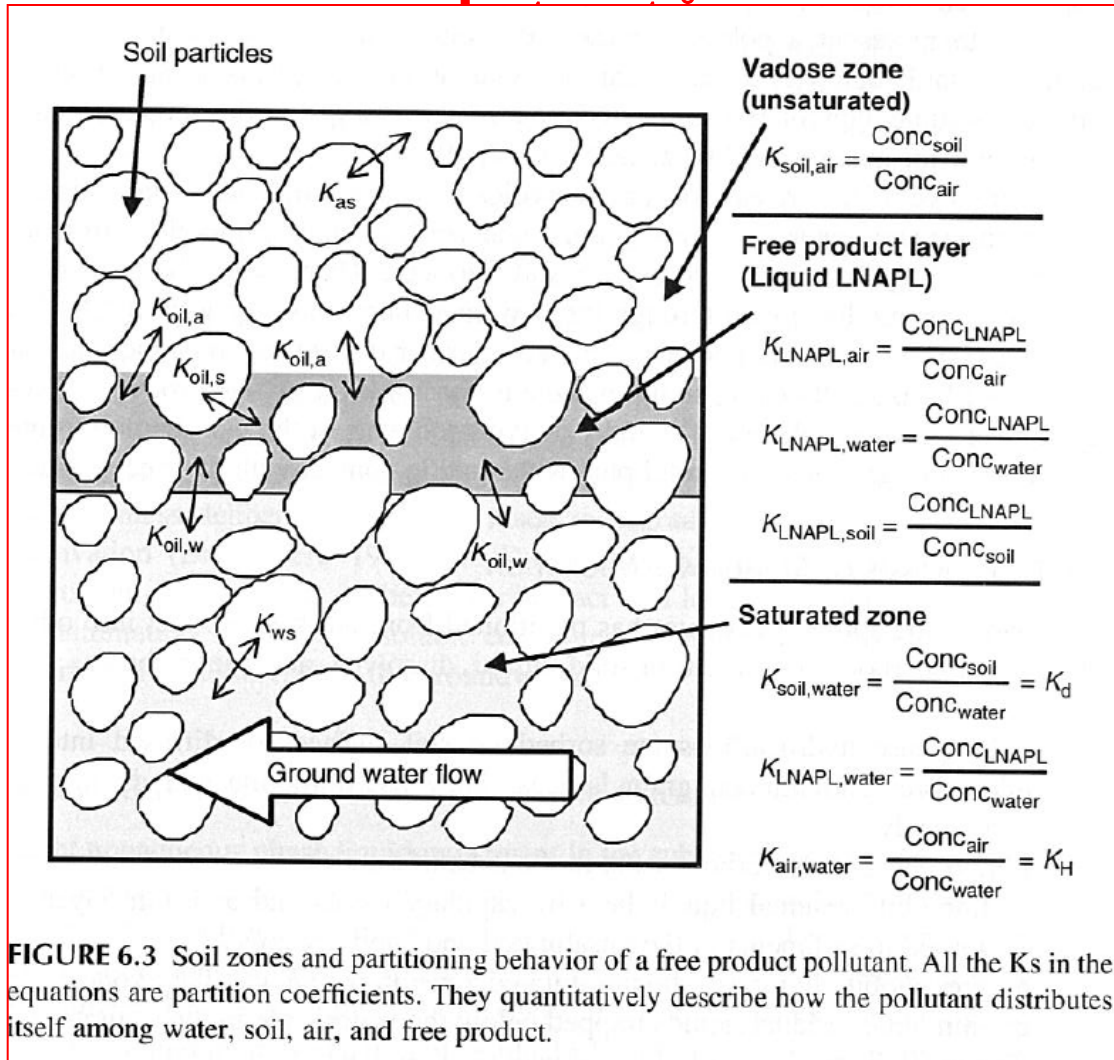


FIGURE 6.3 Soil zones and partitioning behavior of a free product pollutant. All the K s in the equations are partition coefficients. They quantitatively describe how the pollutant distributes itself among water, soil, air, and free product.

Znečištění půd - LNAPL

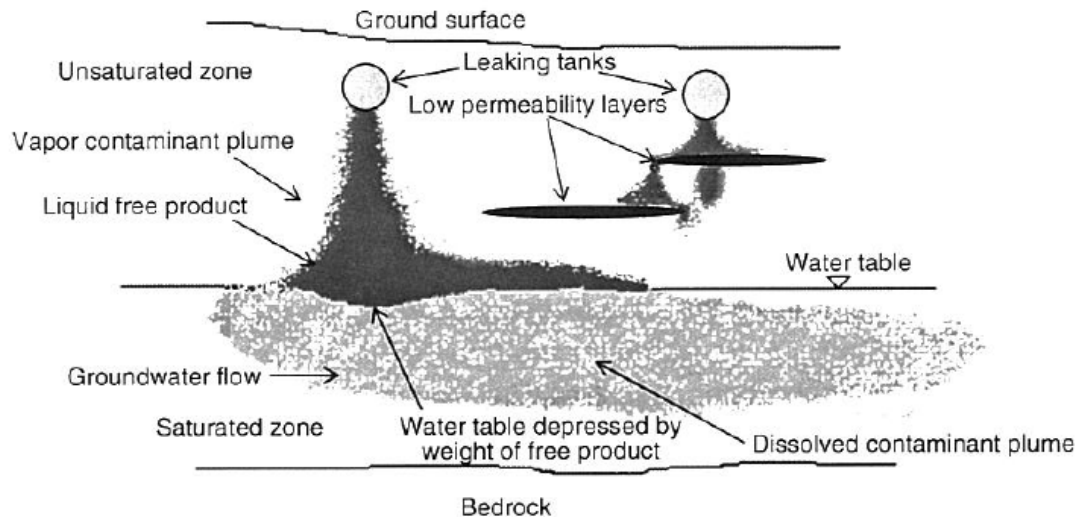


FIGURE 6.4 Light nonaqueous phase liquids (LNAPL) fuel leaking from underground storage tanks migrates downward under gravity. Enough fuel free product has leaked from the left tank to reach the saturated zone and spread out above the water table, moving in the direction of groundwater flow. The smaller spill from the right tank is insufficient to reach the water table and has become immobilized within the unsaturated zone by sorption and capillary forces. The more soluble components of the free product are present in the dissolved plume, which extends below the free product plume into the saturated zone and moves downgradient with groundwater flow. There also is a vapor plume in the unsaturated zone consisting of the most volatile components. The vapor plume migrates away from the liquid free product in the vadose zone in all directions independent of gravity. It may enter underground cavities such as sewers and basements, and may escape through the ground surface into the atmosphere.

Znečištění půd - LNAPL

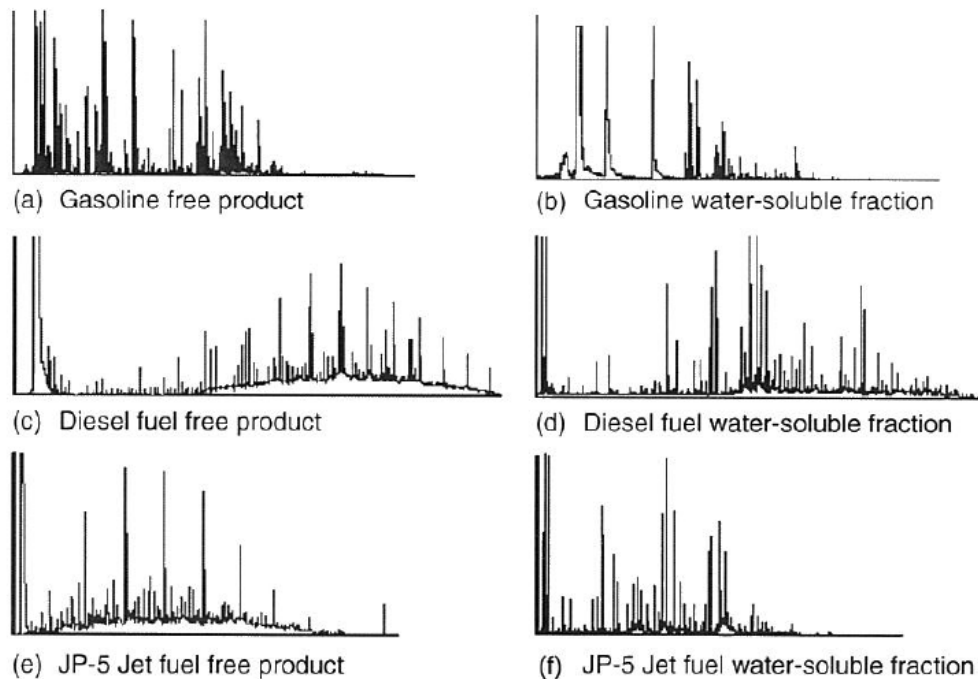


FIGURE 6.5 Gas chromatograph/flame ionization detector (GC/FID) chromatograms of gasoline, diesel, and JP-5 fuels and their respective water-soluble fractions. Time of elution, which corresponds roughly to the number of carbons in the eluted compound, increases from left to right. Thus, peaks corresponding to heavier compounds appear farther to the right in each figure. The composition of free product and dissolved fractions are very different in each type of product because the more soluble compounds become distributed preferentially into the water-soluble fraction. The water-soluble fractions are composed mainly of 1-, 2-, and 3-ring aromatic hydrocarbons.

Znečištění půd - LNAPL

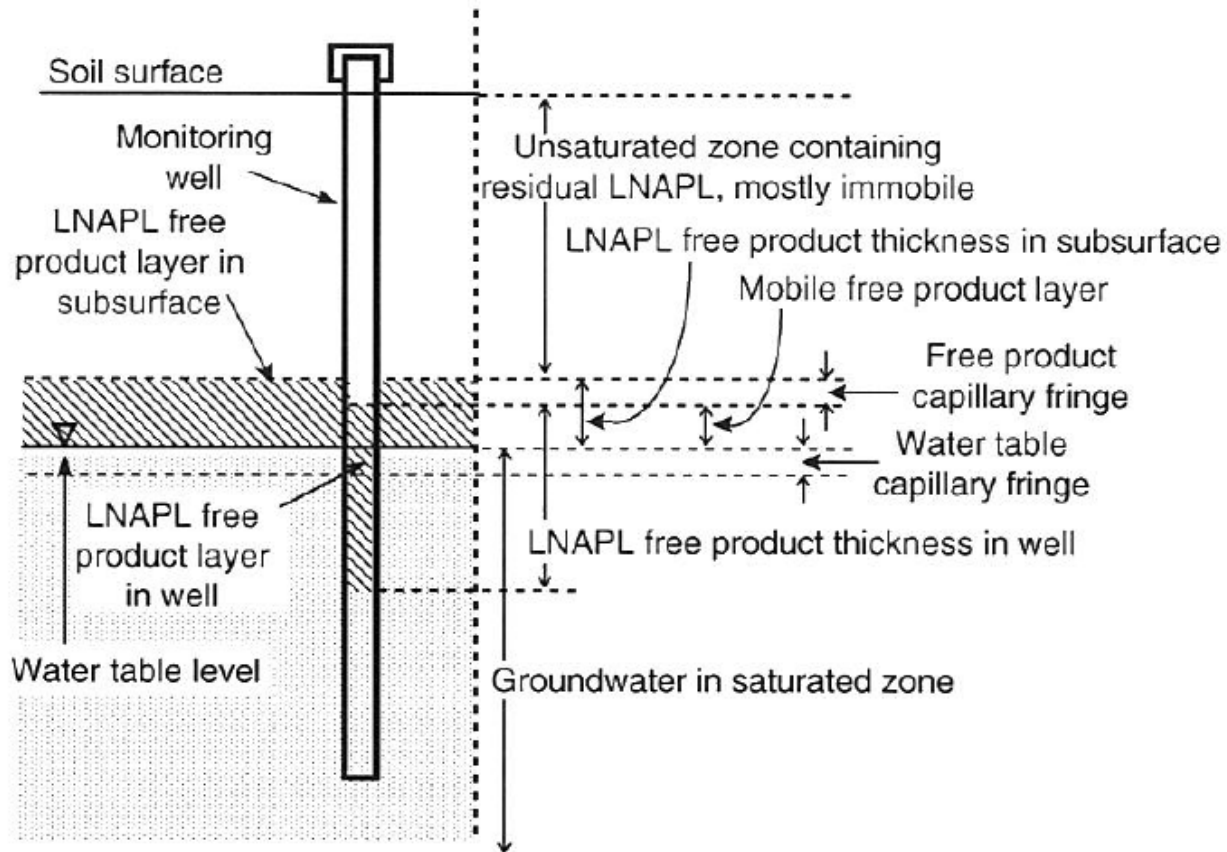


FIGURE 6.6 Thickness of LNAPL accumulated in a well compared to thickness in adjacent subsurface.

Znečištění půd - LNAPL

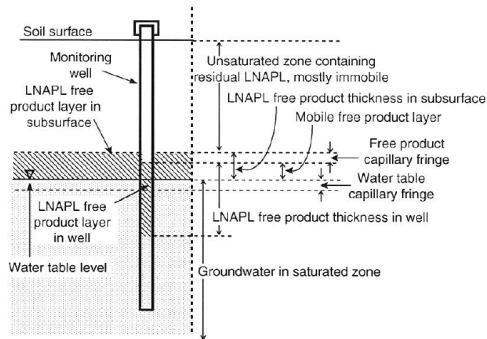
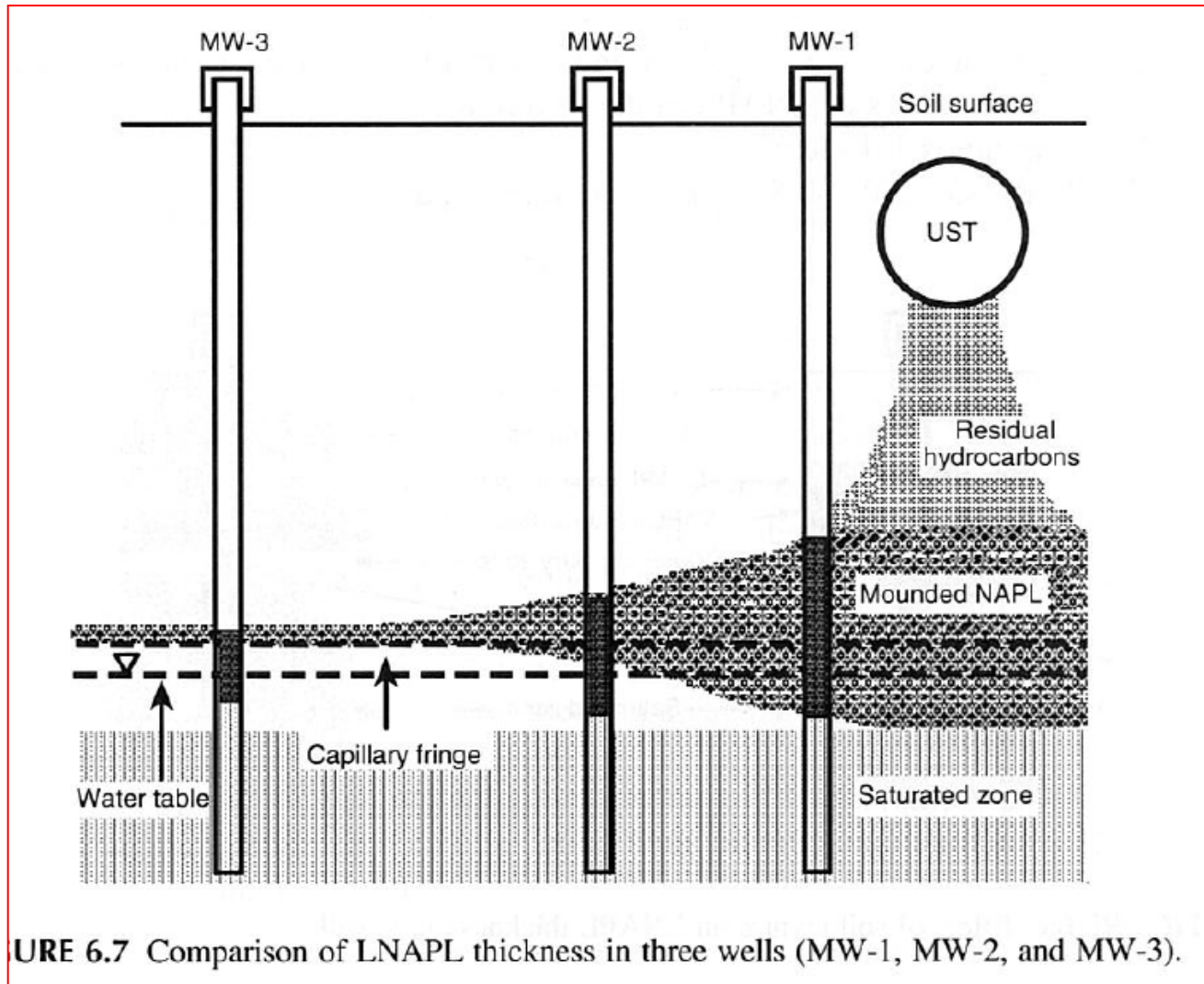


FIGURE 6.6 Thickness of LNAPL accumulated in a well compared to thickness in adjacent subsurface.

Figure 6.6 illustrates some of the factors that affect free product accumulation in a well. In the soil subsurface away from a well, liquids are influenced by capillary attractions that draw them into small pore spaces and interstices. Where no LNAPL free product is present, three forces determine the aquifer water table elevation:

1. Gravity pulls water downward.
2. Water pressure in the aquifer acts upward against gravity.
3. Capillary forces at the interface between the saturated and unsaturated zones also act upward against gravity.
4. The water table rises to the level where the downward force of gravity is balanced by the two upward forces of water pressure and capillary attractions.

Znečištění půd - LNAPL



Znečištění půd - LNAPL

An estimate of LNAPL thickness in the adjacent subsurface, ignoring soil properties and capillarity, can be made from (Figure 6.6):

$$t_{\text{subsurface}} \approx \frac{t_{\text{well}}(\text{water density} - \text{LNAPL density})}{\text{LNAPL density}} \quad (6.3)$$

where

$t_{\text{subsurface}}$ is the thickness of LNAPL in the subsurface adjacent to the well (cm)

t_{well} is the thickness of LNAPL in the well (cm)

Water density is 1.0 g/cm^3

LNAPL density is $0.7\text{--}0.8 \text{ g/cm}^3$ for gasoline and diesel fuels

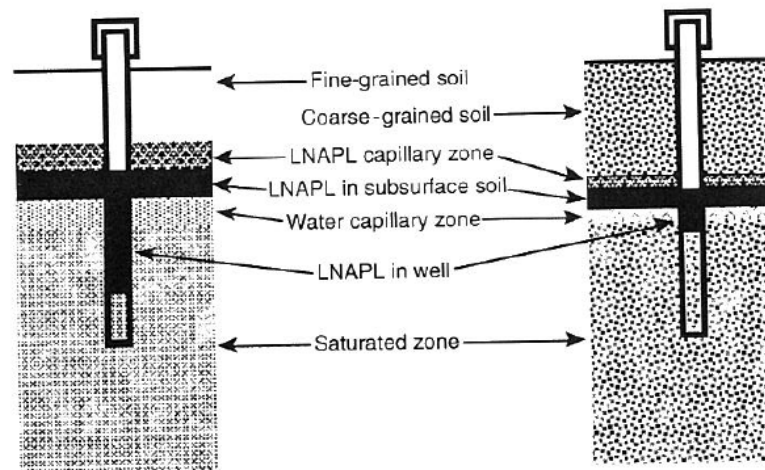


FIGURE 6.8 Effect of soil texture on LNAPL thickness in a well.

Znečištění půd - LNAPL

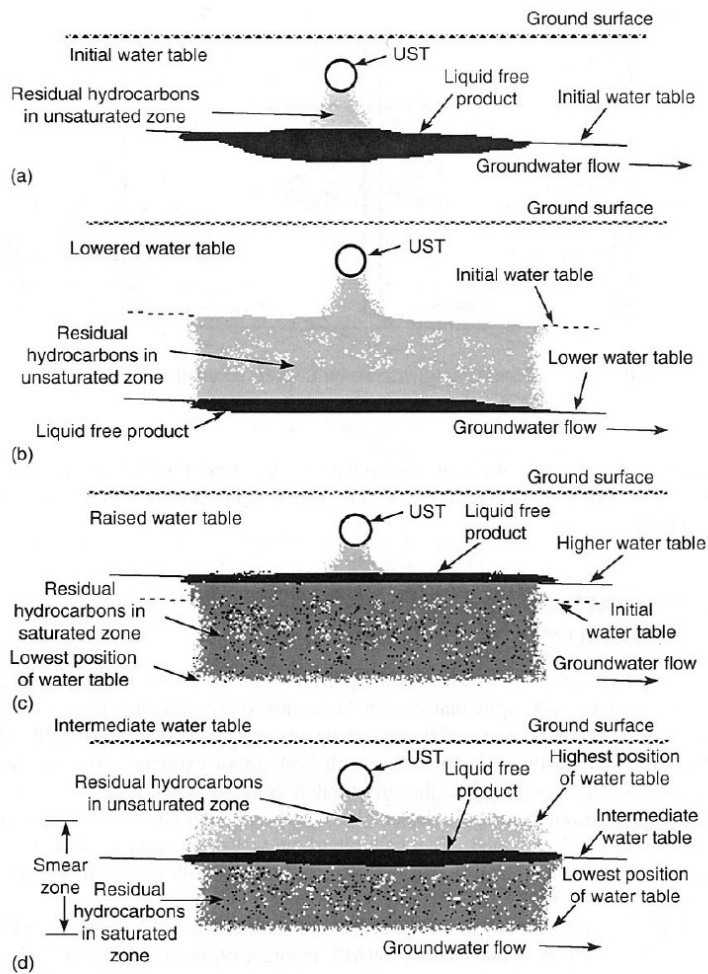


FIGURE 6.9 Spreading of LNAPL into a "smear zone" because of water table fluctuations.

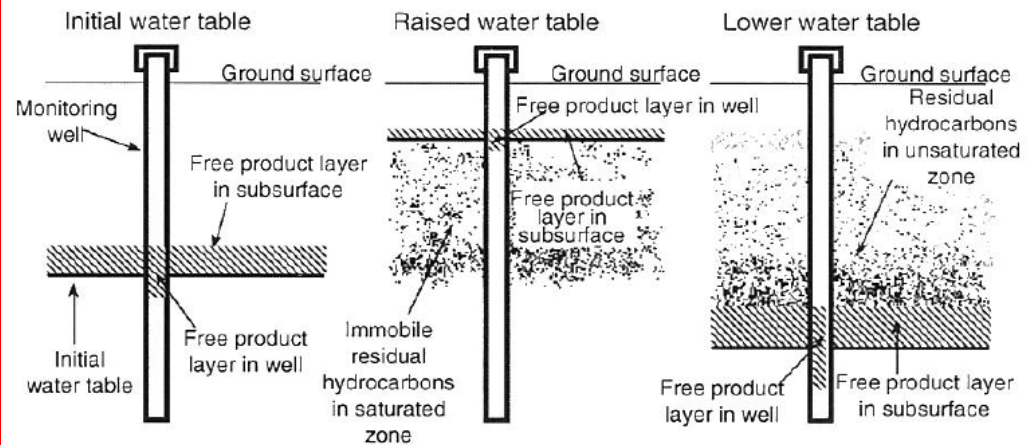


FIGURE 6.10 Effect of fluctuating water table on LNAPL accumulation in a well.

Znečištění půd - LNAPL

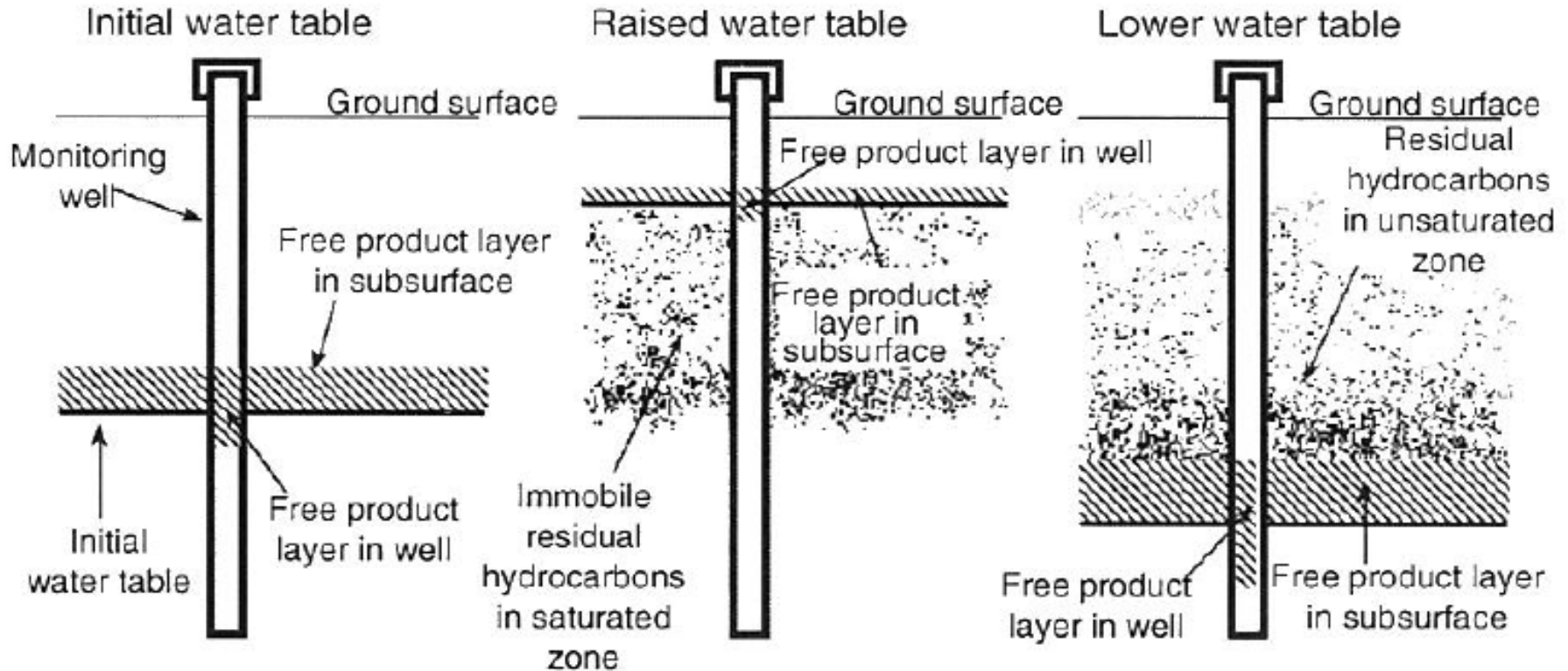


FIGURE 6.10 Effect of fluctuating water table on LNAPL accumulation in a well.

Znečištění půd - LNAPL

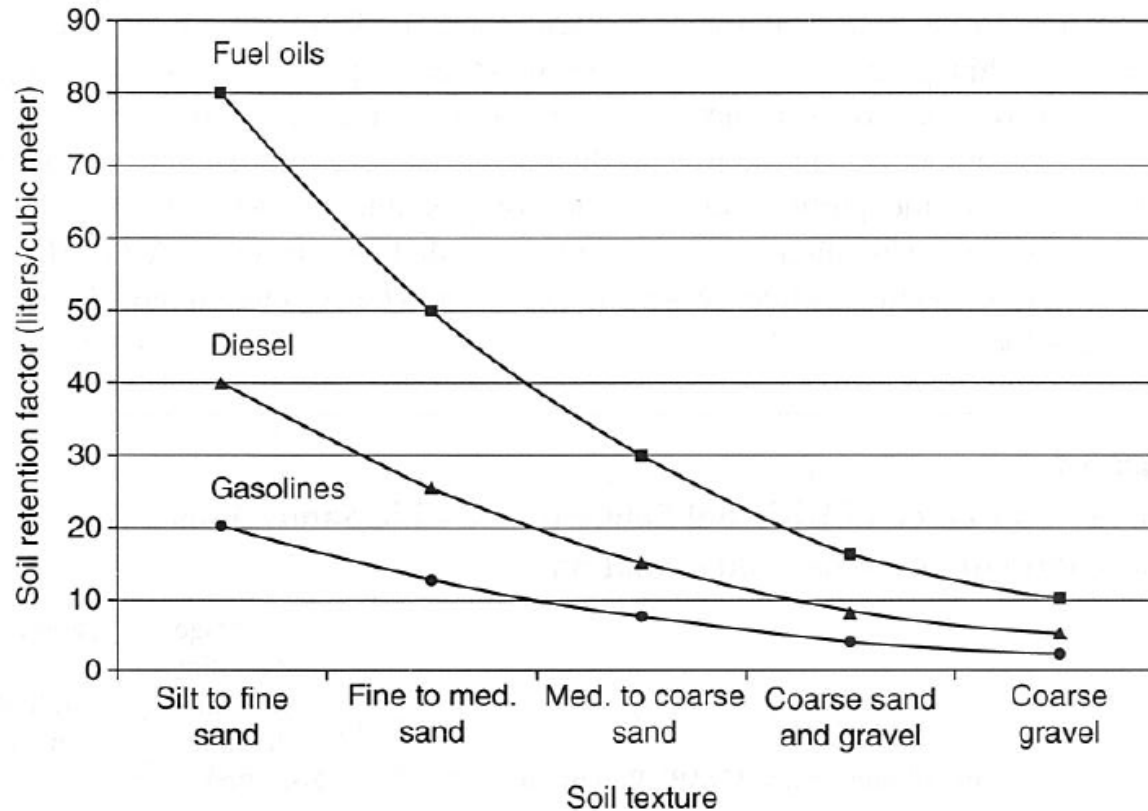


FIGURE 6.11 Soil retention factors for LNAPL fuels in different soils above the water table. Calculations assume a soil bulk density of 1.85 g/cm^3 and LNAPL densities of 0.7 , 0.8 , and 0.9 g/cm^3 for gasolines, diesel fuel, and fuel oils, respectively. (From Mercer, J. and Cohen, R.A., 1990, *J. Contamin. Hydrol.*, 6, 107–163.)

Znečištění půd - LNAPL

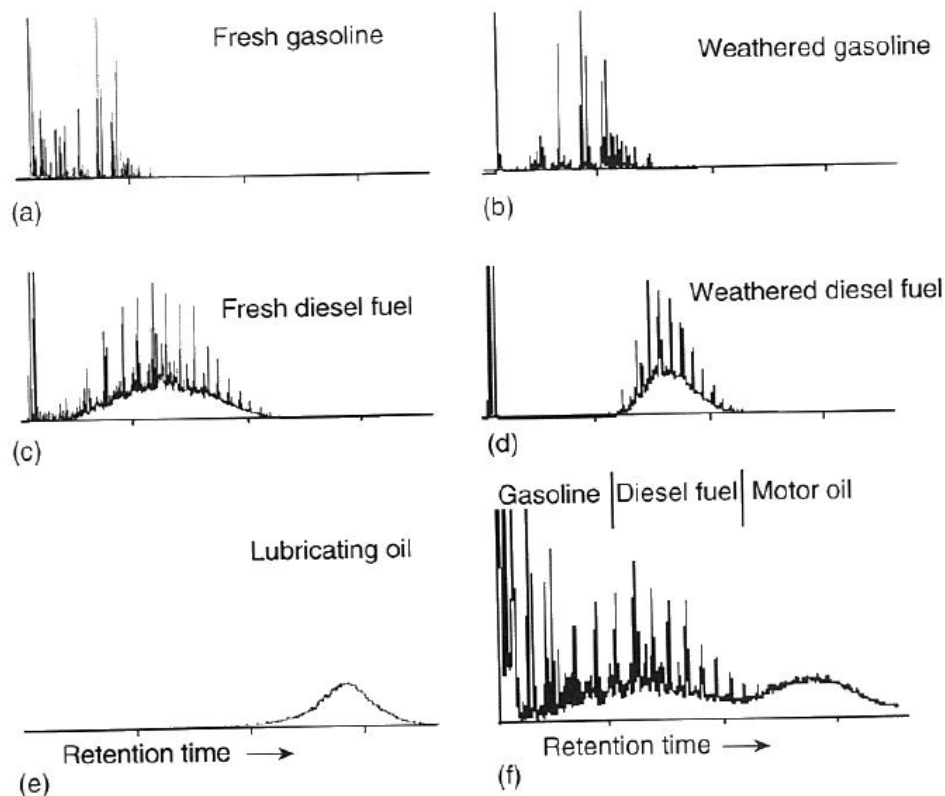


FIGURE 6.12 Gas chromatograms (GC) showing the differences in chromatographic signatures between different types of fresh and weathered petroleum hydrocarbon free product. Figure (f) at lower right is a GC of free product containing a mixture of gasoline, diesel fuel, and motor oil. Humps, where the chromatogram rises above the baseline, are due to hundreds of different hydrocarbon compounds that are not chromatographically resolved.

Znečištění půd - LNAPL

Christensen and Larsen (1993) found a linear relation between the age of diesel oils and the C17/pristane peak-height ratio. From their data, it appears possible to determine the age of a diesel spill to within about 2 years, if it meets the following criteria:

- If it is between 5 and 20 years old.
- If it was created by a single sudden spill event.
- It has not been “weathered” significantly except by biodegradation.

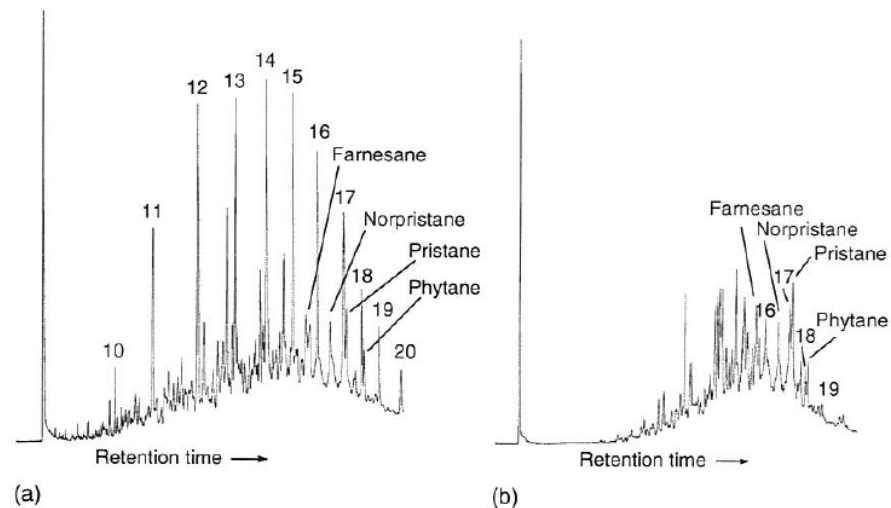


FIGURE 6.13 (a) A gas chromatogram of typical fresh No. 2 diesel oil. The numbered peaks are linear *n*-alkanes, where the number represents the carbon number (e.g., C17) of the alkane. The *n*-alkanes are the most abundant compounds in fresh diesel fuels and dominate the composition. The peaks of several isoprenoids are labeled. The peak-height ratio of C17/pristane is about 2:1. (b) A gas chromatogram of biodegraded No. 2 diesel oil. Isoprenoids are more abundant than *n*-alkanes. The peak-height ratio of C17/pristane is about 0.8, indicating an age of about 13 years according to Equation 6.7.

Znečištění půd – LNAPL/DNAPL

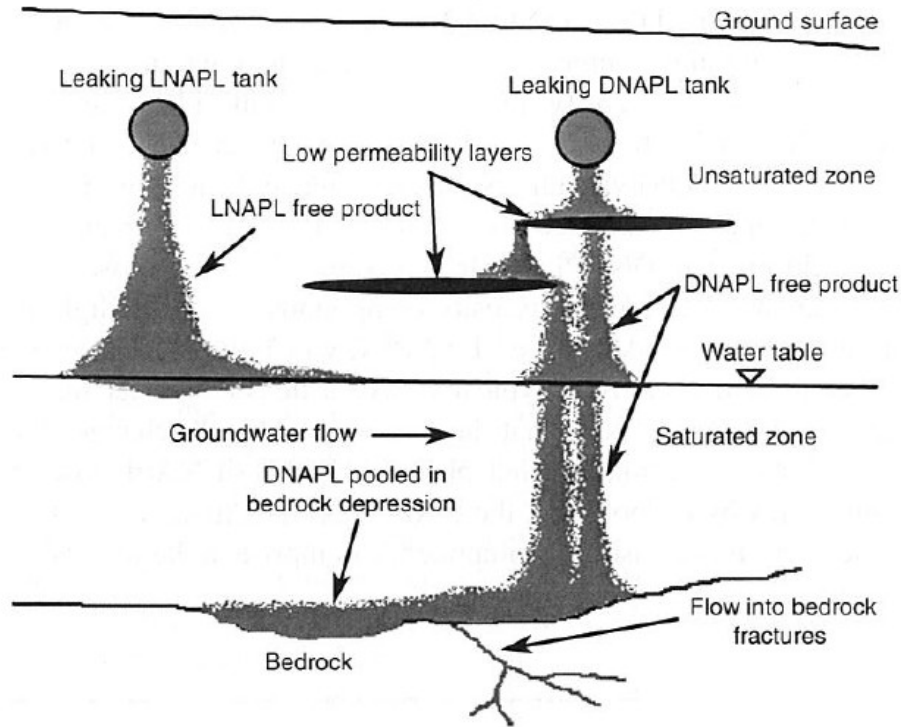


FIGURE 7.1 Comparison of dense nonaqueous phase liquids (DNAPLs) and light nonaqueous phase liquids (LNAPLs) movement in the subsurface after a spill. When mobile NAPL encounters stratigraphic units of low permeability, such as a clay lens or bedrock, it spreads out until it can enter a preferential pathway of greater permeability that allows it to continue downward. DNAPL entering fractured rock systems may follow a complex pattern of preferential pathways.

Distribuce chlorovaných uhlovodíků v půdním vzduchu

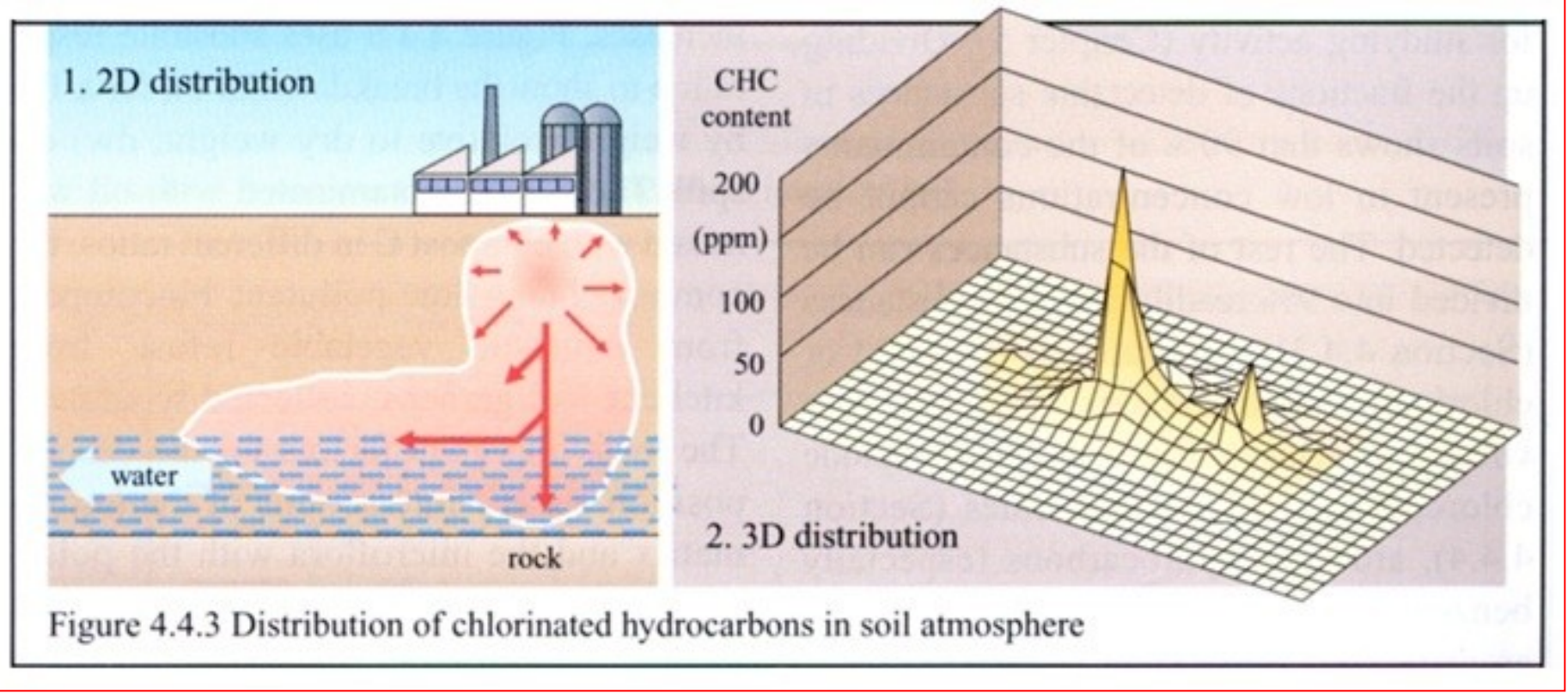


Figure 4.4.3 Distribution of chlorinated hydrocarbons in soil atmosphere

Mechanismus rozkladu chlorovaných rozpouštědel

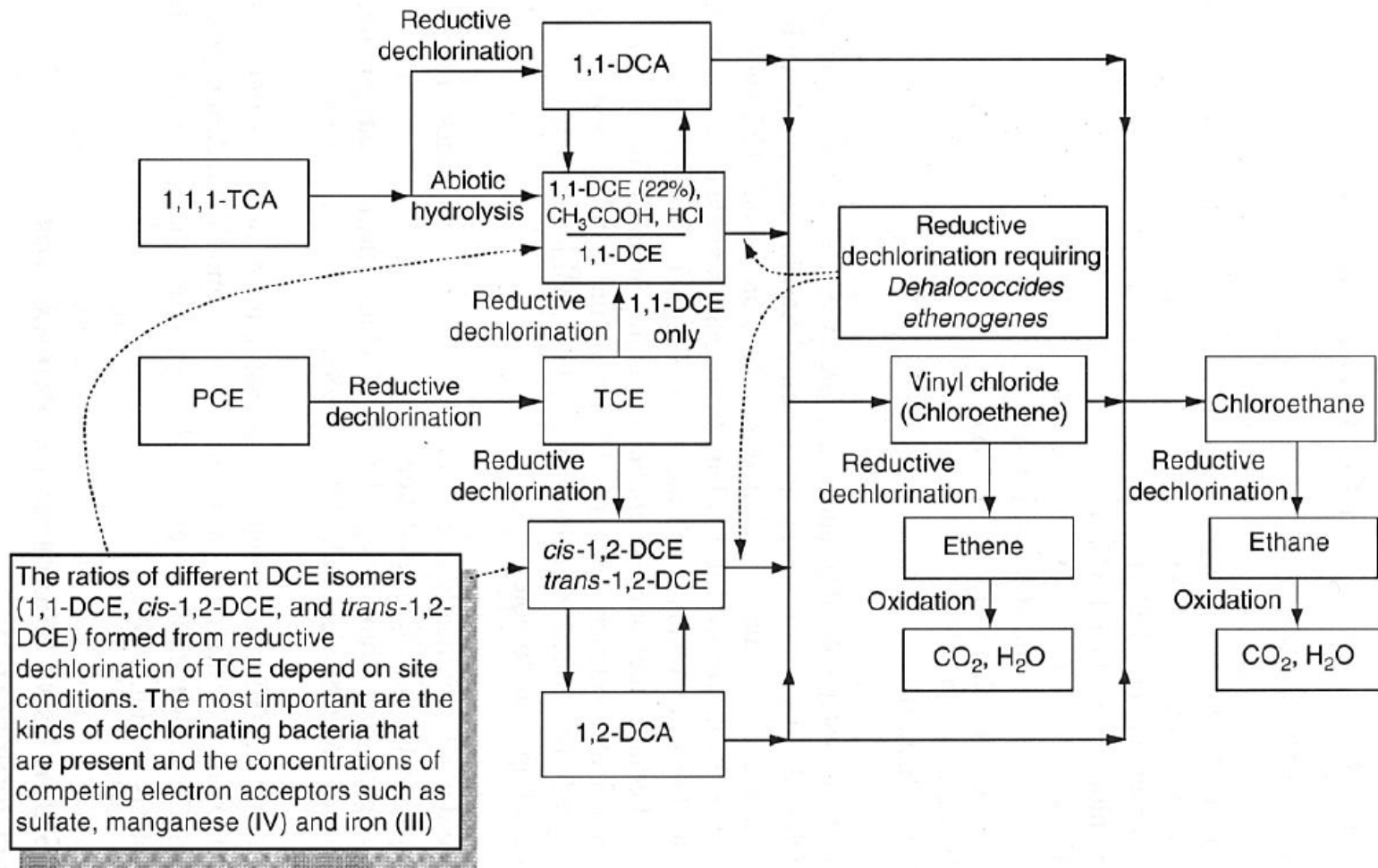


FIGURE 8.4 Decomposition pathways for several common chlorinated solvents. Solvents are designated by their common names or chemical names and formulas may be found in Chapter 7 (Table 7.1).

Limitní obsahy polutantů v půdách

Limitní obsahy polutantů
v půdách

Limitní obsahy polutantů
v půdách [mg.kg⁻¹]
náležících do
zemědělského půdního
fondu

Výluh 2 M HNO₃

Prvky	Maximálně přípustné hodnoty	
	lehké půdy	ostatní půdy
As	4,5	4,5
Be	2,0	2,0
Cd	0,4	1,0
Co	10,0	25,0
Cr	40,0	40,0
Cu	30,0	50,0
Hg	-	-
Mo	5,0	5,0
Ni	15,0	25,0
Pb	50,0	70,0
V	20,0	50,0
Zn	50,0	100,0

Limitní obsahy polutantů v půdách

Celkový obsah (rozklad lučavku královského)

Prvky	Maximálně přípustné hodnoty	
	Lehké půdy	Ostatní půdy
As	30,0	30,0
Be	7,0	7,0
Cd	0,4	1,0
Co	25,0	50,0
Cr	100,0	200,0
Cu	60,0	100,0
Hg	0,6	0,8
Mo	5,0	5,0
Ni	60,0	80,0
Pb	100,0	140,0
V	150,0	220,0
Zn	130,0	220,0

Ukazatel znečištění zeminy	Hodnota přípustného znečištění [mg.kg ⁻¹ sušiny]
<i>I. Anorganické látky</i>	
B	40
Br	20
F	500
CN celkové	5
CN	1
S (sulfatická)	2
<i>II. Organické látky</i>	
<i>a) Aromatické uhlovodíky a jejich deriváty</i>	
Benzen	0,05
Etylbenzen	0,05
Fenol	0,05
Xyleny	0,05
Aromáty celkem	0,30
<i>b) Polycyklické aromatické uhlovodíky</i>	
Antracen	0,01
Benzo(a)antracen	1,00
Benzo(a)pyren	0,10
Fenatren	0,10
Fluoranten	0,10
Chrysen	0,01
Naftalen	0,10
Polycyklické aromatické uhlovodíky celk.	1,00

Limitní obsahy polutantů v půdách

Uvolňování těžkých kovů působením různých extrakčních činidel

Extraction agent	Type of binding						
	ion exchange	surface adsorption	precipitate (carbonates, sulphides or hydroxides)	Coprecipitate (amorphous hydroxides)	organic complexes	occlusion (crystalline hydroxides)	mineral crystal lattice
electrolytes	MgCl ₂						
acetic acid (buffer)	CH ₃ COOH + CH ₃ COOH/CH ₃ COONa						
acetic acid (reducing)	CH ₃ COOH + NH ₂ OH						
oxalic acid (buffer)	(COOH) ₂ + (COONH ₄) ₂						
diluted mineral acid	HNO ₃						
digestion: acid mixture + HF	HCl + HNO ₃ + HF						
aqua regia	HCl +						
alkaline fusion (extracts + acid)	Na ₂ CO ₃						
basic solution				NaOH			
complex formers	EDTA, DTPA						
complex formers	citric acid (hot)						

Figure 4.3.11 Mobilisation of heavy metals with various extraction agents

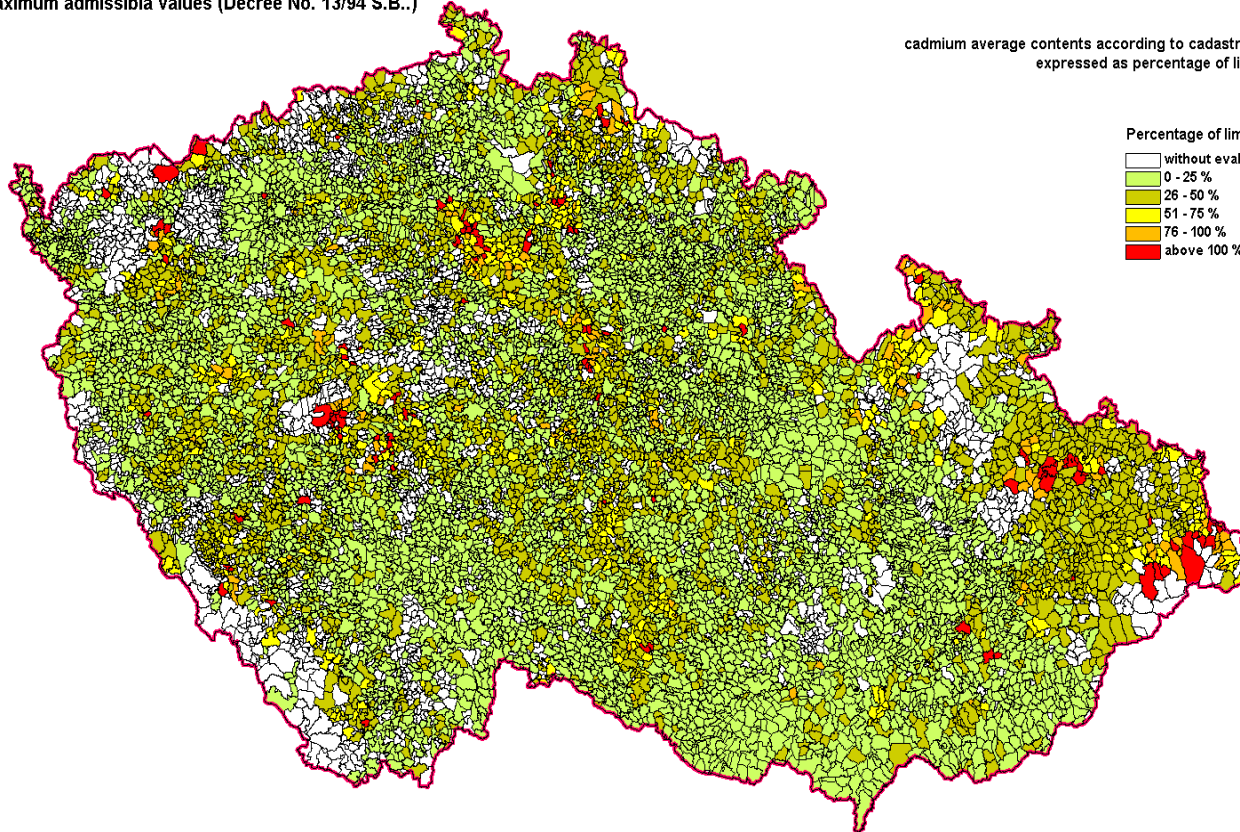
Obsahy Cd v půdách ČR

Cd

Maximum admissibla values (Decree No. 13/94 S.B..)

Cadmium 2M nitric acid

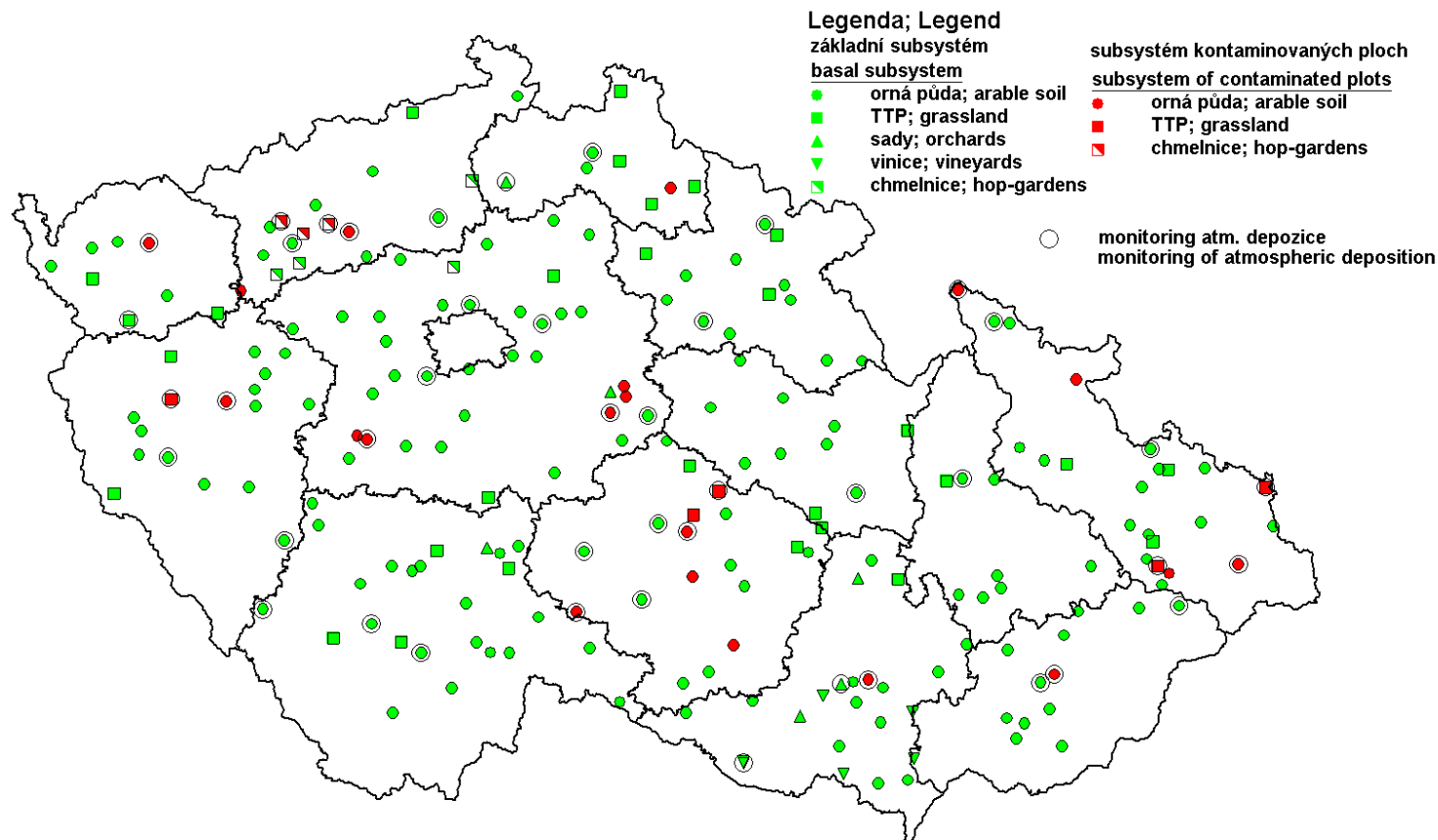
cadmium average contents according to cadastre territory
expressed as percentage of limit values



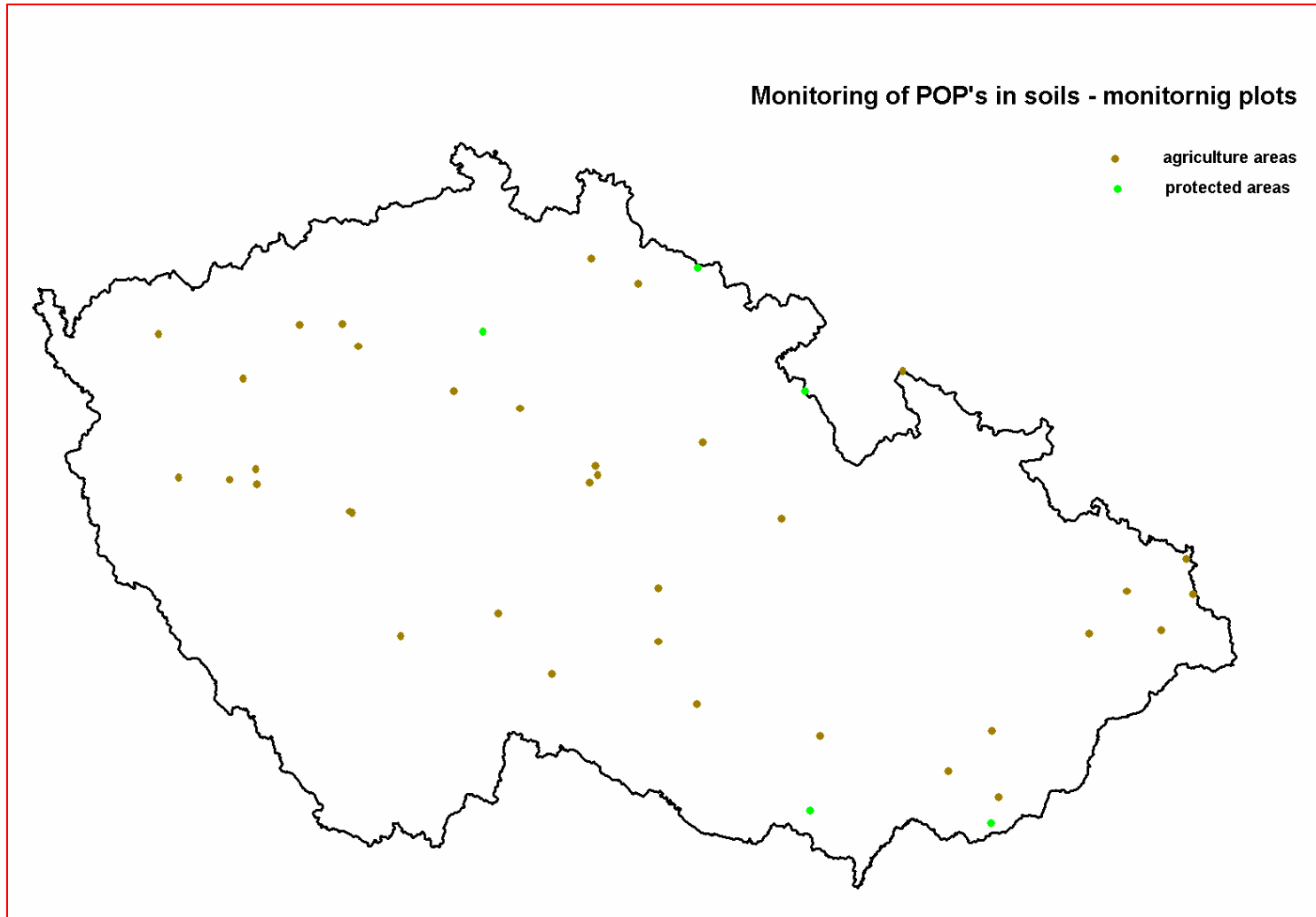
Bazální monitoring půd

Lokalizace pozorovacích ploch bazálního monitoringu zemědělských půd

Location of basal soil monitoring plots



Bazální monitoring půd - POPs



Vzorkovací schéma na monitorovacím místě



soil pit

no. 1



no.. 2



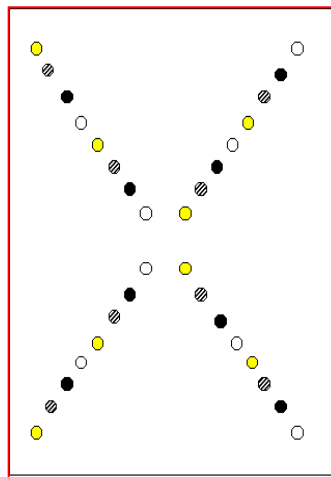
no.. 3



no. 4



individuální vzorkování pro získání čtyř směsných vzorků



25 m

40 m

