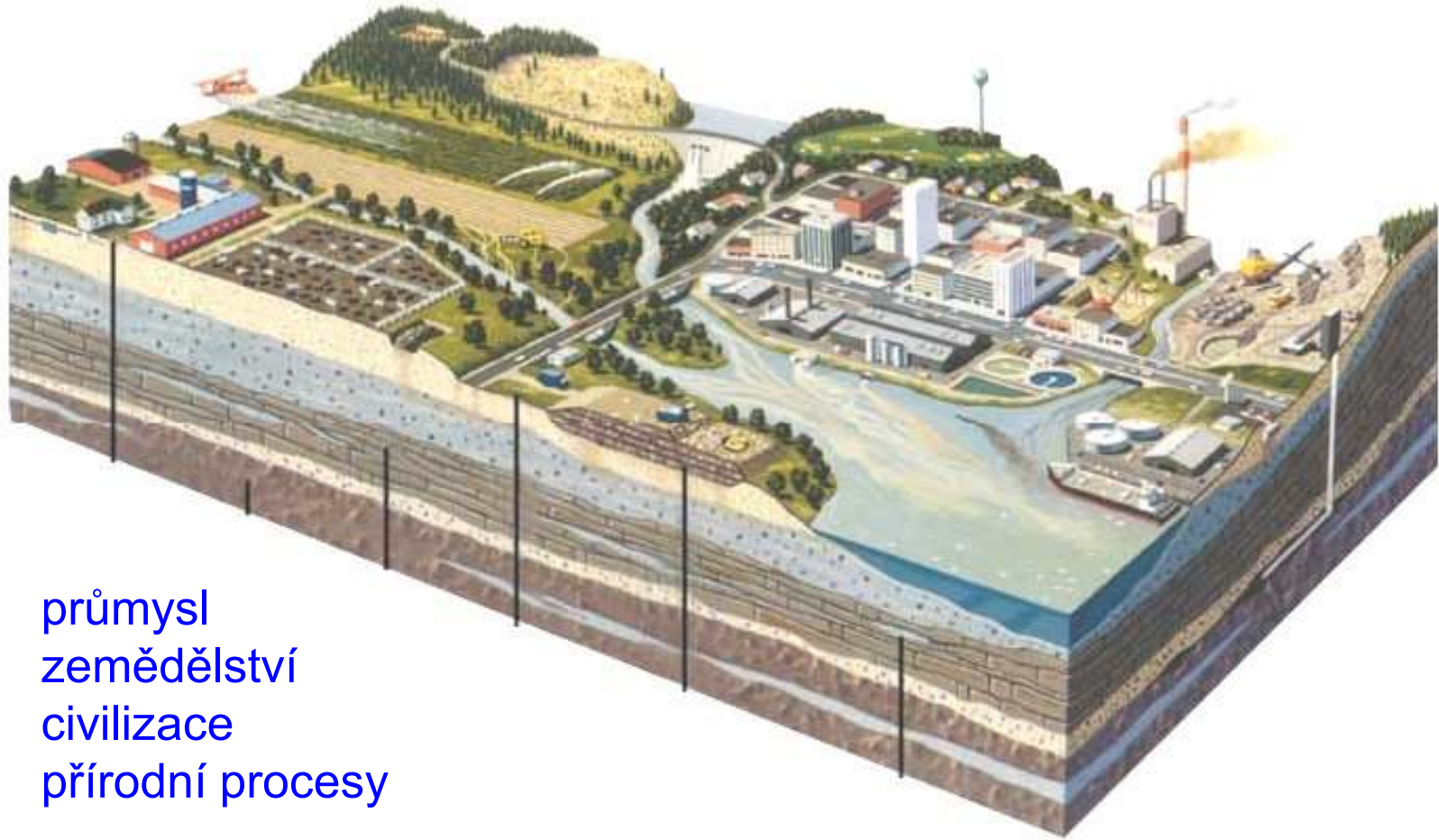


Odpady a kontaminace

- Zdroje toxických látek
- Vliv na člověka
- Přehled toxických látek
- Historie kontaminací
- Přehled metod sanace
- Matematické modelování

Zdroje toxických látek v půdě



průmysl
zemědělství
civilizace
přírodní procesy

Source: National Geographic

Zdroje toxických látek v půdě

- **Bodové**

sklárky, lokální kontaminace z průmyslových podniků, benzínové stanice, vojenské prostory, sklady hnojiv

- **Plošné**

Zemědělství – aplikace pesticidů a hnojiv (látek v nich obsažených),
Průmysl – znečišťování vzduchu spalinami (továrny, spalovny) => srážkové a suché depozice

- **Kombinované**

civilizační činnost – znečišťování řek z bodových i plošných zdrojů
přírodní procesy – výbuch sopky (Hg), výrony zemských plynů (Ra)

Přehled toxických látek a jejich vliv na živé organismy

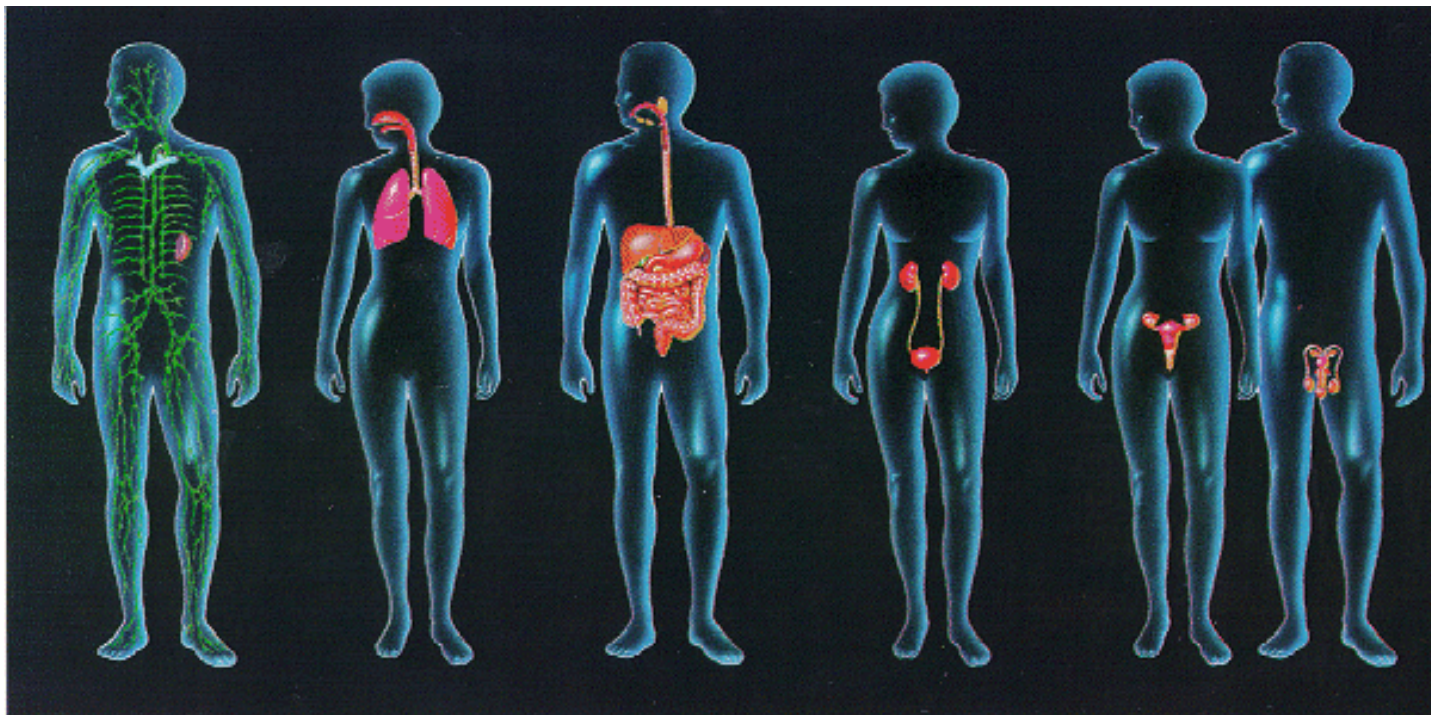
- Anorganické – těžké kovy (Hg, Pb..) radioaktivní prvky (Ra), kyanidy, azbest
- Organické – PAH, PCB, pesticidy

Látky časté v půdě – “Top ten”

ropné produkty, arsen, benzen, kadmium, kyanidy, olovo, rtuť, PCB, tetrachloretylen, trichloroetylen (TCE-DCE-VC)

Fáze pohybu látek v těle

Absorbce -> Distribuce / Trávení -> Vylučování



lymfatický

dýchací

trávicí

vylučovací

rozmnožovací

systemy v lidském těle

Místa absorpce chemikálií

- **Trávicí trakt - nejdůležitější – jídlo, léky**

Strávené množství závisí na množství absorbovaném a metabolizovaném v buňkách trávicího traktu a vyloučeném játry

- **Plíce**

U málo rozpustných látek v krvi závisí především na proudění krve, u vysoce rozpustných na tempu dýchání

- **Pokožka**

Kůže není velmi propustná, přesto vybrané látky mohou penetrovat: nervové plyny, pesticidy, polyaromatické uhlovodíky

- **Další cesty**

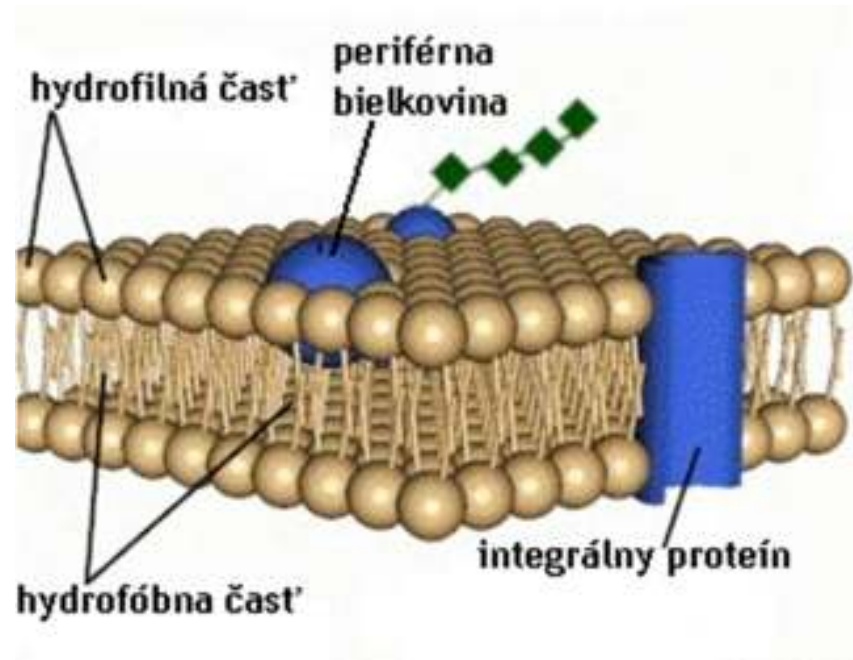
nitrožilně, podkožně...

Absorbce

- Absorbce je podmíněna **prostupem látek přes membrány**. Jejich stavba je tedy velmi důležitá.
 - Filtrace (do krve)
 - Pasivní difuze
 - Usnadněná difuze
 - Aktivní transport
 - Fagocytóza

Pasivní difuze - nejčastější

- Závisí na difuzi přes fosfolipidovou dvouvrstvu
- Nutný gradient přes membránu
- Látka musí být rozpustná v tucích
- Látka musí být neionizovaná



Aktivní a usnadněný transport

Nezbytnost speciálního přenašeče přes membránu

- Proces může být nasycen při vysokých koncentracích látek na vstupu
- Látky mohou soutěžit při transportu, např.
 - 5-fluorouracil, protirakovinný lék je absorbován do systému přenosu pyrimidinu
 - Olovo je absorbováno na systém přenosu vápníku

Distribuce látek v těle

- Do různých tkání, krve a plasmy
- Komplexní proces, závisející velmi na “**přitažlivosti**” látky pro tkáň
- Místa s nejvyšší koncentrací **nemusí** mít nejtoxičtější účinek!

Distribuce látek v těle

Uchovávání látek

- **Bílkoviny v plasmě – vytěsňování**
endogenních látek v bílkovinách plasmy (např. léky) a vytěsňování toxiny mezi sebou navzájem
- **Játra a ledviny** – uchovávání většího množství látek než ve zbytku těla
- **Tukové tkáně** – hodně toxinů je lipofilních (“tukomilných”). Tuky tvoří 20% tělní stavby u štíhlých a 50%+ u obézních lidí.

Distribuce látek v těle

Uchovávání látek

- **Kostra** – fluoridy (vytěsňování OH^-), olovo (90%) + stroncium (vytěsňování Ca^{2+})
- **Centrální nervový systém** (krví) –
např. metylrtuť se váže na cystein (aminokyselinu); u dětí není mozková bariéra vyvinuta – olovo má jednodušší prostupnost
- **Plod** – prostup placentou, má metabolizační funkci, výhoda – plod má málo tuku pro lipofilní toxiny

Vylučování látek

- **Ledviny – moč**

látky s vysokou rozpustností v tucích (neionizované, mohou být zpětně absorbovány do plasmy), ionty jsou lépe vylučovatelné: zásadité se lépe vylučují při nižším pH moči, kyselé při vyšším pH
pomalejší vylučování u dětí (např. penicilin 1/5 rychlost dospělého)

- **Trávicí trakt – exkrement**

některé chemikálie se neabsorbují a procházejí traktem
významný vliv žluči pro trávení v tenkém střevě
molekulární hmotnost (těžší žluči) a náboj má vliv na trávení (v iontové podobě při pH tenkého střeva – minimum absorpce), ale mikroflóra střev metabolizuje do neiontové podoby vstřebatelné do tuků, neionizovaný cirkuluje – játra (enterohepatická cirkulace)

- **Plíce**

Nízká rozpustnost v krvi – snadné vylučování

- **Ostatní**

Pot a sliny – nevýznamné, vlasy – těžké kovy, mléko – látky vázané na tuky
: kovy

Látky porušující funkci vnitřních žláz (EDC-Endocrine Disrupting Compounds)

- **aktivující receptory hormonů**
(estrogen, androgen), změna počtu receptorů
- **vážící se na receptory hormony**
(DDT – reprodukční abnormality, blokáce testosteronu)
- **modifikující jejich metabolismus, produkci**
(PCB -> estrogeny – mutace DNA, narušení rovnováhy počtu jedinců určitého pohlaví u zvířat, příp. Více rysů opačného pohlaví - znemožnění rozmnožování)

Kovy

- **80 ze 105** prvků periodické tabulky jsou kovy, cca 30 prokázány jako toxické
- vyskytují se přirozeně v prostředí v geologických i biologických cyklech
- Kritický je jejich biologický “**poločas rozpadu**” – tj. doba kdy v organismu klesne objem na polovinu od získání látky: Cd, Pb – 20-30 let; As, Co, Cr – hodiny-dny

Periodic table of elements color-coded by groups:

- Metals (Green):** Groups 1, 2, 3-10, 11-12, 13-16, 17-18, and the lanthanide and actinide series.
- Metalloids (Orange):** Groups 13-16, specifically elements like B, Si, Ge, As, Sb, Te, and Po.
- Nonmetals (Blue):** Groups 17-18, and elements like H, C, N, O, F, Ne, P, S, Se, Br, Kr, I, Xe, and Rn.

Toxicita kovů

- **v biochemických procesech:** enzymy, buněčné membrány a buněčné organely
- **organické sloučeniny** kovů jsou **rozpuštěné v tucích** a tudíž se absorbují prostupně v membránách, a jen pomalu se rozpadají na neorganické formy (dealkylace), tj. jejich vylučování je pomalejší (např. metylrtuť je neurotoxin, anorganické chloridy rtuti jsou toxické pro ledviny)

Toxicita kovů

Faktory ovlivňující toxicitu kovů

- Interakce ze základními kovy
- Tvorba komplexů
kov-bílkovina
- Chemická forma
- Věk a fáze vývoje organismu
- Životní styl
- Individuální imunita



Hg - rtuť

Elementární Hg₀, Anorganická Hg⁺, Hg⁺⁺ , Organická metylrtuť

Přírodní – vulkanické plyny, rudy - amalgámy

Antropogenní - spalování fosilních paliv

Transport vzduchem – obvykle ½-4 roky: suchý spad + srážky

Anorganická Hg : 10% absorpce – zbytek vyloučení žlučí, vliv na ledviny – (poločas 40 dní),

Kovová rtuť je těkavá – vdechování

Organická Hg: 95% absorpce - vliv na mozek, placentu-mléko, plod (citlivé na nižší hodnoty), tvorbu enzymů, aktivitu mitochondrií - jaterní recirkulace (poločas 70 dní)

Metylace anaerobními bakteriemi ve vodách

V rybách je 90% co získáváme z jídla – násobení koncentrací v potravním řetězci (Minamata-Japonsko, Irák, Seychely) – porucha řeči, ztráta sluchu, mozku (ataxie)

As – arsen

jako anorganický As^{3+} / As^{5+}

- As^{3+} sloučeniny s O, Na, a Cl
- As^{5+} O, Pb, Ca
- Organické vzniklé methylocí organismy v půdě, vodě a moři
- **Trojmocný As** je především **toxický**, pětimocný zanedbatelně, avšak oxidace a redukce je možná
- Získání vdechnutím, pitím, kontaktem s půdou
- **Úplná absorpce trávením**
- Vyloučení organického As v moči, vyskytuje se ve vlasech, nehtech a kůži – vylučování odlupováním, vydatným pocením
- Přenos mlékem na dítě + placentou na plod
- Postihuje enzymy v mitochondriích, nabraňuje tvorbu alfalipidové kyseliny nutné pro Krebsův cyklus (tvorba energie), narušuje metabolismus nahrazováním fosforečných iontů v buňkách

As – arsen

- **Nerakovinotvorné vlivy:**

vysoké dávky (70 – 180 mg) jsou smrtelné – ztráta vjemů v nervovém systému

chronické vystavení neorganickému As vede k neurotoxicitě jak centrálního tak periferního nervového systému a k poruše jater

- **Rakovinotvorné vlivy:**

rakovina kůže, hyperpigmentace

vystavením vzdušnému As dochází k rakovině plic v době 34-45 let od začátku vlivu

porucha chromozómů

Pb – olovo

- všudypřítomný kov, není potřebné pro život organismů
- nejcitlivější jsou děti-batolata, novorozenci a plod

- Získání

požitím

- jídla
- olovnatých barev
- kontaminované pitné vody
- olověnou glazurou na keramice (červená barva)

vdechnutím

- olovnatého prachu z přírodních zdrojů
- vzduchu z olovnatých příměsí paliv spalovacích motorů (antidetony)

Pb – olovo

- Pokles v jídle za posledních 70 let z 500 ug/den na 20 ug/den (v USA)
- Ve vzduchu zásadní pokles – bezolovnaté benzíny
- Dospělý absorbuje 5 - 15% ve strávené potravě a zadrží dlouhodobě méně než 5% z toho (dětí 40% a z toho 32%)
- Asi 90% vdechnutého olova je tak malé, že je vstřebáno beze zbytku v plicních sklípcích
- > 90% olova v krvi je v červených krvinkách (membrána, hemoglobin), redistribuce olova z krvi do kostry má poločas 20 let
- Pb přechází placentou na plod v koncentracích obsažených v mateřské krvi

Toxicita olova

- **Neurotoxicita**
 - Snížení šíření vzruchu v nervových zápojích
 - Demyelinace (odtučnění nervového krytu)
 - Interference se synaptickým přenosem – nahrazení vápníku
- **Krevní toxicita**
 - Anémie -snížení doby životnosti membrány červené krvinky a poškození krvinek
- **Ledvinová toxicita**
 - Akutní vystavení vede k vratnému poškození ledvin
 - Chronická kontaminace vede k permanentnímu poškození
 - Snížení produkce ATP v mitochondriích v nefrónech
- **Organické olovo (tetraetyl olovo)**
 - Je rozpustný v tucích, zasahuje vývoj mozku plodu – encefalopatie
 - Neovlivňuje krvinek a ledviny

Cd - kadmium

- Kadmium je moderní toxický kov používaný méně než 60 let
- Používá se v tištěných spojích, barvách a bateriích
- **Adsorpce**
 - Vysoká vdechováním na pracovišti, v korýších, cigaretovém kouři
 - Požitím je minimální
- **Distribuce**
 - Krví – váže se na červené krvinky a bílkoviny plasmy (albumin)
 - 50 - 75% je obsažen v játrech a ledvinách
 - poločas vyloučení látky po kontaminaci je ~ 30 let

Toxicita kadmia

plicní, ledvinová a kostní

- poškození dásňových makrofágů, které uvolňují enzymy a ničí dásěň – fibróza
- Cd-metallotionein – plicní toxicita, snížení reprodukce
- Cd vytěsňuje Ca v kostech – nemoc Itai-Itai (japonsky - bolest)
- karcinogen
 - plíce, varlata, prostata

Sn - cín

Organické sloučeniny cínu jsou silnými neurotoxiny

- Časté v nátěrech lodí s cílem zamezení obrůstání řasami
- Fungují jako EDC – snížení funkce žláz

Se - selen

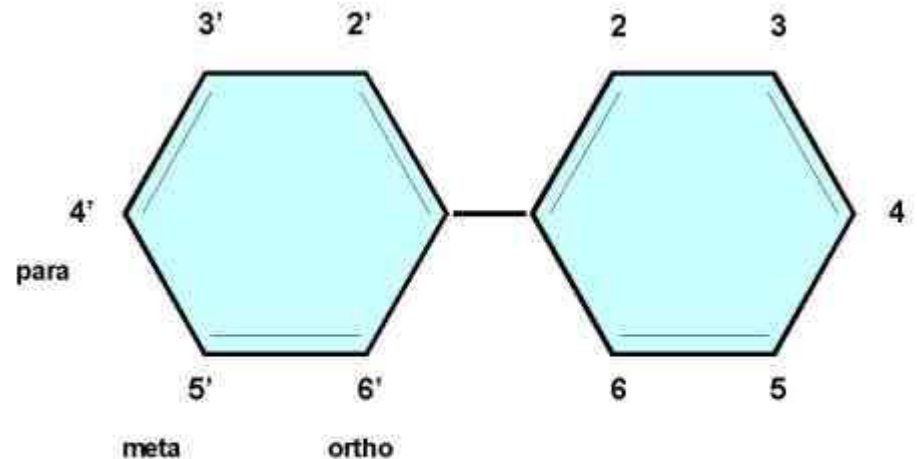
- Selen je stopovým prvkem
- **Ale** toxický při vysokých koncentracích
- Toxický pro embrya, vývojové defekty u zvířat

PCB-polychlorované bifenyly

- Chlorinace bifenyly může vést k nahrazení 1 až 10 atomů vodíku, atomy chlóru
- Obecný vzorec je $C_{12}H_{10-n}Cl_n$
- PCB se přirozeně nevyskytují. Jsou produktem umělé syntézy.
- V závislosti povahy chemické reakce tvoří 21 - and 68% část organické směsi.

PCB

- Celkově je 209 možných kombinací, ale přibližně 130 se vyskytuje v těchto směsích
- Fenylové řetězce molekuly PCB nejsou uzavřeny, proto má molekula relativní volnost rotace
- PCB s ortho substitucí jsou obecně nazývány jako rovinné, ostatní jako nerovinné
- PCB se používají jako protihorelavé látky se zápalnou teplotou (170 - 380 C), mají velmi nízkou elektrickou vodivost a extrémně vysokou resistenci rozpadu při účinku tepla



Structure of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Molecule

PCB

- Používání: 50% kondenzátory a transformátory, 30% plastifikátory, 12% hydraulické a mazací kapaliny
- Teplotní odolnost je učinila užitečnými v hladících systémech elektrických přístrojů
- Produkce PCB rapidně poklesla v r. 1970, kdy firma Monsanto dobrovolně snížila prodej.
- PCB jsou dnes používány jen v uzavřených systémech (kondenzátory, transformátory)

PCB

- Minimálně 600,000 tun PCB se dostalo do prostředí v Severní Americe. Světový odhad neexistuje
 - PCB jsou rozptýleny v prostředí vlivem přenosu atmosférou - spalování (pro zničení je nutná velmi vysoká teplota) a v regionálním měřítku se transportují ve vodních těles (řeky, jezera) po spadu ve srážkách
 - **jsou tedy světově rozšířené!**
 - PCB, které nejsou při hoření zlikvidovány se adsorbují na ostatní částice uvolňované se spalinami a unikají do vzduchu.

PCB

- Ve vodě jsou málo rozpustné. Váží se na **sediment** vodních ekosystémů.
- V odpadních vodách se váží na kal, který je často rozptylován na půdní povrch a tím dochází ke kontaminaci
- PCB se mobilizují v půdách nebo skládkách v neznámých koncentracích

Likvidace PCB

- PCB musí být spalovány při $T > 800 - 1000 \text{ C}$, aby se zabránilo změně na jiné toxické produkty
- PCB se mohou změnit na polychlorované dibenzofurany (cca 10% látky při $T < 1000 \text{ C}$).
- Optimální teplota likvidace PCDD a PCDF je 250 – 380 C.

Bioakumulace PCB

- Velmi dobrá rozpustnost v tucích – akumulace v organismech
- Velmi pomalý proces rozpadu a eliminace
- Voda 0.05 ppb, sediment 150 ppb, plankton 1880 ppb, sumec 11580 ppb, racek 33530 ppb

Toxické efekty PCB

- Reproduktivní a vývojové defekty
- Rakovina
- Enzymatická indukce, vázání na receptory
- Vliv na růst, pelichání – ovlivnění steroidních hormonů
- Vazby na receptor estrogenu a ovlivnění jeho tvorby

Polychlorované dibenzo-P-dioxiny (PCDD) a Polychlorované dibenzofurany (PCDF)

- Vedlejší produkty několika chemických výrobn
- Ve směsích s PCB
 - herbicidy na bázi chlorfenolu. **Agent Orange.**
 - výroba papíru a dřevoviny
 - jakákoliv výroba používající uhlík a chlór
 - ve spalinách městských spaloven, cigaretovém kouři, naftových spalinách, grilovaném mase a ohništích

Toxické efekty PCDD a PCDF

- Poškození reprodukce, ztráta váhy, poškození imunity, hormonální změny
- Dioxiny jsou rakovinotvorné
- Vliv na sekreci žláz

PBB-Polybromované bifenyly

- Teoreticky existuje 209 možností
- PBB se nevyskytují přirozeně
- Výskyt při komerční produkci ve směsích.
- Zpomalovače hoření v obalových plastech elektrovodičů
- PBB jsou chemicky stabilní, avšak velmi náchylné k degradaci UV zářením
- V USA zastavena výroba v roce 1977

PBB

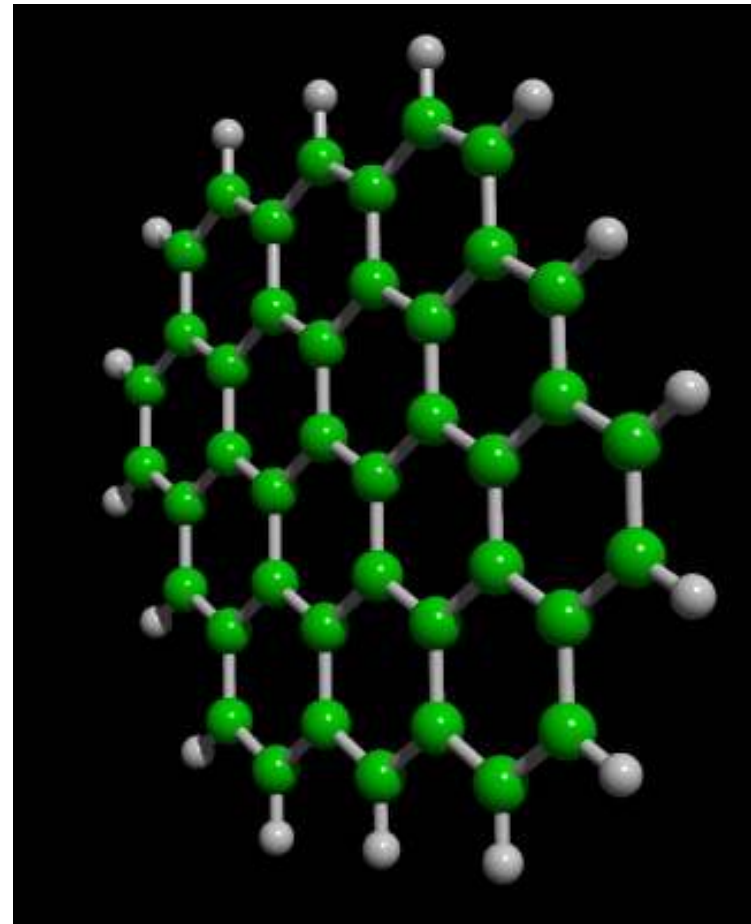
- PBB jsou jen velmi málo rozpustné ve vodě, rozpustnost klesá s růstem vázaného Br ve sloučenině
- Určité látky zvyšují rozpustnot PBB až 200x – výtok ze skládek s organickými rozpouštědly
- PBB se dostávají do prostředí výtoky z průmyslových podniků
- Výskyt v sedimentech
- Toxicita obdobná PCB

Polychlorované aromatické uhlovodíky – PAH (PAU)

- PAH vznikají nedokonalým hořením uhlí, ropy, zemního plynu, odpadu nebo jiných organických látek
- PAH vznikají jak přírodně tak antropogenně
- Existuje více jak 100 látek PAH.
- Většinou se nevyskytují osamoceně, častější jsou směsi různých PAH
- PAH se vyskytují přichycená na organické látky ve vzduchu, půdě, sedimentech a pevných látkách
- Jsou též přítomny v surové ropě, uhlí, asfaltu nebo dehtu
- Jsou těkavé, výpar do vzduchu je velmi snadný
- Jsou velmi snadno transportovány vzduchem!

PAH

- Příklady: Acenaften,
Antracen,
Benz[a]antracen,
Benzo[a]pyren,
Benzo[b]fluoranten,
Benzo[ghi]pyren,
Benzo[k]fluoranten,
Chrysen,
Dibenz[a,h]antracen,
Fluoranten, Fluorene,
Indeno[1,2,3-cd]pyren,
Fenantree a Pyren



Toxicita PAH

- Jsou toxické v nemetabolizované podobě, zvláště nebezpečné jsou však pro zvířata pro schopnost se vázat na bílkoviny a DNA
- 4,5 a 6 řetězcové PAH jsou potenciálně karcinogenní více jak 2,3 a 7 řetězcové
- Přidáním alkylové skupiny k PAH se zvyšuje karcinogenní potenciál
- Výskyt v připáleném mase – tepelné zpracování při vysokých teplotách vedoucích k zuhelnatění

Toxicita PAH

- Zvířata jsou PAH vystavena:
 - Ryby – lehce ve vodě, silně v sedimentu
 - Ptáci a savci – především v ropných skvrnách
- Absorbce, distribuce, vylučování
 - jsou rychle vstřebávány – vysoce lipofilní
 - především v játrech, ledvinách a tukové tkáni
 - krátká doba zdržení – poločas rozpadu – v řádu dní - vyloučení

Pesticidy

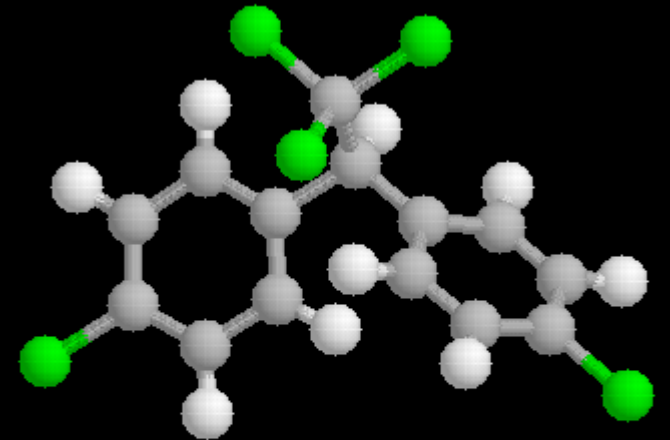
- **US EPA (Environmental Protection Agency)** – jakákoliv látka nebo směs látek s cílem prevence, zničení, odpuzení nebo zmírnění škůdce
- Škůdce je škodící, ničící a nesnáze působící zvíře, rostlina nebo mikroorganismus

Historie pesticidů

- Síra se používá jako plynná desinfekce v Číně před 1000 př.n.l. a jako fungicid (proti houbám) v 19. století v Evropě proti plísni – padlému na ovoci, ve světě se látky obsahující S stále používají
- V Číně se aplikovala přiměřená množství látek s arsenem jako insekticid v 16. století, v 19. se oxidy arsenu používají k likvidaci plevelů
- V 30. letech 20. století začala moderní syntetická chemie výrobou pesticidů a již na poč. 2. sv. Války existovalo velké množství pesticidů

Toxicita pesticidů

- Přesto, že dnes je vývoj pesticidů ve 3. generaci, všechny pesticidy jsou **z podstaty toxické** na nějaký organismus, jinak by neměly smysl
- **Naprosto bezpečný pesticid neexistuje!**, kromě cíleného hubení může ovlivnit i jiné organismy – u lidí ročně 3 miliony ohlášených případů, 220 tis. úmrtí



Dichloro
Diphenyl
Trichloroethane

Regulace užívání pesticidů

- V USA – Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act of 1947.
- EPA - 1972. Každý pesticid musí být registrován a k povolení je nutné mít atesty chemického, toxikologického vlivu na životní prostředí, maximální koncentrace pro aplikaci, omezení a vliv na různé plodiny.
- Studie vlivu na ŽP sledují vliv na ptáky, savce, vodní organismy, rostliny, půdu, odbouratelnost v ŽP a bioakumulaci
- EPA je zodpovědná za monitorování hladiny pesticidů v potravinách
- Průměrná cena na vývoj a atesty nového pesticidu činí cca 30 - 50 milionů \$.

Insekticidy – proti hmyzu

- Všechny dnes používané insekticidy jsou neurotoxické jak na cílovou skupinu hmyzu tak na ostatní organismy
- Skupiny insekticidů:
 - chlorované, organofosfátové, karbamátové a pyretroidní
- Chlorované: (1945-1965 / zemědělství, lesnictví – hubení hmyzu): dichlorodifenylethany, chlorovane cyklodieny, chlorované bezeny a chlorované cyklohexany,
- Používány pro “žádoucí” vlastnosti: nízká těkavost, chemická stabilita, rozpustnost v tukových tkáních, pomalá degradace a biologická odbouratelnost – což přesně vedlo k jejich zákazu z důvodu hromadění v biosystému
- Vliv na plodnost zvířat – inhibice Ca při tvorbě skořápky vajec, ovlivňování žláz, přítomnost ve žlutkovém vajíčku potěru – vliv na reprodukci, DDT – vytěsňování estradiolu při vazbě na estrogen

Princip funkce insekticidu

DDT

Opakované **sekvence periodického třesu** a křečových záchvatů z důvodu zasažení neuronů

- Tyto třesy, křeče jsou zahájeny hmatovými a sluchovými senzory, kde je **zvýšena citlivost** – prahová hodnota bolesti
- DDT **snižuje propustnost membrány nervové buňky** pro K⁺ ionty a ovlivňuje chod Na⁺ kanálu, je otevírán normálně, ale zavírán pomalu

Chlorované cyklodieny, benzeny a cyklohexany

- Zasahují centrální nervovou soustavu, napodobují pikrotoxin – nervový budič, důsledkem je **nekontrolovaná polarizace stavu neuronu** a jeho nekontrolované vzruchy
- **Inhibují Na/K a Ca/Mg rozhraní**, které je zásadní pro transport Ca přes membránu neuronů

Metabolismus insekticidů

- **Velmi pomalý rozpad DDT** z důvodů komplexnosti aromatického uzavřeného řetězce a vázaných atomů Cl. Poločas je 335 dní pro skot
- DDT se rozpadá na DDE neenzymaticky, redukční dechlorinací. Všechny **dceřiné produkty jsou vysoce lipofilní** v živých organismech
- Biotransformace cyclodienu je též velmi pomalá

Organofosfátové / Karbamátové pesticidy

- ~ 200 různých organofosfátových
- ~ 25 různých karbamátových
- Oba typy mají podobný mechanismus účinku – ovlivňují neurosvalový zápoj
- Organofosfáty syntetizovány v 1937 v Německu jako bojová látka – Sarin (Irák, 1988)
- Karbamátové p. (1930) jako fungicidy

Pyretroidní insekticidy

- Nejnovější skupina, od r. 1980. V r. 1982 již 30% použití ze všech insekticidů
- Jsou podobné chemikáliím z vratiče (pyrethrum) nebo chryzantémy
- Typ I zasahuje Na⁺ kanály v nervové membráně (jak sensorické tak motorické funkce na dlouhou dobu) - obdoba DDT
- Typ II způsobuje trvalou depolarizaci a prodlouženou dobu opakovaného vystřelování sensorů a svalové tkáně
- Oba typy zpomalují Ca/Mg výměnu, s důsledkem zvýšené hladiny Ca²⁺ v buňce a tedy zvýšeného uvolňování přenášení nervových vzruchů

Vývoj v oblasti toxických látek v USA

- Historie
 - významné události
 - vznik EPA, Superfund a NPL (National Priorities List)
- po 2. sv válce obrovský rozmach ekonomiky
 - objevy v organické chemii
 - velké objemy odpadu z průmyslu
 - nedostatek znalosti v oboru životního prostředí a zdraví

Vývoj v oblasti toxických látek v USA

- Rachel Carson publikuje *Silent Spring* v 1962 – toxicita pesticidů a jejich neznámé souvislosti v prostředí – elixíry smrti
- kontaminační případy – otrava rtutí v rybách (Jap.)
- vyrážky při používání oleje na vaření s PCB látkami
- Love Canal, 1977, černé kaly prosakují v domech ve městě Niagara Falls, NY
 - benzenové výpary v kuchyních – bolesti hlavy, obtíže dýchání, problémy s kůží
 - detekce dioxinu – defekty u novorozenců
 - evakuace na náklady vlády - 30 milionů dolarů

Vznik agentur žp v USA

- 1970 – **Environmental Protection Agency** (EPA) koordinace obrany před polutanty se škodlivým účinkem na obyvatelstvo
- 1980 – Congress přijímá “Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (Zákon o odpovědnosti závaznosti a kompenzace v životním prostředí) tzv. “**Superfund**”
 - zvláštní daň v chemickém a ropném průmyslu
 - široká moc řešit problémy vypištěných nebezpečných odpadů

Dnes projektech také financuje **DOE** (Dept. of Energy), **DOD** (Dept. of Defense) a **DOA** (Dept. of Agriculture)

Legislativní proces žp v USA

- Kongres navrhne projednání zákona
- obě komory Kongresu schválí zákon
- ten se stane součástí sbírky zákonů (United States Code)
- US EPA vytvoří prováděcí vyhlášku
- ta je po určité době dána volně veřejnosti k připomínkování
- US EPA zpracuje připomínky a vyhláška se stává součástí "sbírky vyhlášek" "Code of Federal Regulations"

Kontaminace půd v ČR

Hodnocení kontaminace

- Půda - člověk (vdechování, přímý vstup do zažívacího ústrojí)
- Půda - potravina - člověk (vstup přes rostliny jako suroviny pro výrobu potravin)
- Půda - krmivo - zvíře - člověk (vstup přes živočišnou výrobu)
- Půda - voda - člověk (vstup prostřednictvím povrchových a podzemních vod)

Limity obsahů látek

- Výčet látek považovaných za potenciální kontaminanty půd je uveden v našich legislativních předpisech (Vyhláška č. 13/94 Sb. k zákonu č. 334/92 Sb. a vyhláška č. 275/98 Sb. k zákonu č. 156/98 Sb.).
- Limitní hodnoty rizikových látek v zemědělských půdách Podle Vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 13/94 a zákona č. 334/92 Sb.

Stav kontaminace zem. půd v ČR

Systematicky je v půdách ČR sledován stav a vývoj obsahů látek, jež mají **persistentní** charakter působení a jejichž rozšíření je víceméně **plošné**:

Anorganické látky

As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Tl, V, Zn

Organické látky

polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), sleduje se seznam vybraných 16 nebo 12 individuálních uhlovodíků

polychlorované bifenyly (PCB)

persistentní organochlorové pesticidy a jejich metabolity (DDT, DDE, HCH, HCB).

Sledování

- programů bazálního monitoringu zemědělských půd
- registr kontaminovaných ploch.
- Základní statistické zpracování výsledků těchto programů poskytuje
- Databáze registru kontaminovaných ploch obsahuje souřadnice ploch
- Mapy registru kontaminovaných ploch.

Vstupy látek do zem půdy v ČR

	g.ha⁻¹.rok⁻¹			
	Cd	Cr	Pb	Hg
Hnojiva	0.639	7.610	1.624	0.004
Atmosférická depozice	1.312	7.132	30.790	0.200
Aplikace kalu COV	0.058	4.250	1.790	0.060

Limity rizikových prvků v půdách ČR

anorganické mg/kg sušiny	výluh HNO ₃		výluh lučavkou královskou	
	lehké půdy	ostatní půdy	lehké půdy	ostatní půdy
As	4.5	4.5	30	30
Be	2.0	2.0	7.0	7.0
Cd	0.4	1.0	0.4	1.0
Co	10.0	25.0	25.0	50.0
Cr	40.0	40.0	100.0	200.0
Cu	30.0	50.0	60.0	100.0
Hg	-	-	0.6	0.8
Mo	5.0	5.0	5.0	5.0
Ni	15.0	25.0	60.0	80.0
Pb	50.0	70.0	100.0	140.0
V	20.0	50.0	150.0	220.0
Zn	50.0	100.0	130.0	200.0

B -40, Br 20, F 500, CN – 5, CN toxické -1, S sulfatická – 2 mg/kg sušiny

Limity rizikových prvků v půdách ČR

a) aromatické uhlovodíky a jejich deriváty	
benzen	0.05
ethyl benzen	0.05
fenol	0.05
xyleny	0.05
aromáty celkem	0.3
b) polycyklické aromatické uhlovodíky	
anthracen	0.01
benzo (a) anthracen	1.0
benzo (a) pyren	0.1
phenanthren	0.1
fluoranthren	0.1
chrysen	0.01
naphtalen	0.1
polycyklické aromatické uhlovodíky celkem	1.0

c) chlorované uhlovodíky	
alifatické (jednotlivé)	0.1
alifatické (celkem)	0.1
chlorobenzeny (jednotlivé)	0.01
chlorofenoly (jednotlivé)	0.01
PCB	0.01
EOC _l (extrahovatelný organicky vázaný chlor)	0.1
d) pesticidy	
organické chlorované (jednotlivé)	0.01
organické chlorované (celkem)	0.1
ostatní (jednotlivé)	0.01
ostatní (celkem)	0.1
e) ostatní látky	
cyclohexanol	0.1
pyridin	0.1
styren	0.1
nepolární uhlovodíky (celkem)	50

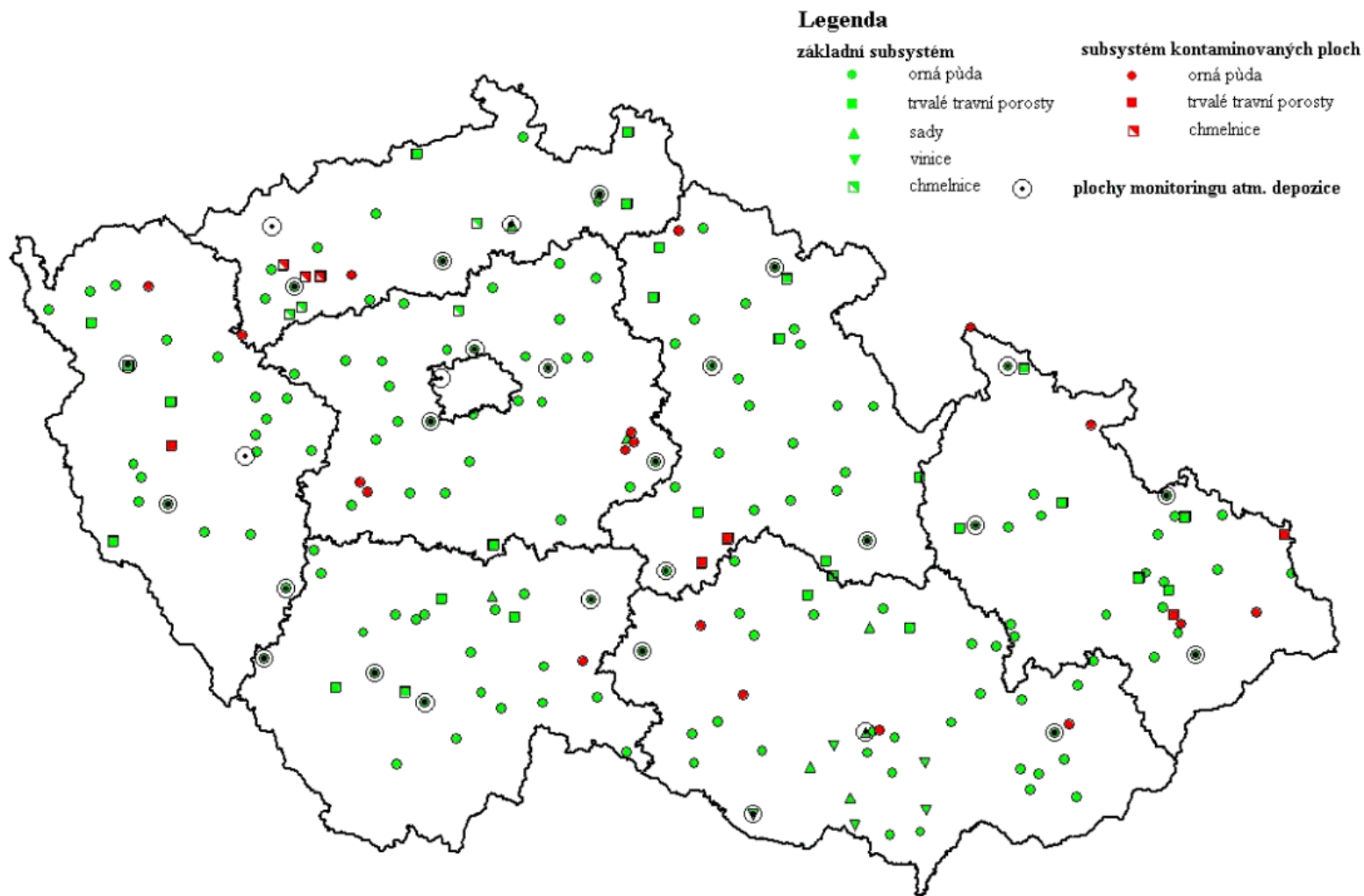
mg/kg sušiny

Bazální monitoring v půdách ČR

- v provozu od roku 1992 - 2000 pozorovacích ploch, opakování 1995
- od 1996 - 27 pozorovacích ploch na kontaminovaných zemědělských půdách,
- pozorovací plocha je definována jako obdélník 40 x 25 m, tj. 1000 m²
- záznam geodetických souřadnic, pedologická sonda
- z každé plochy jsou odebírány čtyři směsné vzorky půdy z ornice a z podorničí po úhlopříčkách pozorovací plochy (u trvalých travních porostů ze tří horizontů).
- základní perioda odběru je 6 let, vybrané parametry každý rok

Bazální monitoring v půdách ČR

Lokalizace pozorovacích ploch bazálního monitoringu zemědělských půd
základní subsystém, subsystém kontaminovaných ploch a plochy monitoringu atmosférické depozice



Bazální monitoring v půdách ČR

prováděné analýzy

- soubor fyzikálních charakteristik, aktivní a výměnná půdní reakce
- obsah přístupných živin - P, K, Mg stanovený různými metodami
- obsah mikroelementů (B, Mo, Mn, Zn, Cu)
- sorpční kapacita, obsah organické hmoty (C_{ox})
- obsah rizikových prvků (Pb, Cr, Cd, Hg, V, Be, Ni, Co, Cu, Zn) ve výluhu HNO₃, dále po rozkladu lučavkou královskou a celkový obsah extrakcí směsí minerálních kyselin obsah minerálního dusíku
- obsah organických kontaminantů
- obsahy rizikových prvků v rostlinách na vybraném souboru pozorovacích ploch
- vybrané vlastnosti mikrobiální biomasy

Bazální monitoring v půdách ČR

dosavadní výsledky

Anorganické látky

1995 a 1998 obecně není statisticky průkazné - Cd a Pb statisticky významně vyšší obsah v ornici než v podorničí.

Organické polutanty

35 pozorovacích ploch na zemědělské půdě a na 5 plochách chráněných územích - sledován stav a 16 PAU a PCB, 1997-1998 nevýznamné změny.

PAH nalezený v nenarušených půdách chráněných území- **vliv dálkového přenosu na plošnou distribuci.**

U PCB pokles na 1/3 za období 90.let, v CHKO minimální výskyt – vliv přenosu je pravděpodobně minimální

Persistentní organochlorové pesticidy nepoužívány, ale stále nacházeny.
Celkový klesající trend vlivem degradace nebyl potvrzen

Kontrola a monitoring cizorodých látek v zemědělské půdě a vstupech do půdy

Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně

Bazální monitoring zemědělských půd

- odběry vzorků půd na pozorovacích plochách – organické polutantů,
- odběry a analýzy vzorků rostlin na kontaminovaných plochách a na referenčních plochách
- odběry vzorků a vyhodnocení mikrobiologických parametrů na vybraných pozorovacích plochách

Monitoring atmosférické depozice

- odběry vzorků v měsíčních periodách na pozorovacích plochách v základním subsystému monitoringu půd a v subsystému kontaminovaných ploch.

Kontrola a monitoring cizorodých látek v zemědělské půdě a vstupech do půdy

Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně

Registr kontaminovaných ploch

- zahušťování odběrů v územích s nadlimitními koncentracemi prvků,
- spolupráce se zemědělskými podniky, obecními a krajskými úřady
 - doplňování databáze registru,
- vyhodnocení databáze registru ve vztahu ke geologickému substrátu.

Kontrola hnojiv

- kontrolní činnost vyplývající ze zákona č. 156/98 Sb., ve znění pozdějších předpisů.

Kontrola kvality půdy po aplikaci kalů ČOV

- odběry vzorků kalů s přednostním výběrem ČOV, kaly do zemědělství,
- odběry vzorků půd na pozemcích s aplikací kalů,
- analýzy vzorků na rizikové prvky a obsahy organických polutantů,
- odběry a analýzy vzorků rostlin na pozemcích s aplikací kalů.

Staré ekologické zátěže v ČR

za 15 let je známo 8900 lokalit

na 4000 proběhly průzkumné práce

1000: podrobný průzkum

746 sanační práce, 166 sanačních prací
ukončeno

průzkum 73 lokalit po Sovětské armádě

60 lokalit s velkým ekologickým rozsahem

Staré ekologické zátěže v ČR

financováno z prostředků Fondu národní majetku (FNM) – konec 2005

nabyvatelé privatizovaných podniků uzavírají ekologické smlouvy na průzkum, analýzu rizik

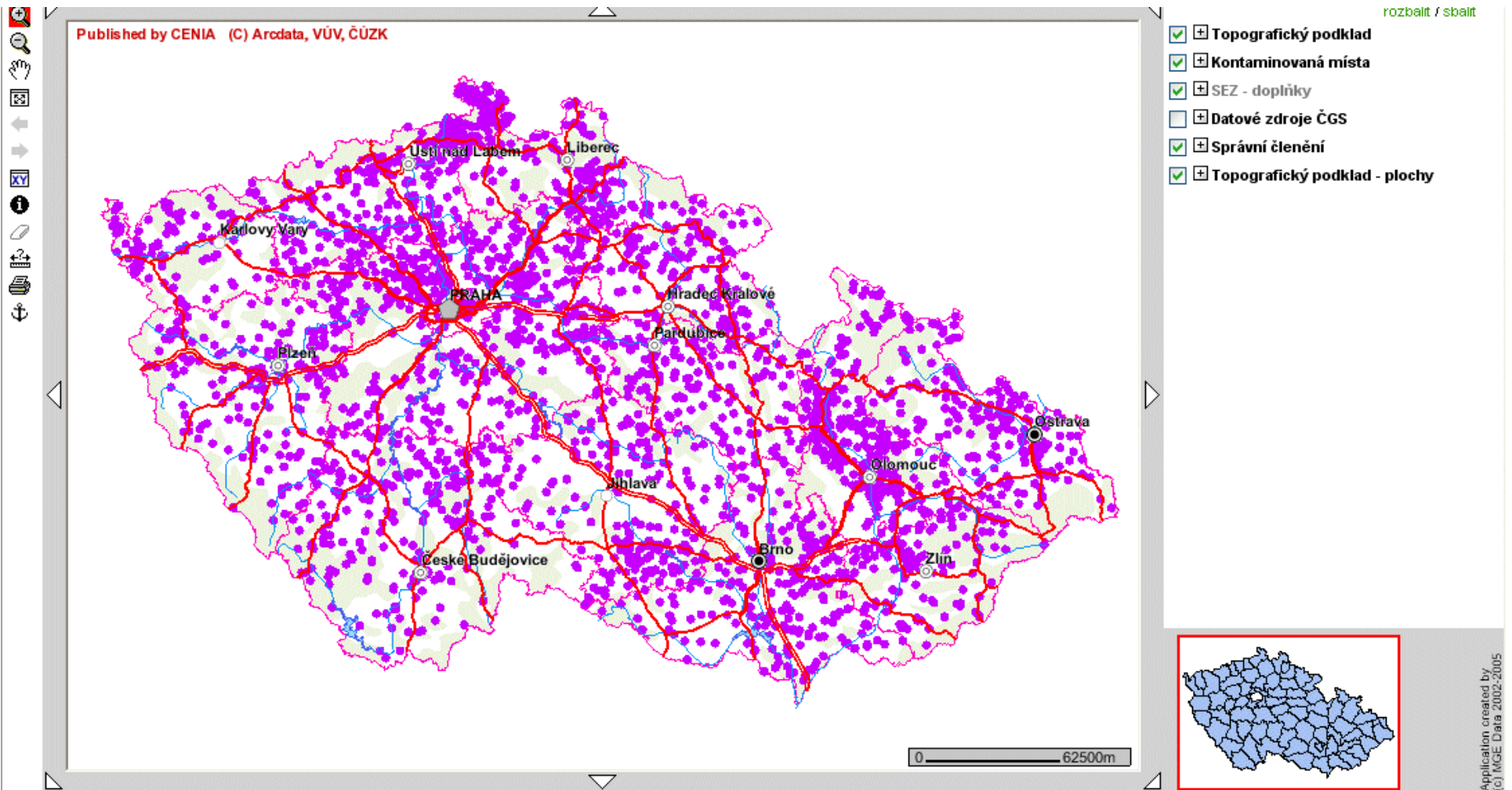
od 1991-2004 - 22 mld. Kč

databáze 3500 starých ekologických zátěží většinou POP – **persistentní organické polutanty**

Staré ekologické zátěže v ČR

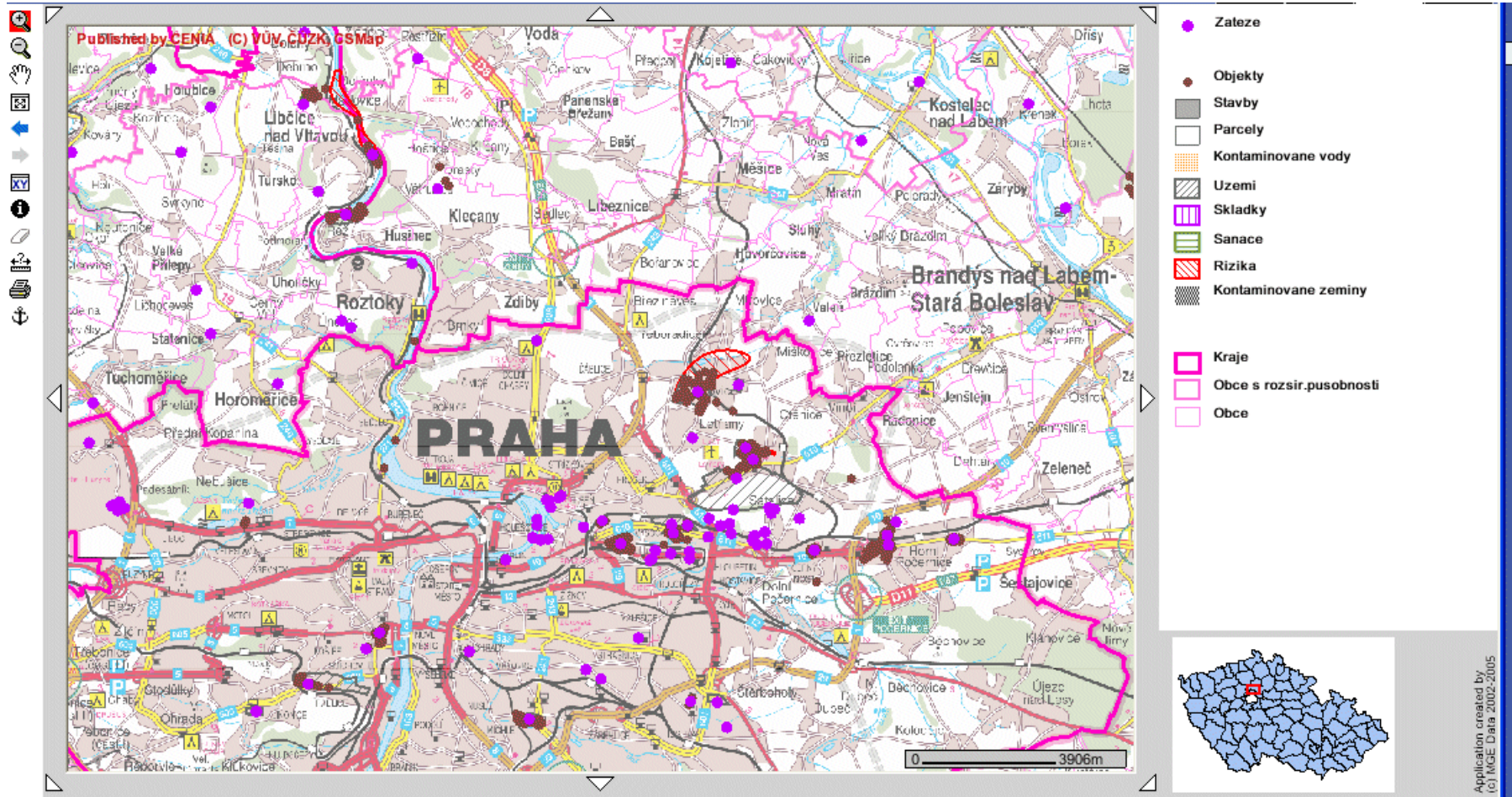
system evidence starých ekologických zátěží – SESEZ

provozuje VÚV + firma CENIA (<http://sez.vuv.cz/>, <http://sez.cenia.cz>)



SESEZ

aplikace GIS + obsáhlé databáze: kategorizace znečišťovatele, povaha znečištění, rozsah, probíhající sanace atd.



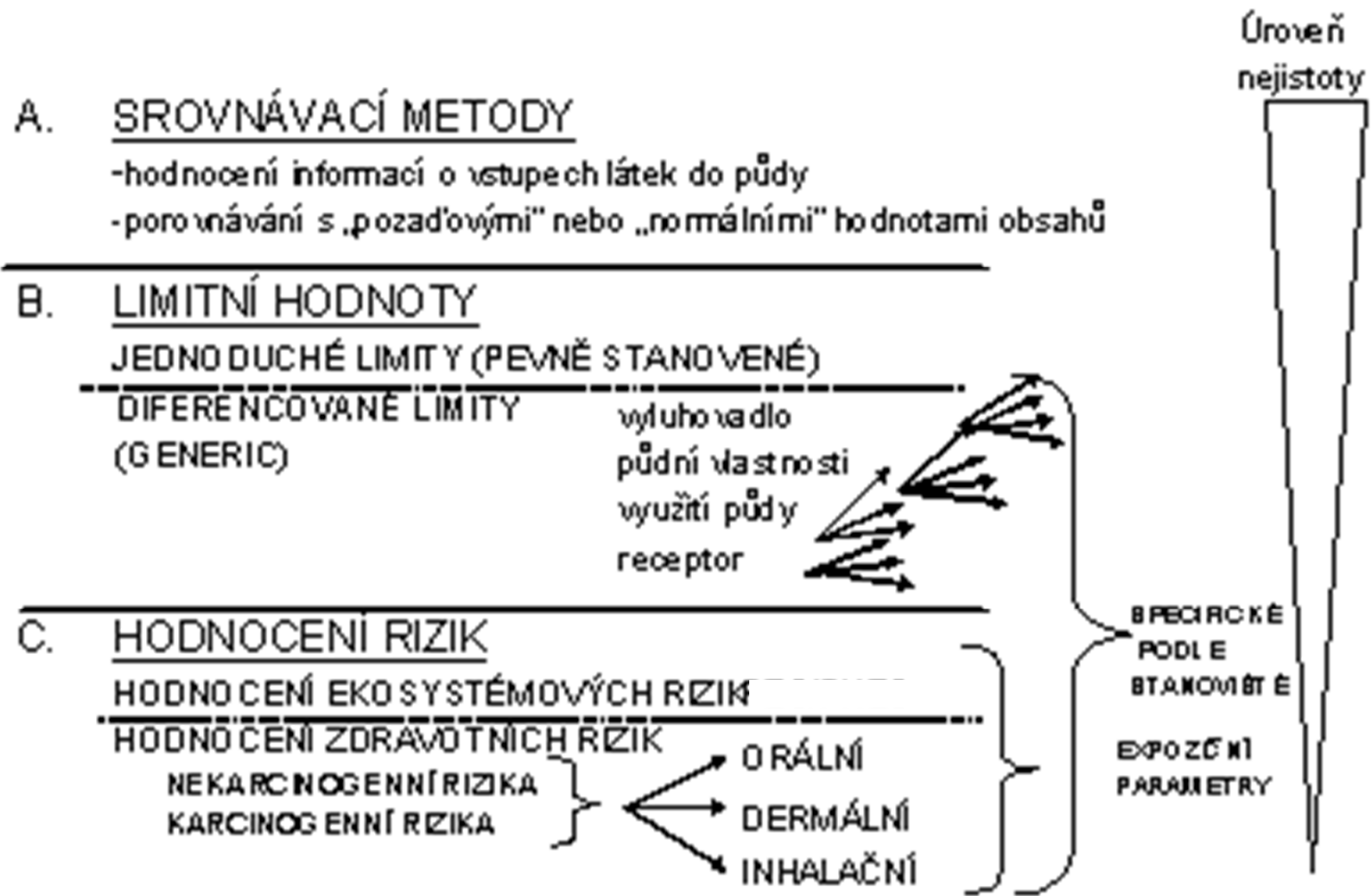
Metoda kritických zátěží

- **Kritická zátěž** - „kvantitativní odhad dávky (expozice) znečišťující látky (látek), pod jejíž úrovní ještě nenastávají škodlivé změny na citlivých složkách ekosystémů“.
- **mapování a modelování kritických zátěží** pro hodnocení rizik emisí na ekosystémy (půda, půdní roztok, podzemní voda, rostliny).
- modely pro **síru a dusík** jako látky způsobující acidifikaci půd, **těžké kovy a persistentní organické polutanty**.
- modely statické, semidynamické a dynamické

Základní metody hodnocení kontaminace půd

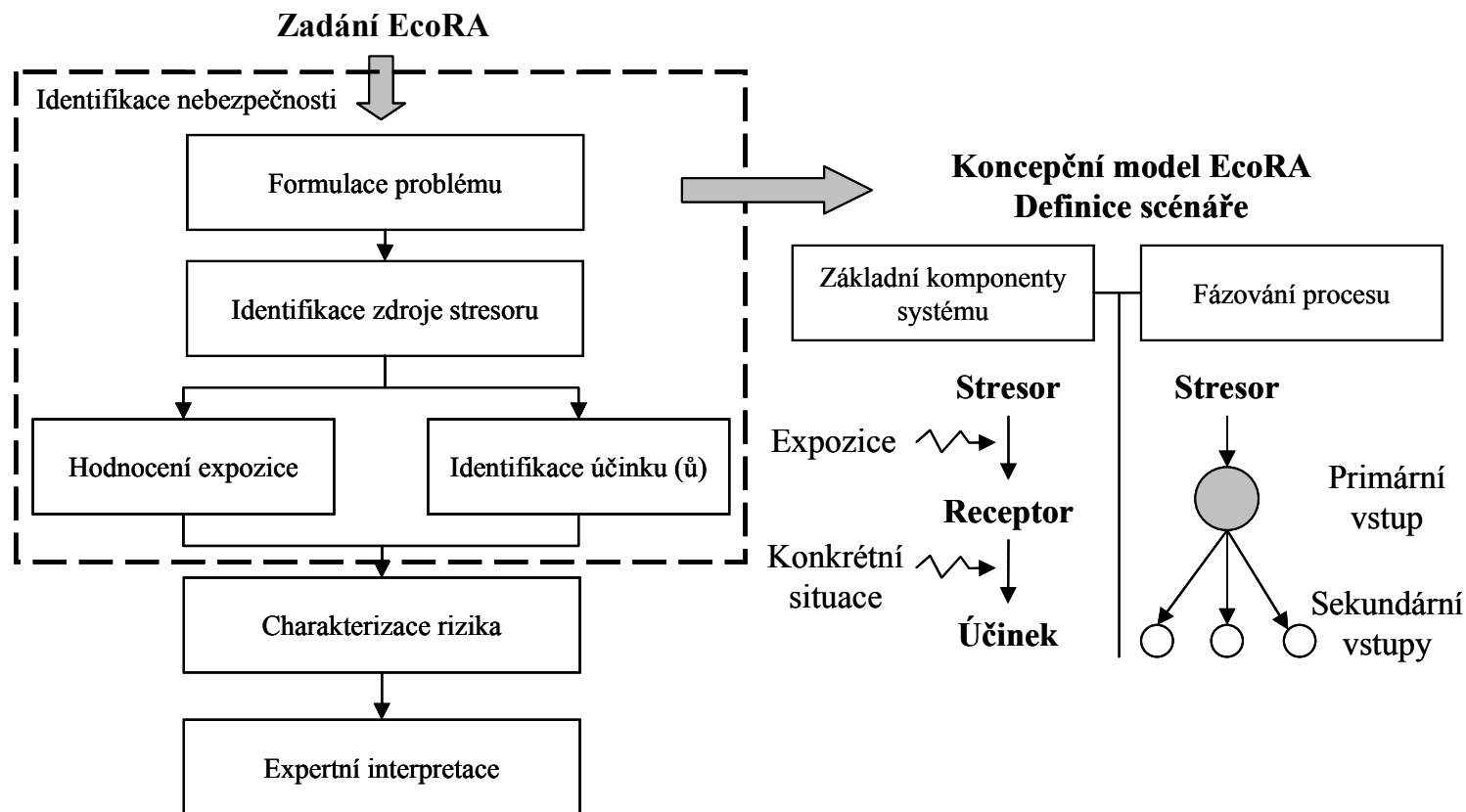
rozdílné postupy u evropských států – základní schema

METODY HODNOCENÍ KONTAMINACE PŮD



Metoda hodnocení ekologických rizik EcoRa

Ecological Risk Assessment – komplexní posouzení – půdy jen malá část
na ekosystém působí stresor – souhrn vlivu (nejen toxická látka)

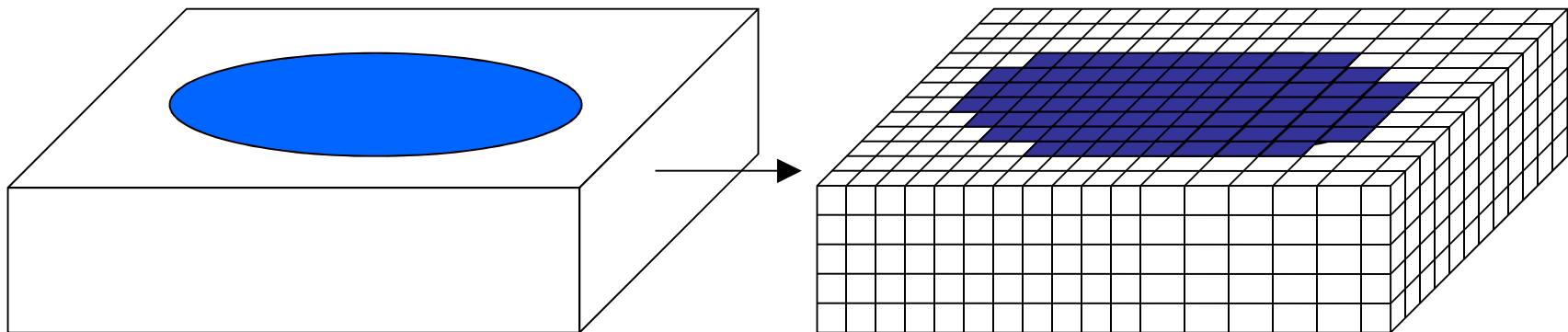


Půda je část životního prostředí, který vzhledem k jeho schopnosti dlouhodobé kumulace chemických látek patří mezi nejvýznamnější pro aplikaci přístupu hodnocení ekologických rizik EcoRA.



Modelování pohybu vody a transportu (rozpuštěných) látek

Interpretace reality v modelu
diskretizace, zjednodušení



Bioscreen

Model pro odhad procesů přírodní atenuace

BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System
 Air Force Center for Environmental Excellence
 Version 1.3

Hill AFB
 UST Site 870
 Run Name

Data Input Instructions:
 1. Enter value directly, ... or
 2. Calculate by filling in grey cells below. (To restore formulas, hit button below).
 Variable* → Data used directly in model.
 20 → Value calculated by model. (Don't enter any data).

1. HYDROGEOLOGY

Seepage Velocity* Vs 1609.1 (ft/yr)
 or
 Hydraulic Conductivity K 8.1E-03 (cm/sec)
 Hydraulic Gradient i 0.048 (ft/ft)
 Porosity n 0.25 (-)

2. DISPERSION

Longitudinal Dispersivity* alpha x 28.5 (ft)
 Transverse Dispersivity* alpha y 2.9 (ft)
 Vertical Dispersivity* alpha z 0.0 (ft)
 or
 Estimated Plume Length Lp 1450 (ft)

3. ADSORPTION

Retardation Factor* R 1.2 (-)
 or
 Soil Bulk Density rho 1.7 (kg/l)
 Partition Coefficient Koc 38 (L/kg)
 Fraction Organic Carbon foc 8.00E-04 (-)

4. BIODEGRADATION

1st Order Decay Coeff* lambda 6.9E+0 (per yr)
 or
 Solute Half-Life t-half 0.10 (year)
or Instantaneous Reaction Model

Delta Oxygen* DO 5.78 (mg/L)
 Delta Nitrate* NO3 17 (mg/L)
 Observed Ferrous Iron* Fe2+ 11.3 (mg/L)
 Delta Sulfate* SO4 100 (mg/L)
 Observed Methane* CH4 0.414 (mg/L)

5. GENERAL

Modeled Area Length* 1450 (ft)
 Modeled Area Width* 320 (ft)
 Simulation Time* 5 (yr)

6. SOURCE DATA

Source Thickness in Sat. Zone* 100 (ft)

Source Zones:

Width* (ft)	Conc. (mg/L)*
50	0.07
25	2.8
100	0
25	2.8
50	0.07

Source Decay (see Help):
 Source Half-life* Infinite (yr)
 Soluble Mass Infinite (Kg)
 In NAPL, Soil Infinite (Kg)

7. FIELD DATA FOR COMPARISON

Concentration (mg/L)	0	8.0	1.0	0.02	0.005						
Dist. from Source (ft)	0	145	290	435	580	725	870	1015	1160	1305	1450

8. CHOOSE TYPE OF OUTPUT TO SEE:

RUN CENTERLINE **RUN ARRAY**

View Output **View Output**

Help Recalculate This Sheet

Paste Example Dataset

Restore Formulas for Vs, Dispersivities, R, lambda, other

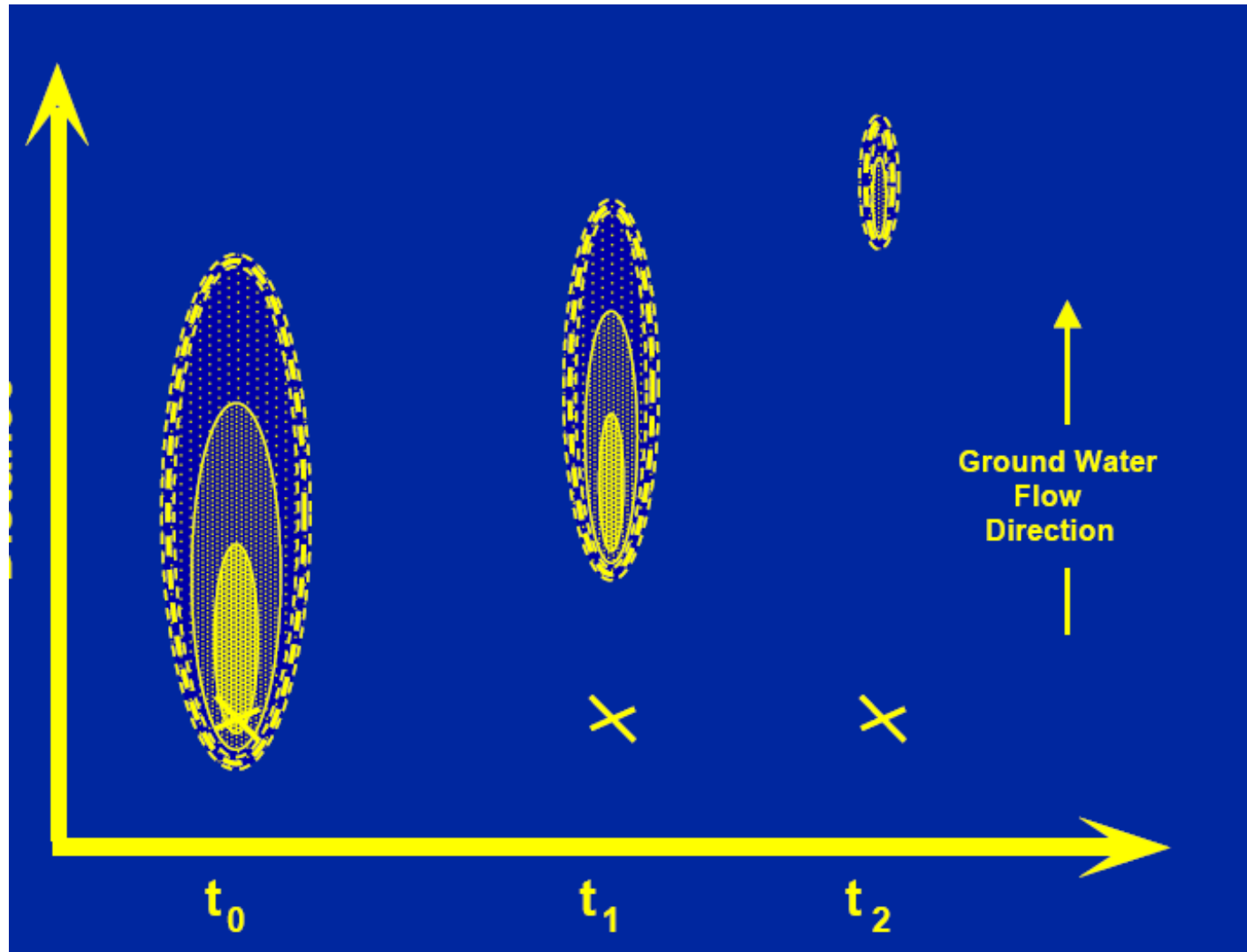
Vertical Plane Source: Look at Plume Cross-Section and Input Concentrations & Widths for Zones 1, 2, and 3

View of Plume Looking Down

Observed Centerline Concentrations at Monitoring Wells
 If No Data Leave Blank or Enter "0"

Bioscreen - aplikace

vzdálenost



čas

tvorba modelu

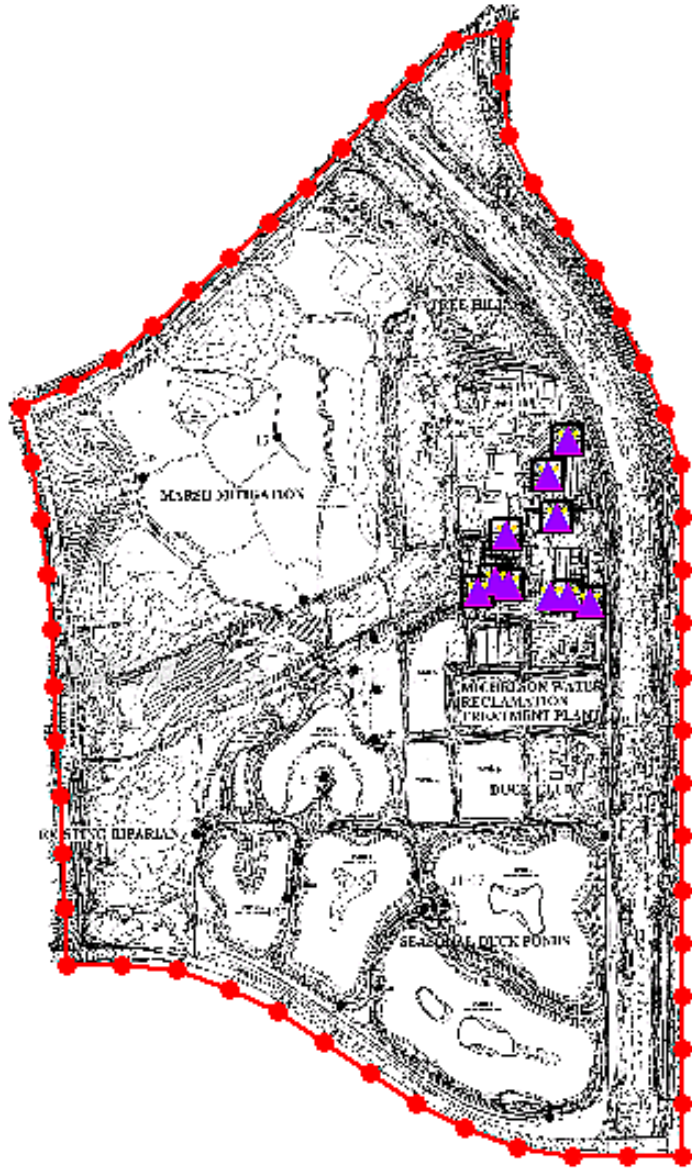
před matematickým řešením je **NEZBYTNÉ**
sestavit konceptuální model

- stanovení hranice a komunikace s okolím na ní
- hydrologická bilance – dlouhodobá pozorování, cílený průzkum - hydrometrování, odměry hladin, data z literatury
- analýza hydraulických charakteristik na základě hydrogeol. průzkumu
- stratigrafie z vrtných prací – stanovení vrstevnatosti modelu dle hydrogeologické situace

vstupy modelů hpv

- geometrie oblasti – tvar, rozměry, mocnost vrstev
- hydraulické charakteristiky oblasti – hydraulická vodivost, transmisivita, storativita, **dispersivita, retardace, absorpce**
- okrajové podmínky – kontakt s okolím – hladiny, přítoky, infiltrace/ výpar, odběry/vsaky, **koncentrace látek**
- počáteční podmínky – obvykle rozdělení hladin vody v ploše (prostoru)

Návrh konceptuálního modelu



- import mapy lokality
- definování hranic a okrajových podmínek
- definování vstupů a výstupů

Často používané modely

Konečné diference

MODFLOW (1988) – USGeological Survey - 3-D aquifers (Fortran, freeware) - **FDM**

MODPATH – nadstavba pro trajektorie proudění vody

MT3D, RT3D (1990, 1998) - 3-D transportní nadstavba na MODFLOW (MT3D řeší advekčně disperzní rovnici, RT3D reakční modul)

Konečné prvky

FEMWATER, FEFLOW -**FEM**

Komerční pre- a post-procesory:

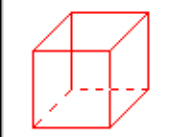
GMS, Groundwater Vistas, Visual Modflow ...

MODFLOW - rysy

- MODFLOW je jeden z nejuniverzálnějších a široce akceptovaných modelů v proudění podzemní vody
- je vhodný pro heterogenní regiony
- umožňuje vertikální přetoky mezi vrstvami
- umožňuje geometricky proměnlivé sítě ke zrychlení výpočtu
- byl aplikován na tisících úloh v celém světě

GMS 2.1

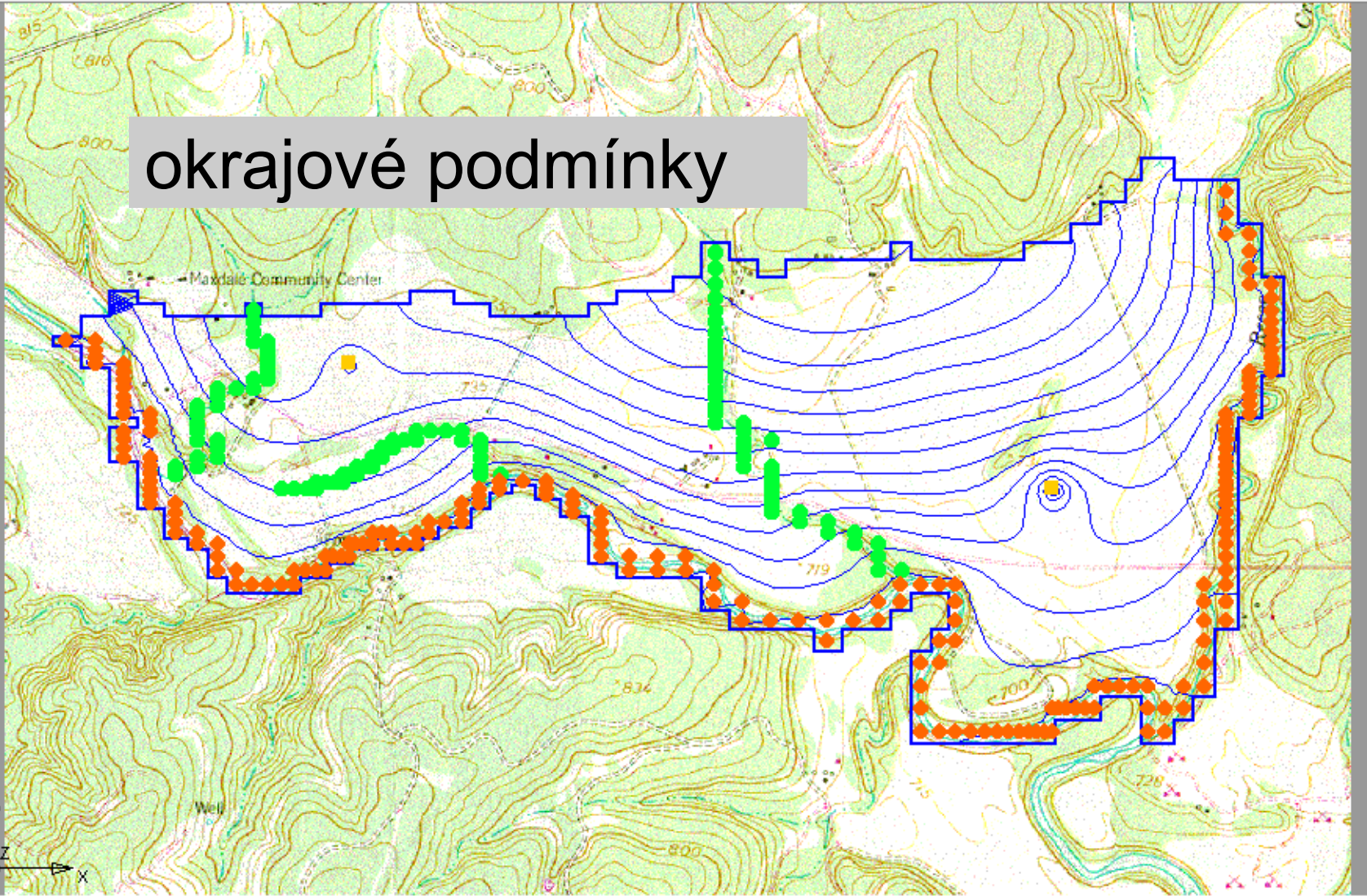
File Edit Display View Feature Objects Drawing Objects Images DXF Window Help



Lay (k): 1

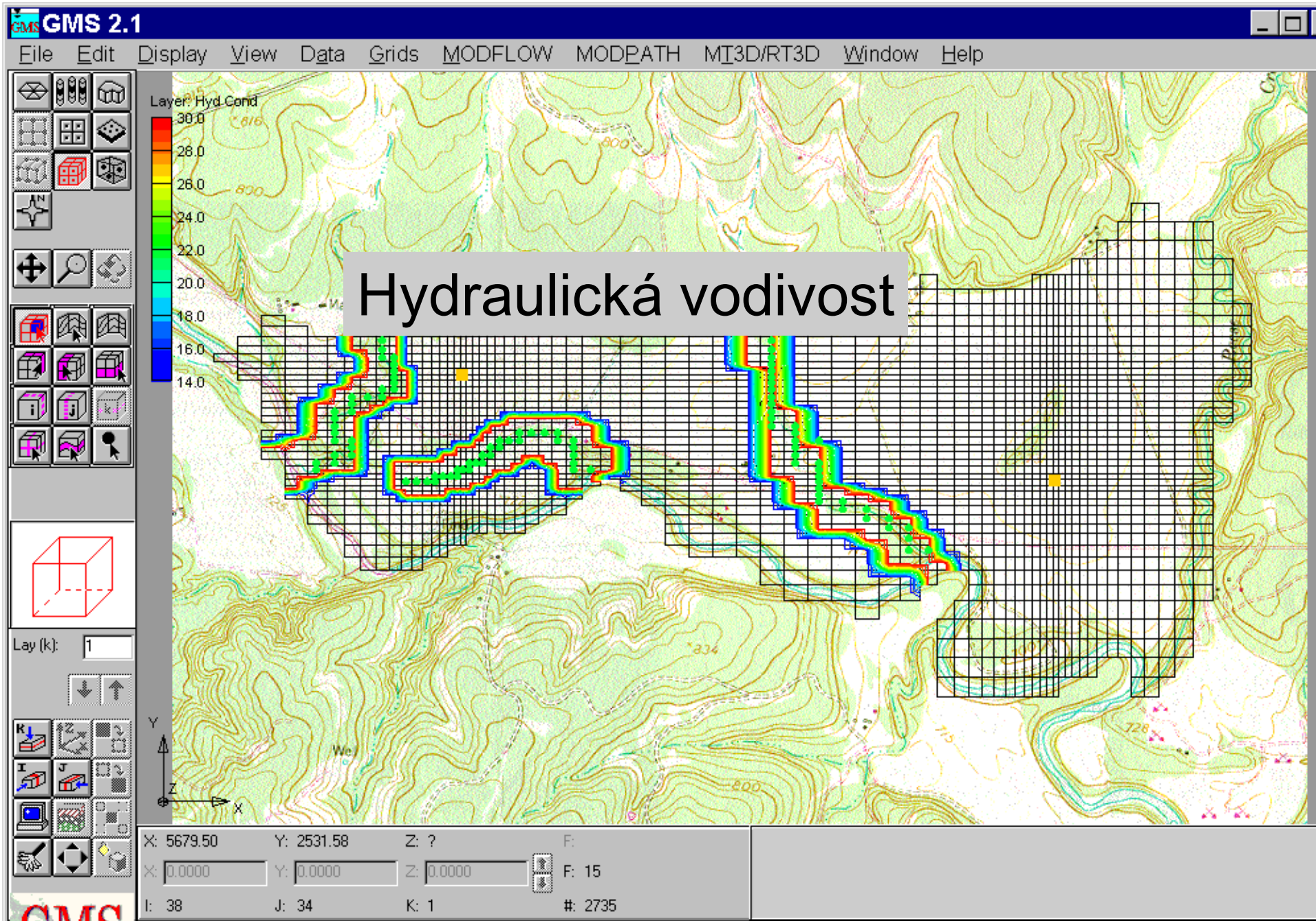


okrajové podmínky

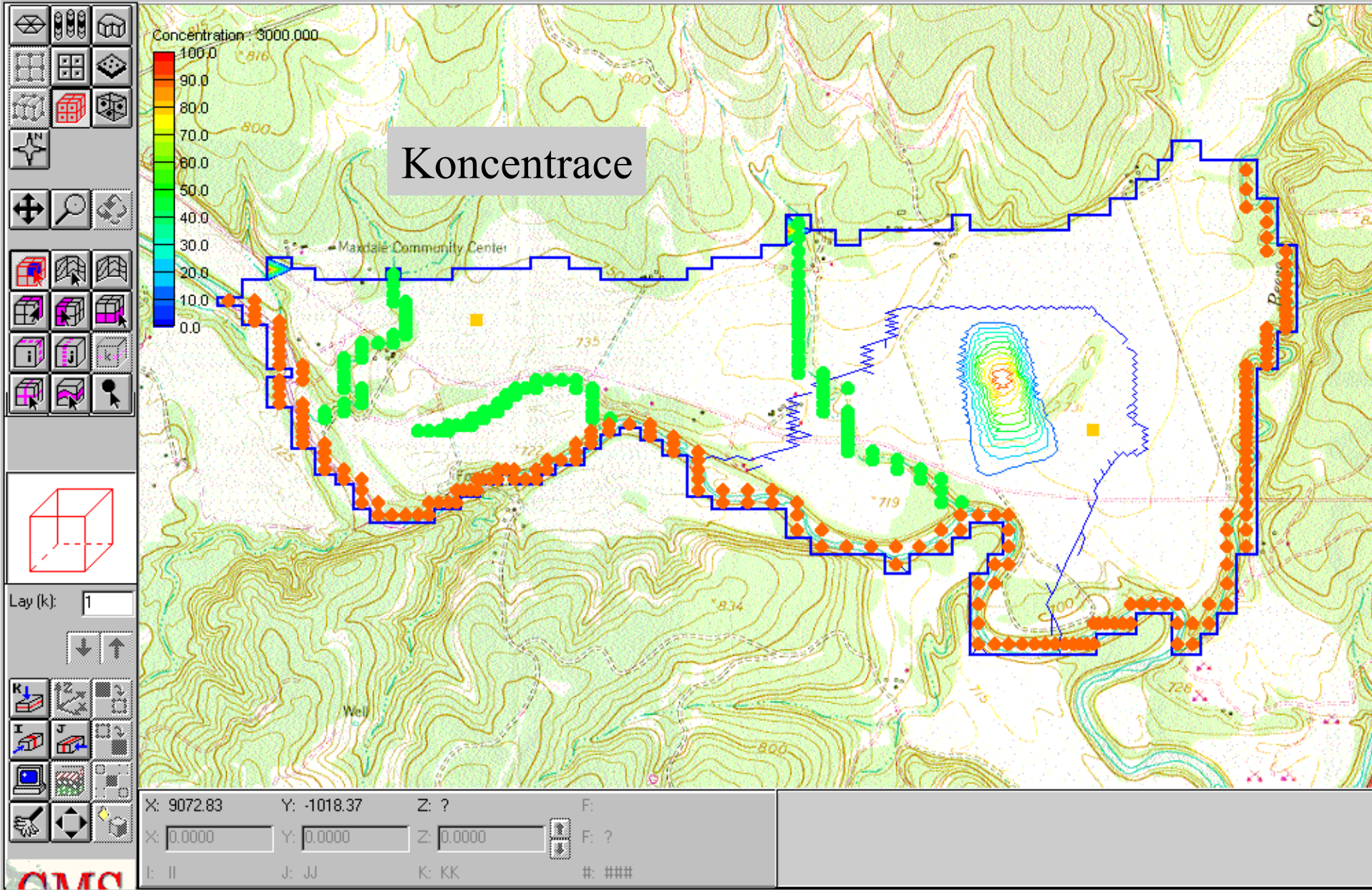


X: 3956.73 Y: 4097.73 Z: ? F:
X: 0.0000 Y: 0.0000 Z: 0.0000 F:
I: II J: JJ K: KK #: ##

Switch to the 2D Scatter Point module. 2D Scatter point groups are sets of 2D data point where scalar data such as elevation, concentration, head or any other scalar quantity may be assigned.

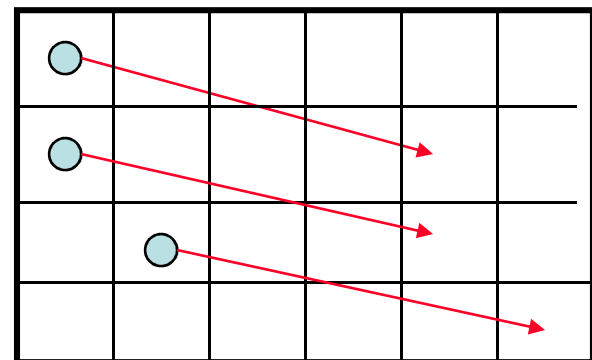


GMS – využití GIS pro zpracování dat.

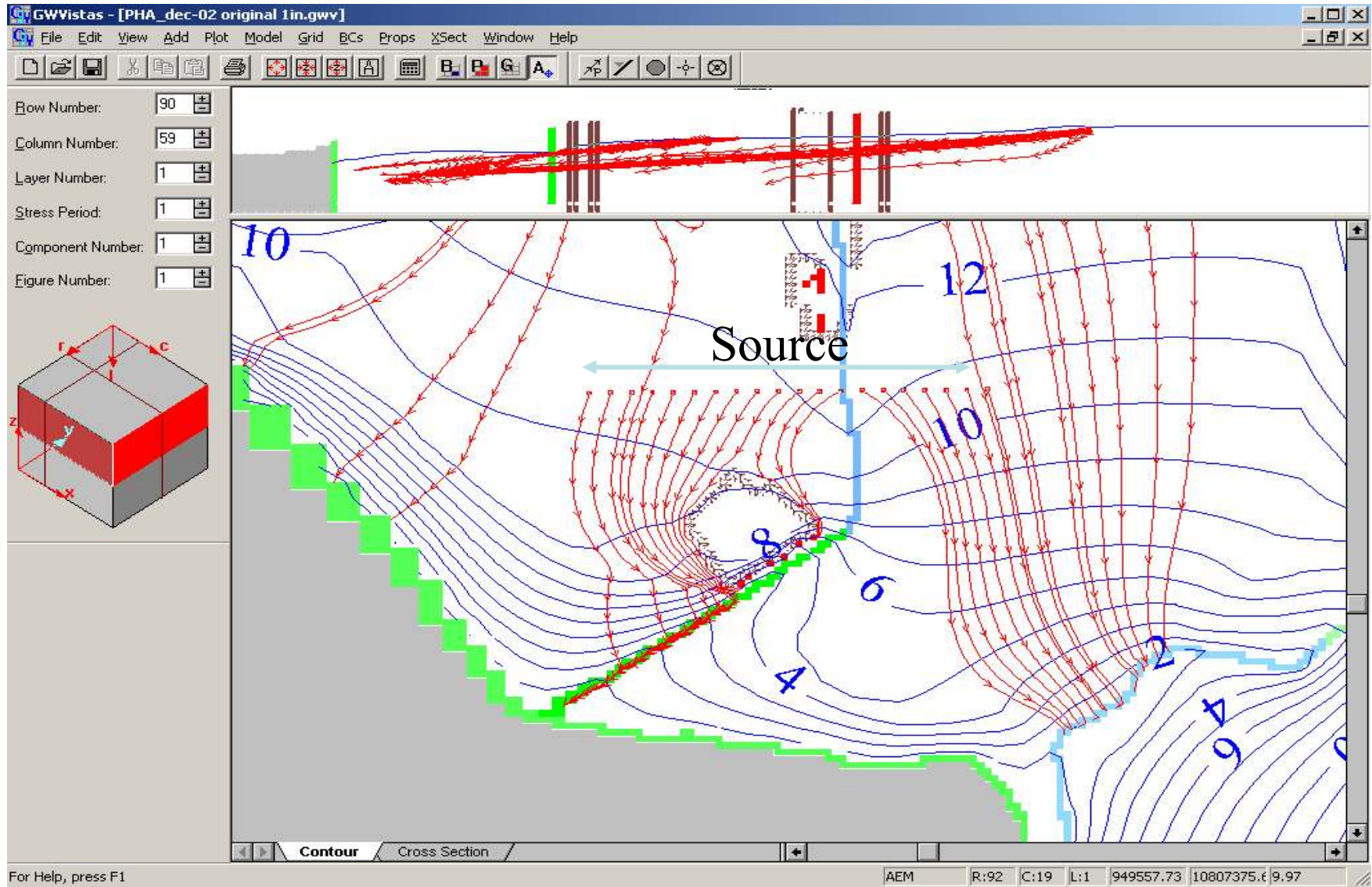


MODPATH

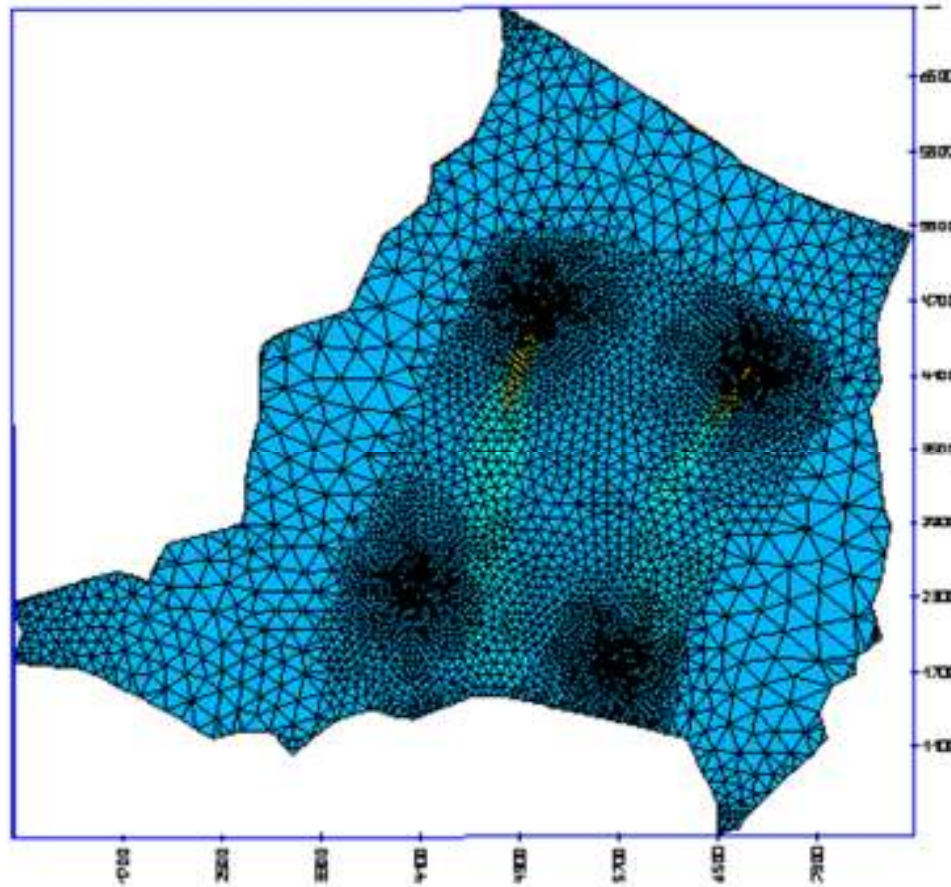
- Nadstavba MODFLOW pro přímé nebo zpětné vykreslování trajektorie částic a doby dotoku na základě vypočítaných rychlostí V_x a V_y .
- částice mohou být umístěny do oblastí s předpokládaným zdrojem kontaminace nebo zpětně sledovat místa ze kterých přitéká voda do čerpané studny a zároveň sledovat časové intervaly a vykreslit izochrony - místa na izolínii, ze kterých částice dorazí do studny za stejný čas



MODPATH

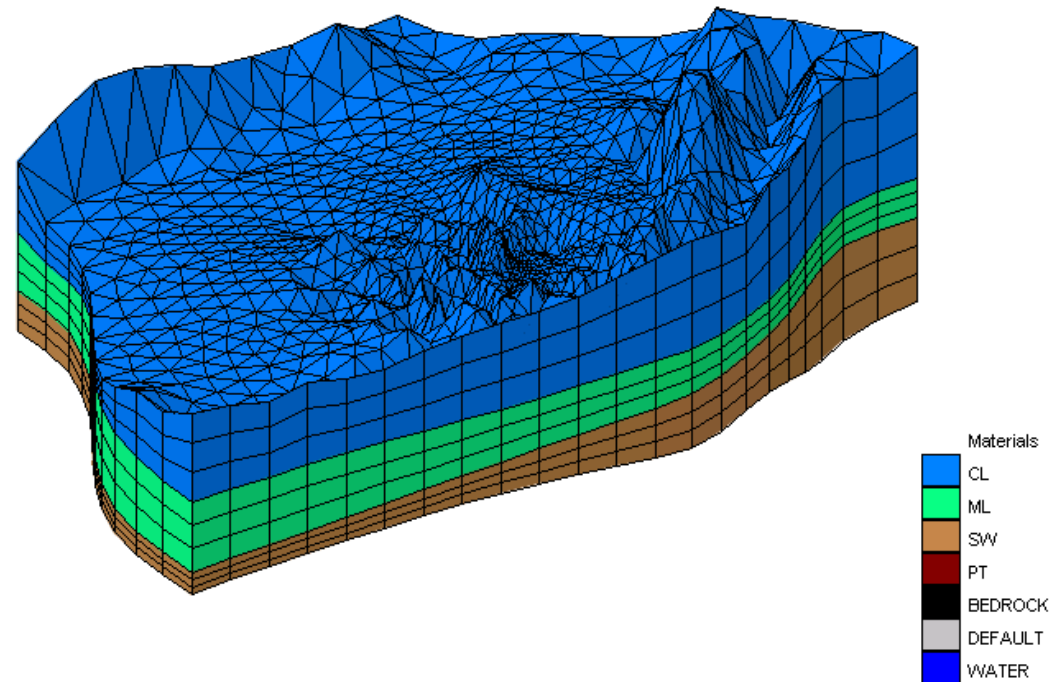


FEFLOW, FEMWATER – konečné prvky

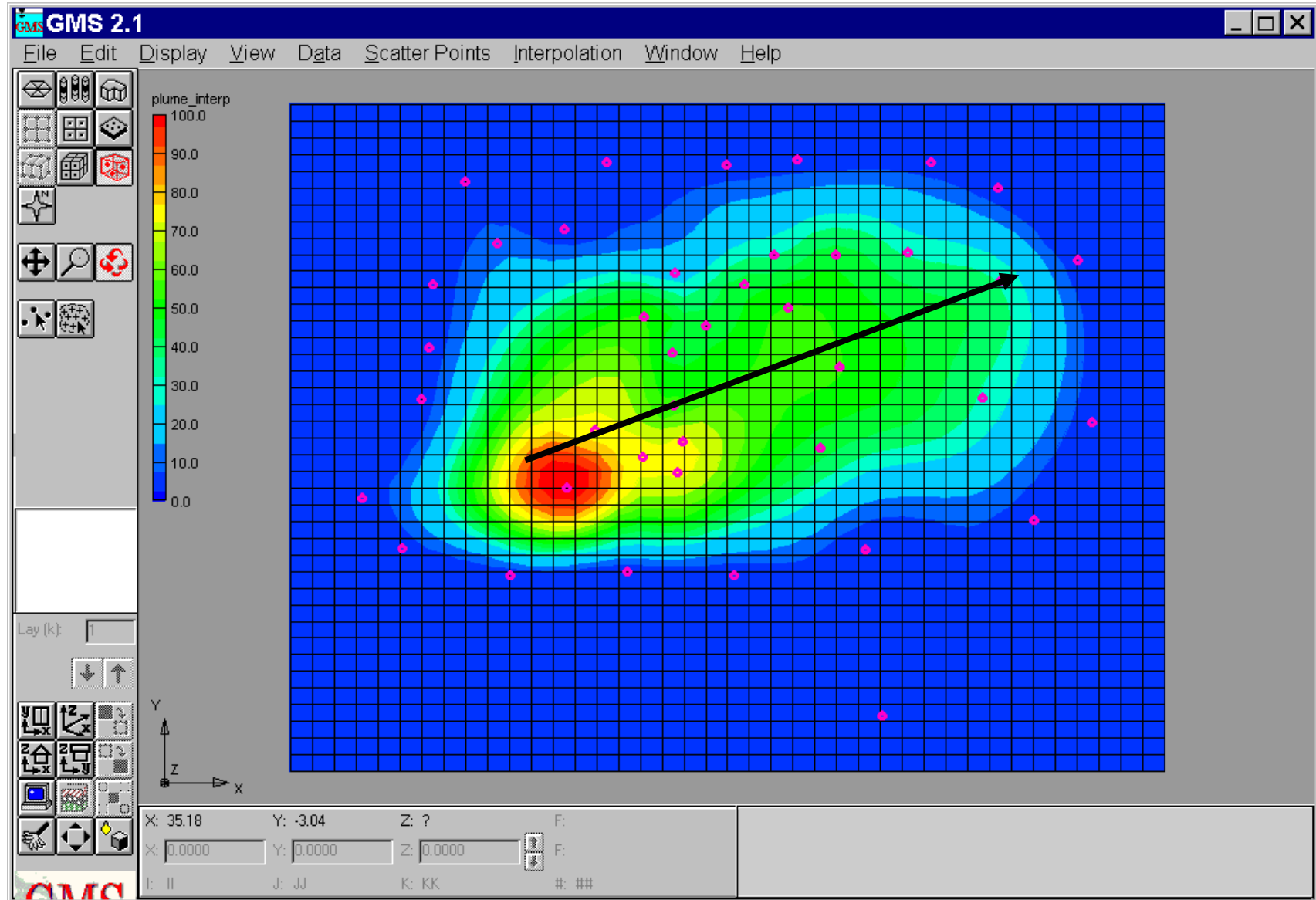


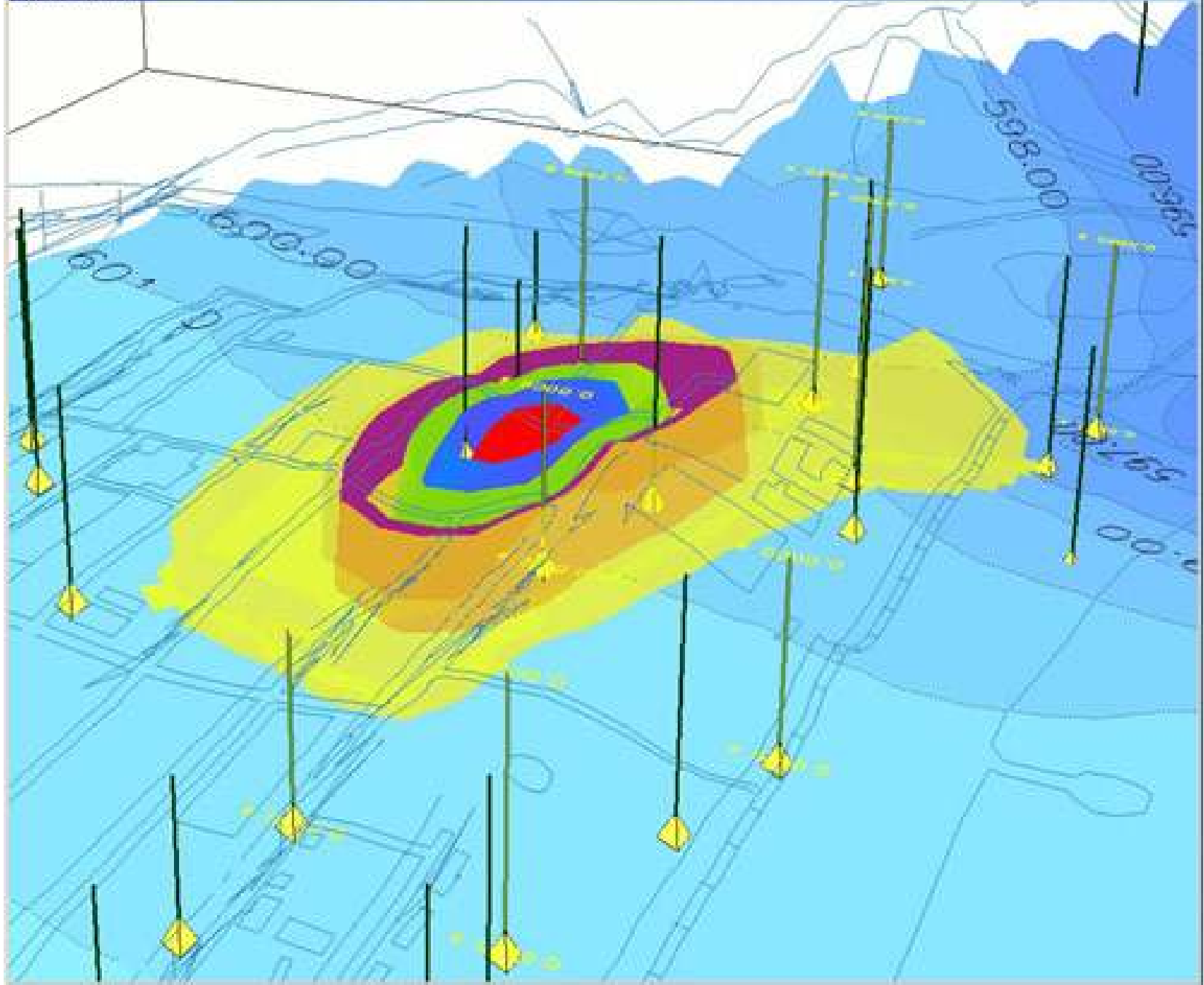
Tvorba 3D sítě - generátory

- definování materiálů
- využití mapy terénu s triangulací
- libovolné zahuštění sítě v oblasti zájmu bez “jalového” zahušťování celého sloupce jako MODFLOW

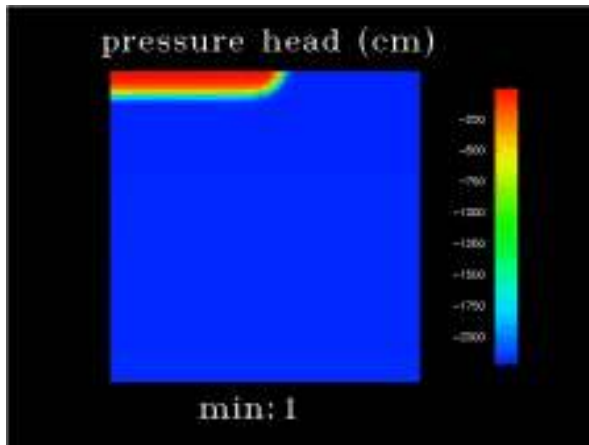


Modelování transportu látek

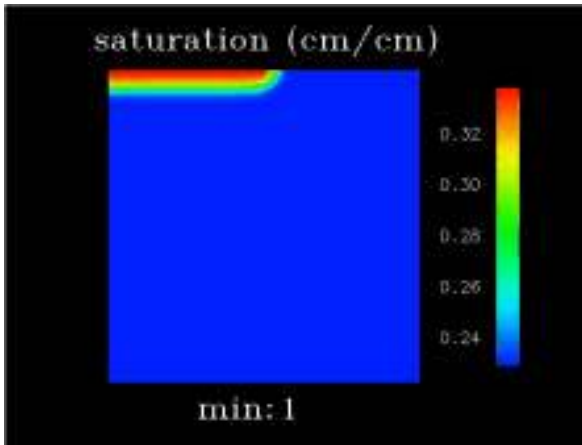




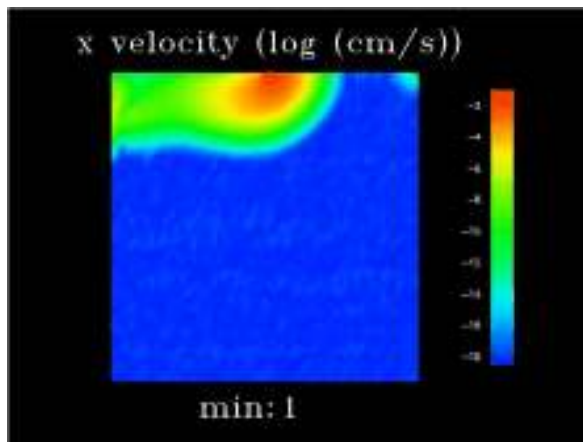
Modelování infiltrace do nenasyceného půdního prostředí



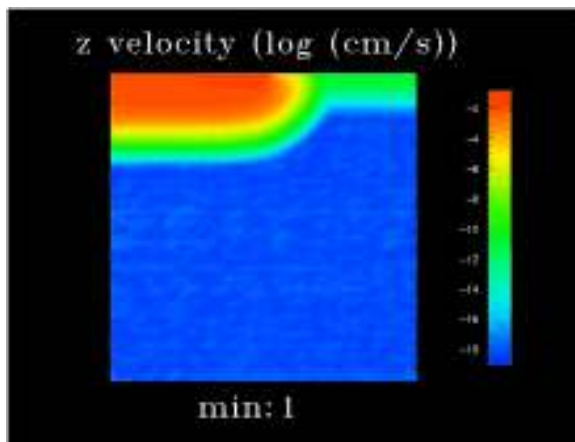
pole tlakových výšek



pole půdní vlhkosti



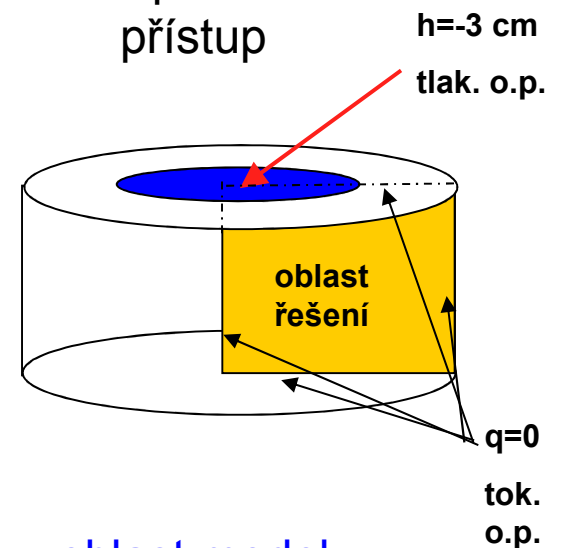
pole horizontální rychlosti proudění



pole vertikální rychlosti proudění

2D infiltrace do homogenního půdního profilu

axysimetrický "quasi3D" přístup



oblast modelu

20x20 cm

3600 elementů

verifikace, kalibrace

Verifikace posouzení, zda modelový nástroj (např. MODFLOW) dává korektní výsledky porovnáním s analytickým řešením

Kalibrace je proces sladění dat s reálného světa s modelovanými výsledky, mnoho běhů programu a upravování parametrů, aby byla dosažena nejlepší shoda

- optimalizace může být “automatická”, tzv. **inverzní modelování**, např. známe rozdělení hladin a hledáme hodnoty hydraulické vodivosti (minimalizace funkcionálu – nadstavby PEST, UCODE)

validace, citlivostní analýza

Validace je proces potvrzení platnosti modelu porovnáním nezávislé sady měřených dat a výsledků modelu pro tuto sadu

Citlivostní analýza je proces měnění parametrů a pozorování změn výsledků modelu

tímto způsobem lze získat informaci, které parametry jsou citlivé a které nikoliv, tj. najít zranitelnost modelu a jeho závislost na určitých vstupech

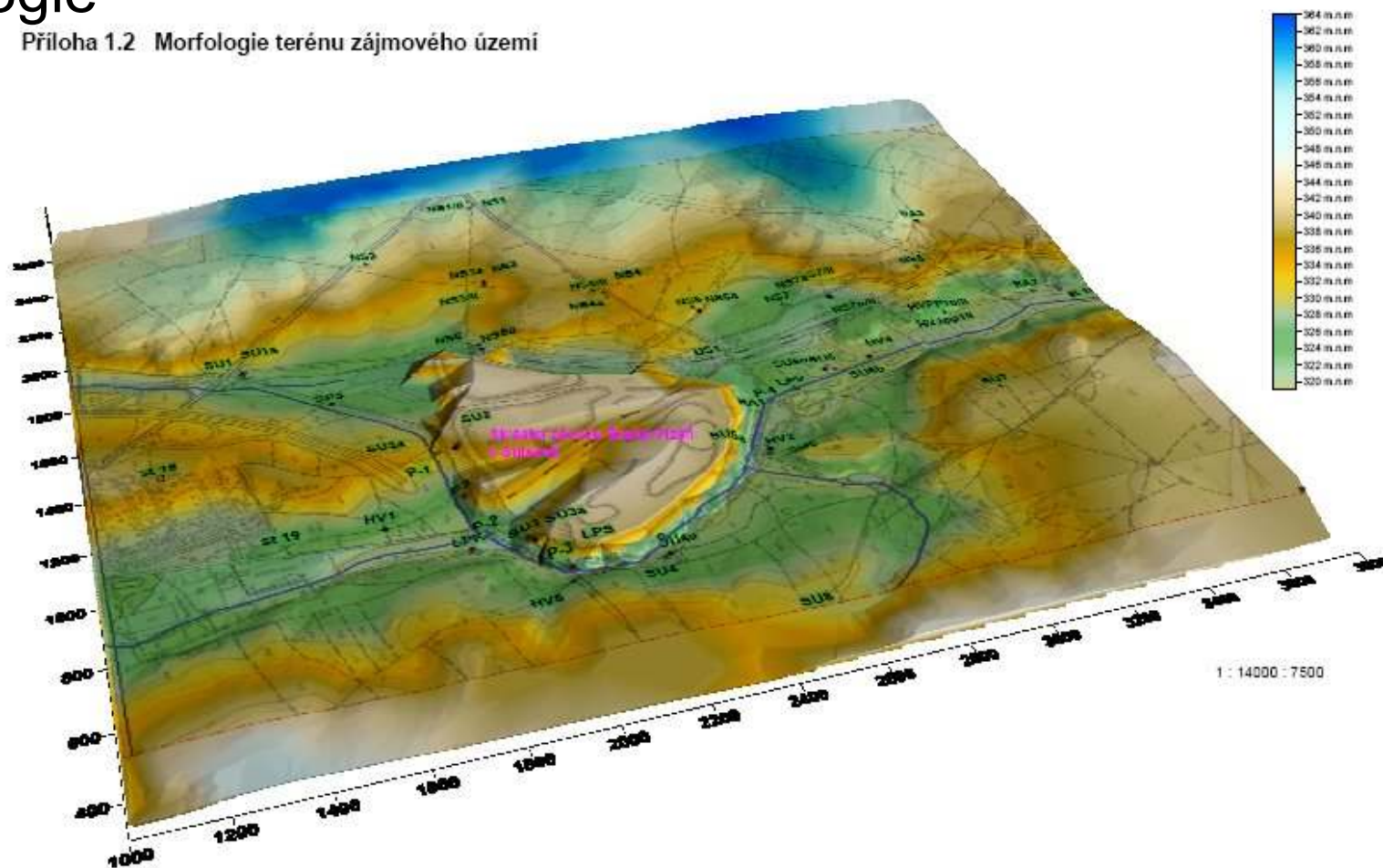
má vliv na přesnost modelu

Modelování šíření kontaminace

u uzavírané skládky průmyslových odpadů
v lokalitě Sulkov – Škoda Plzeň, Progeo s.r.o.

morfologie

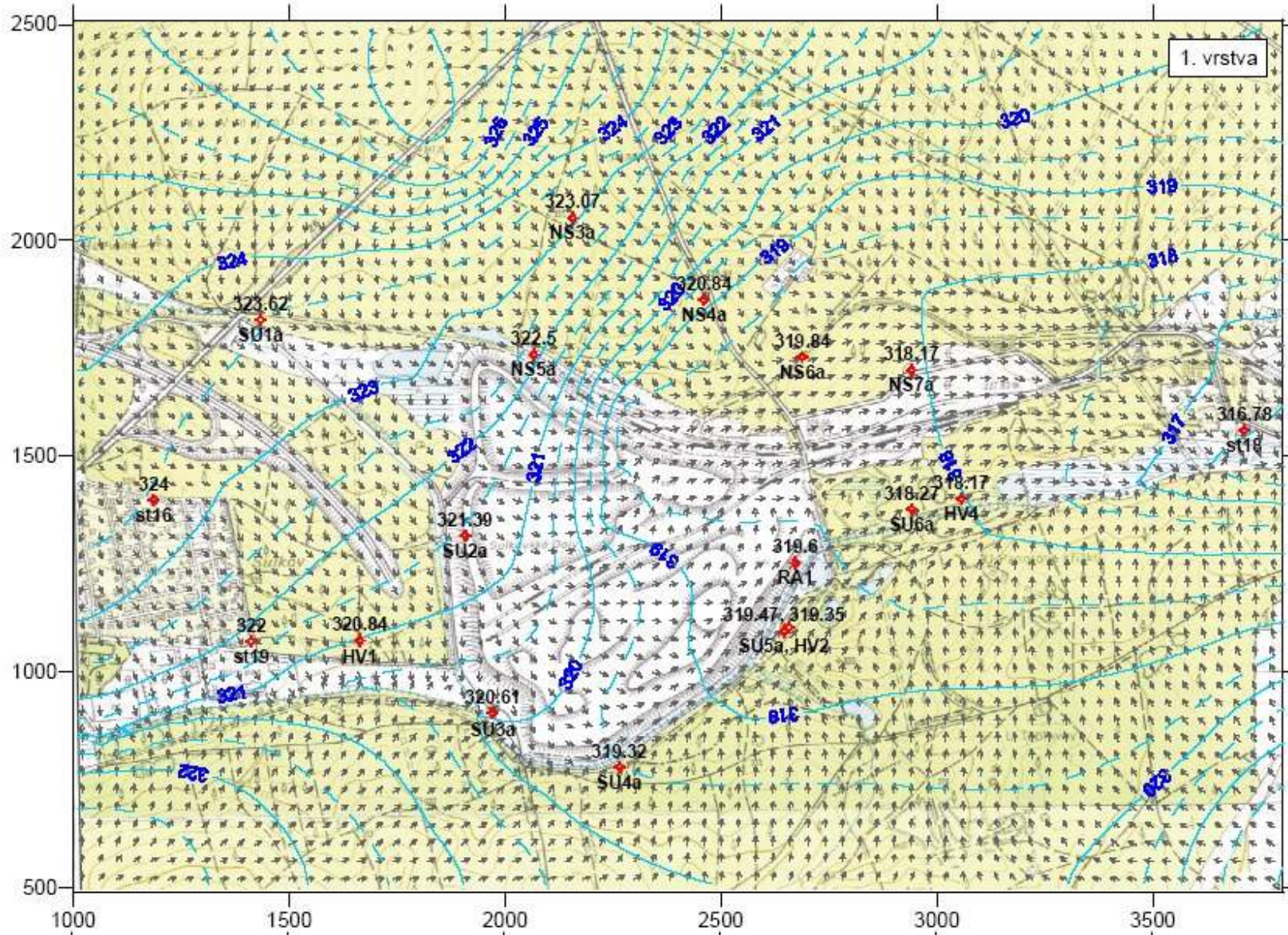
Příloha 1.2 Morfologie terénu zájmového území



hydraulický model proudění

Príloha 4.1 Modelové hladiny podzemní vody

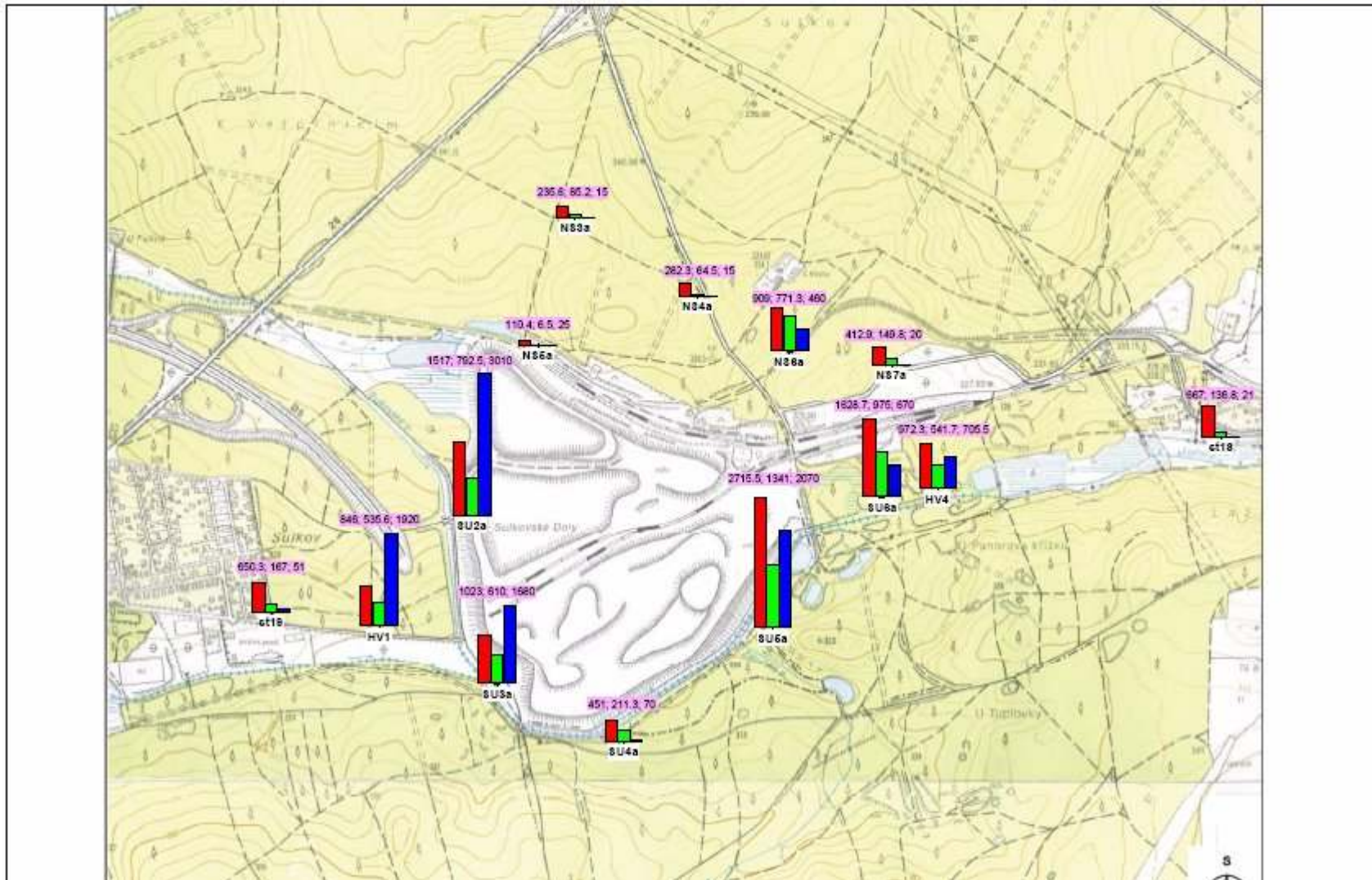
(stav před zatěsněním skládky a vzestupem hladiny podzemní vody vlivem zatápnění dolů)



plošné rozdělení měřených koncentrací (SO₄, Li)

Příloha 3.4 Plošné rozložení koncentrací - stav před překrytím skládky

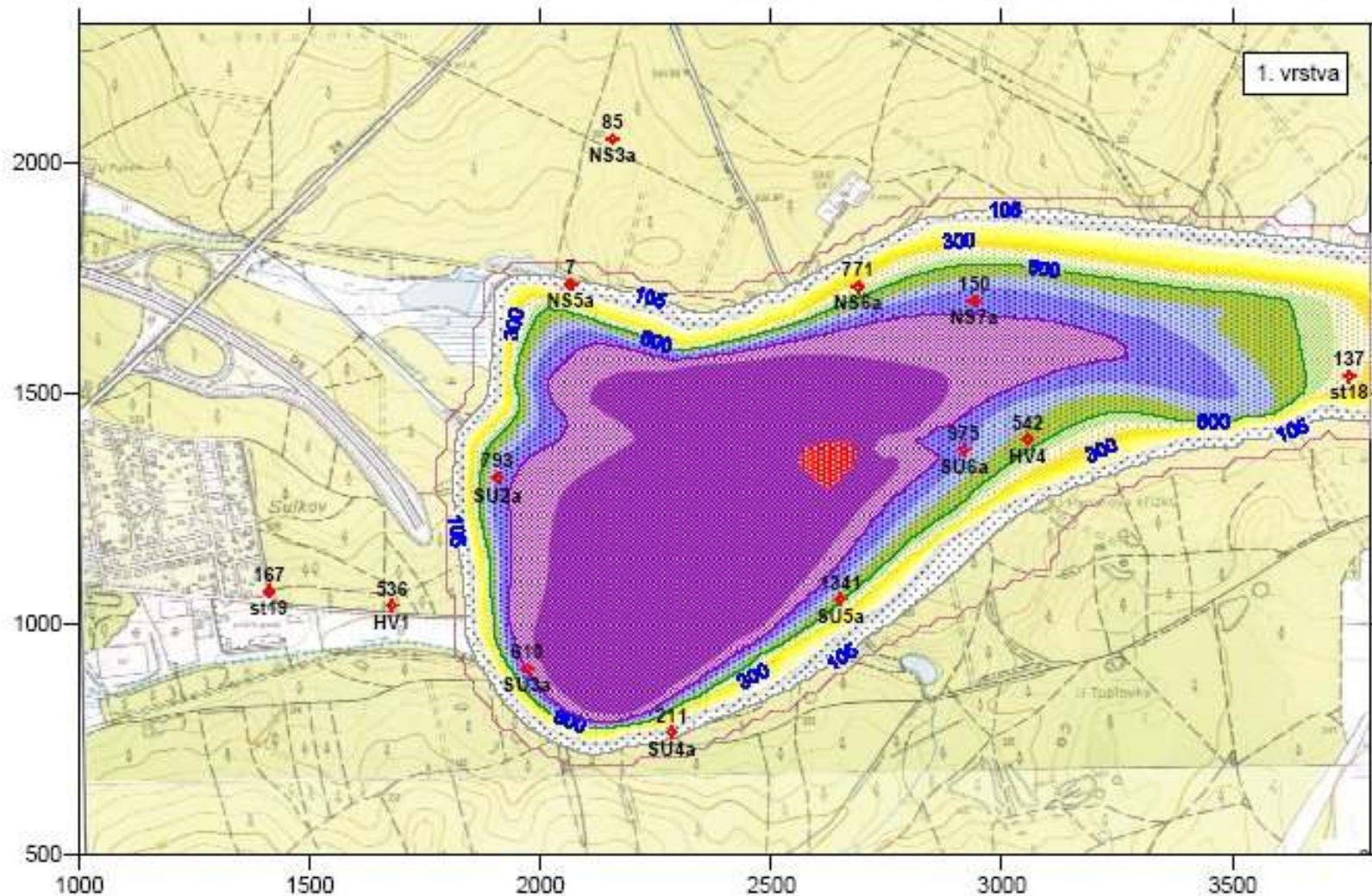
málké vrty - 1. modelová vrstva



šíření síranů ze skládky před jejím zatěsněním modelové řešení kontaminace

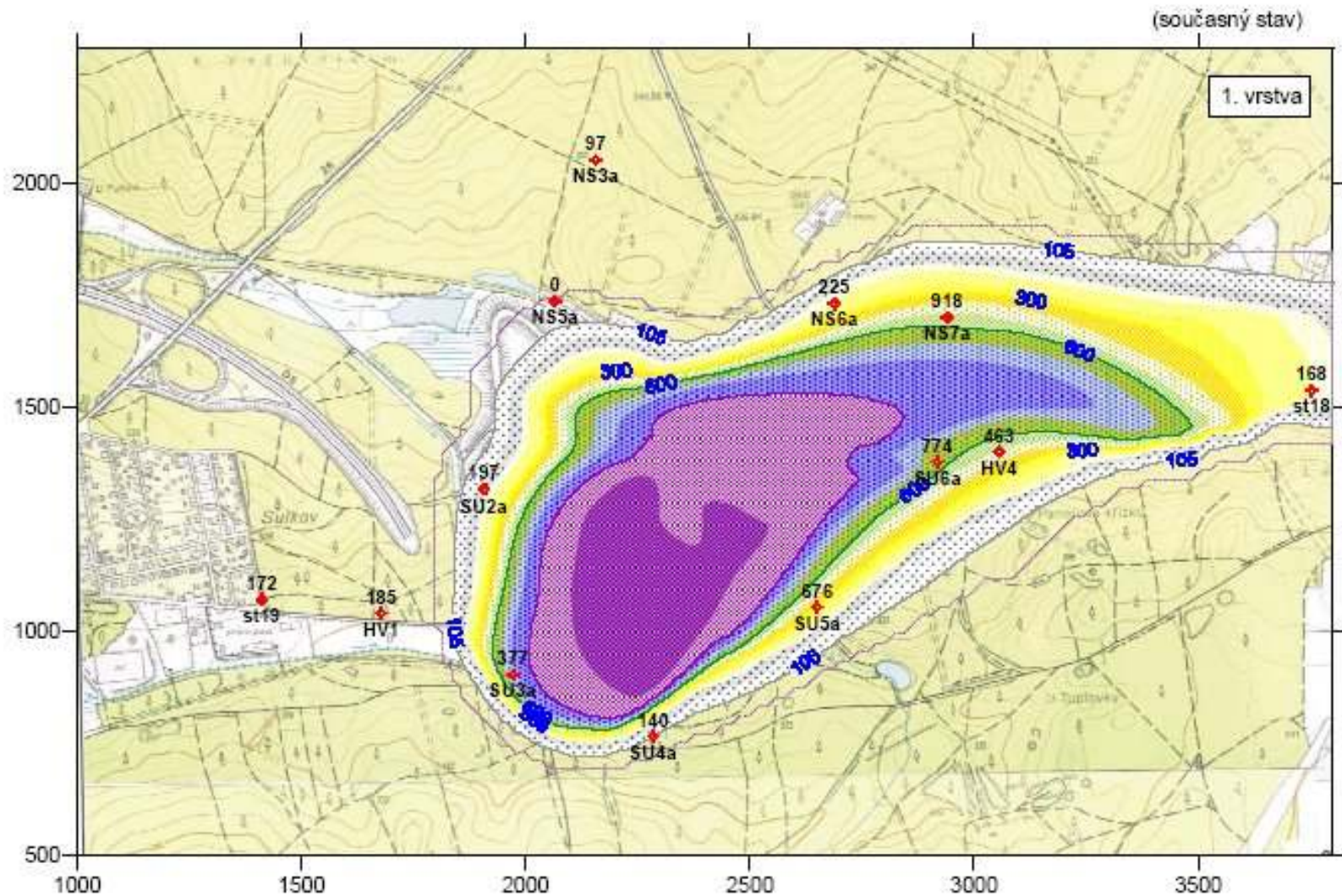
Příloha 5.1 Modelové koncentrace síranů

(stav před zahájením zatěsnění skládky proti průsaku srážek)



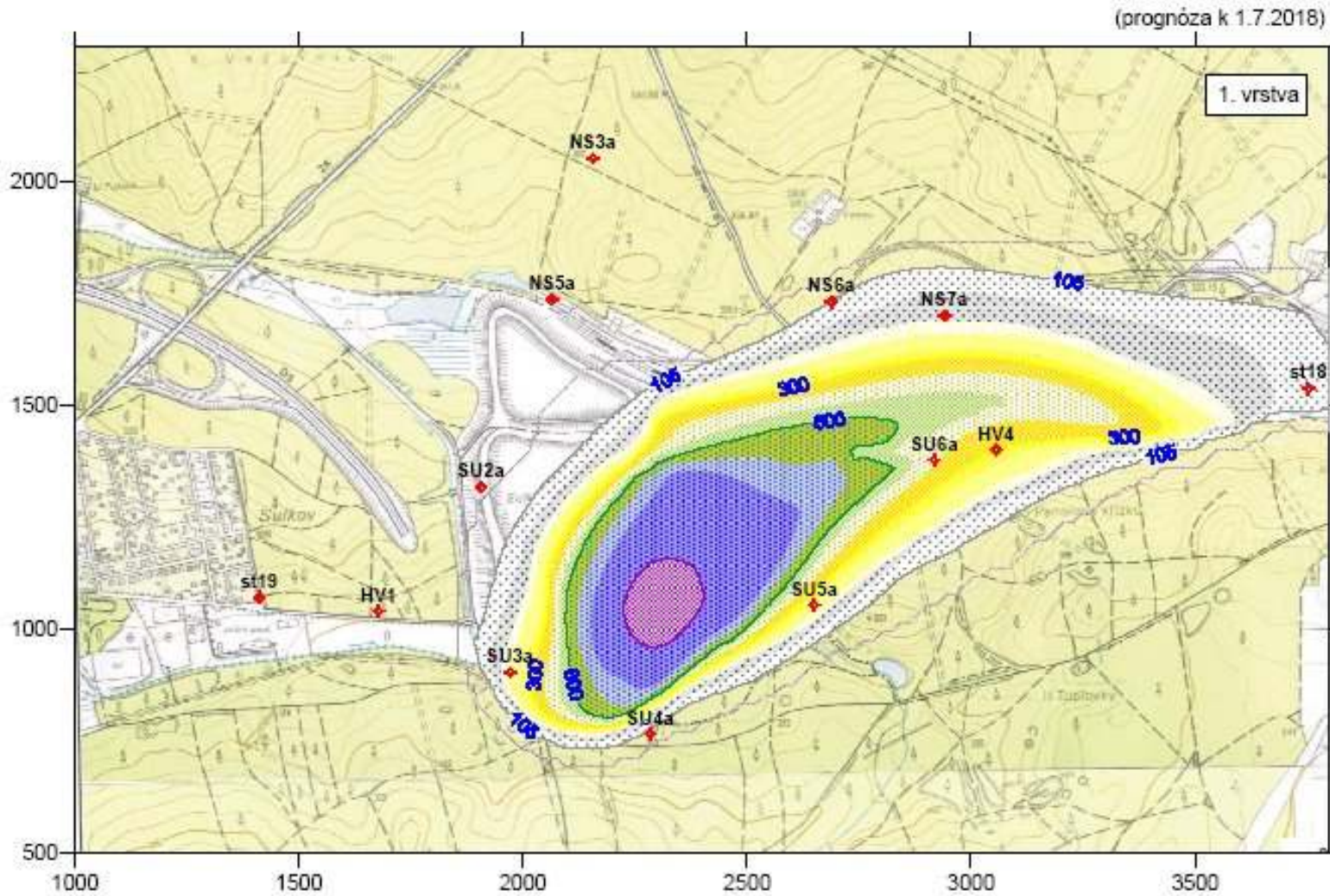
šíření síranů ze skládky – současný stav modelové řešení kontaminace

Příloha 5.2 Modelové koncentrace síranů

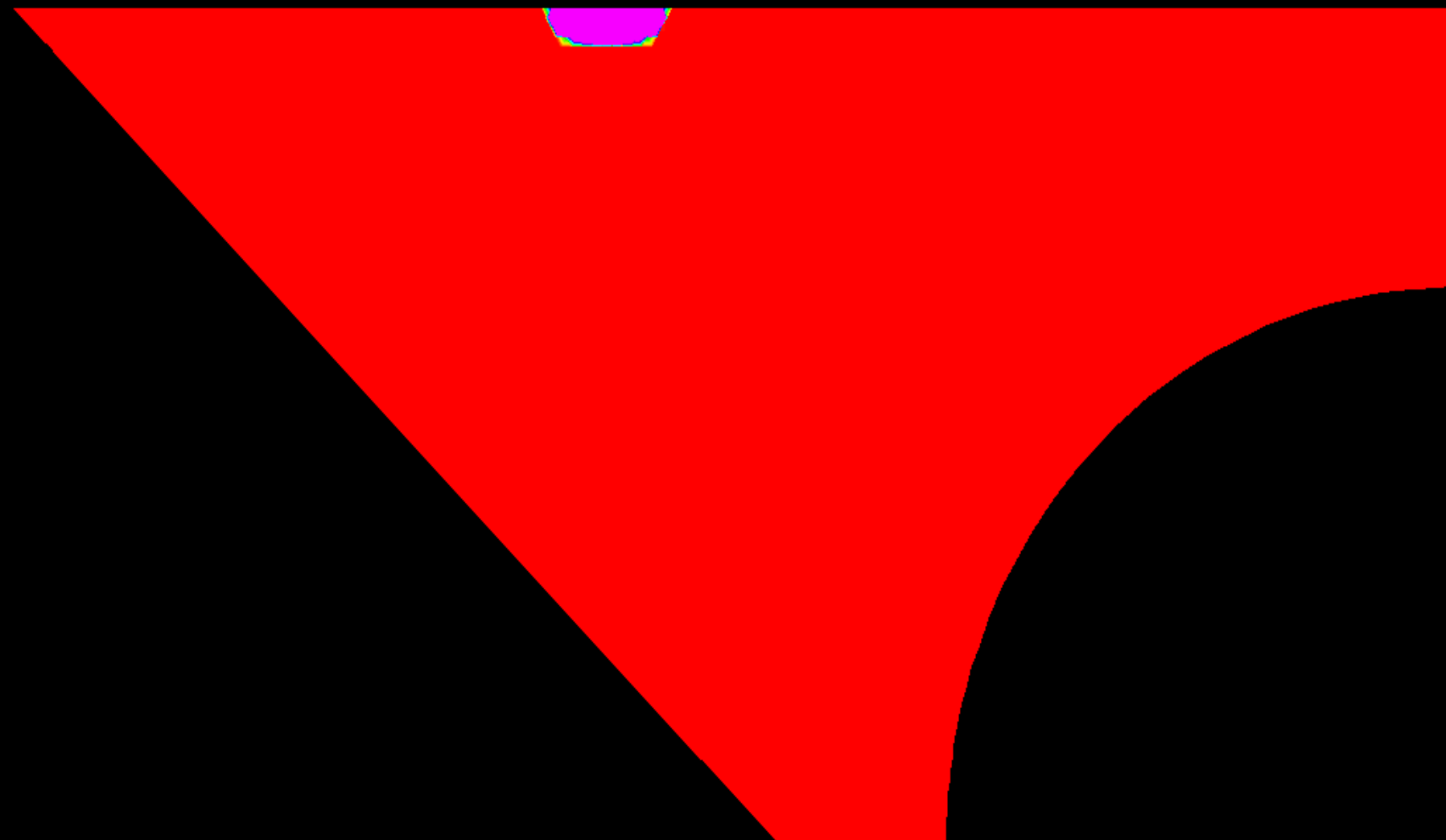


šíření síranů ze skládky – prognóza 2018 modelové řešení kontaminace

Příloha 5.3 Modelové koncentrace síranů



S_2D_Dual.out/s_c.out, Time: .210

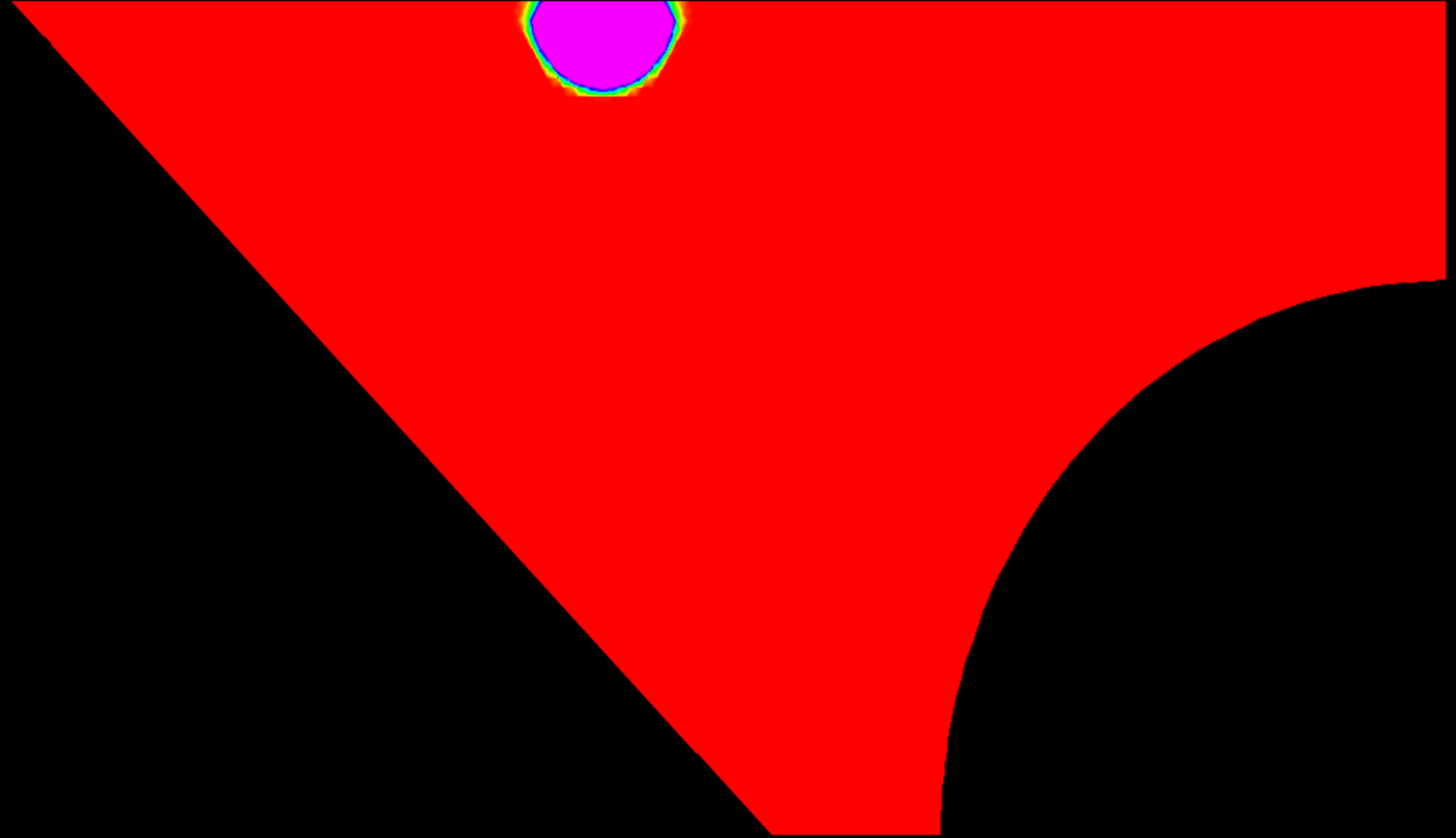


.000

.500E-01



S_2D_Dual.out\is_c.out, Time: 2.71

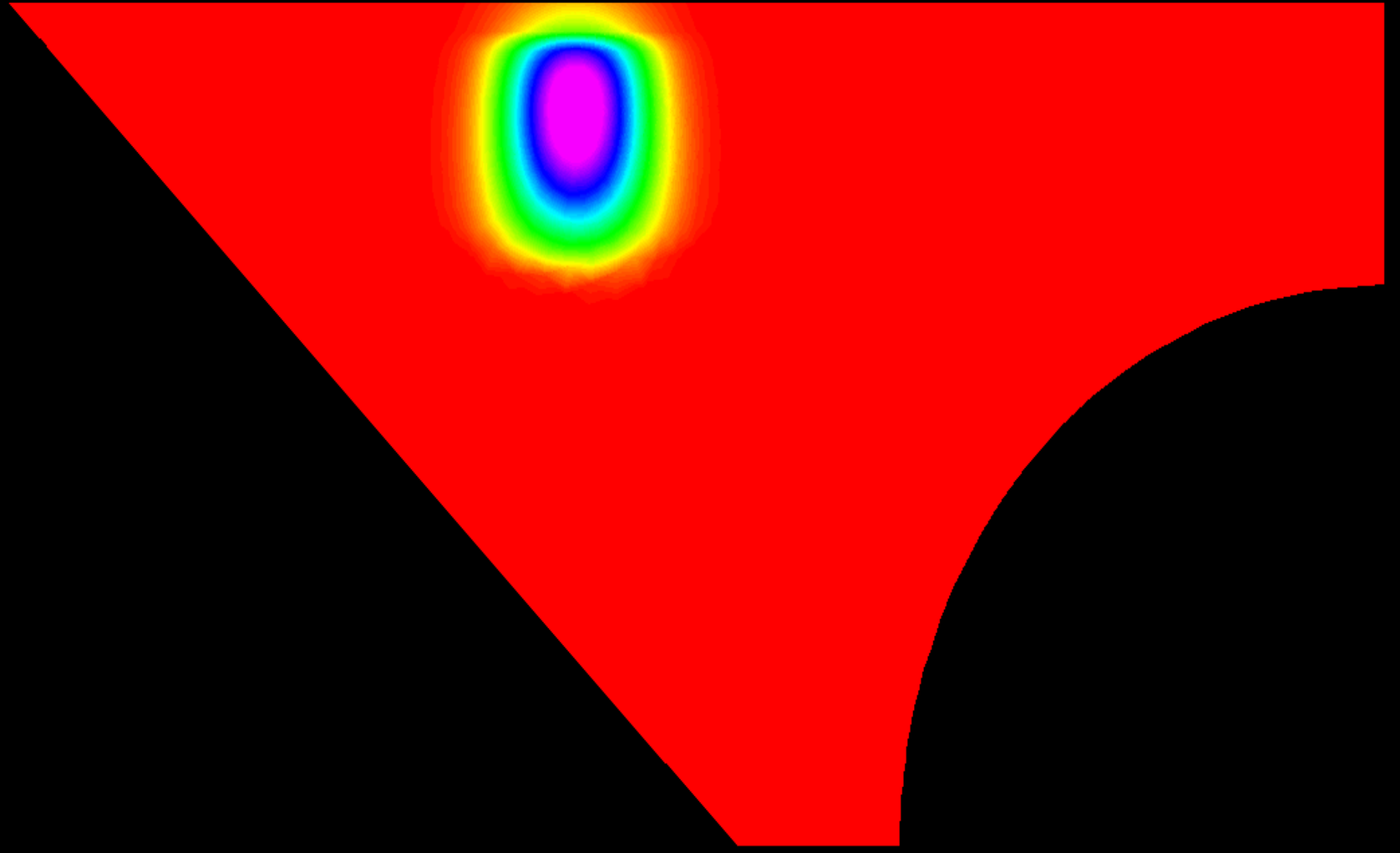


.000

.500E-01



S_2D_Dual.out/s_c.out, Time: 22.6

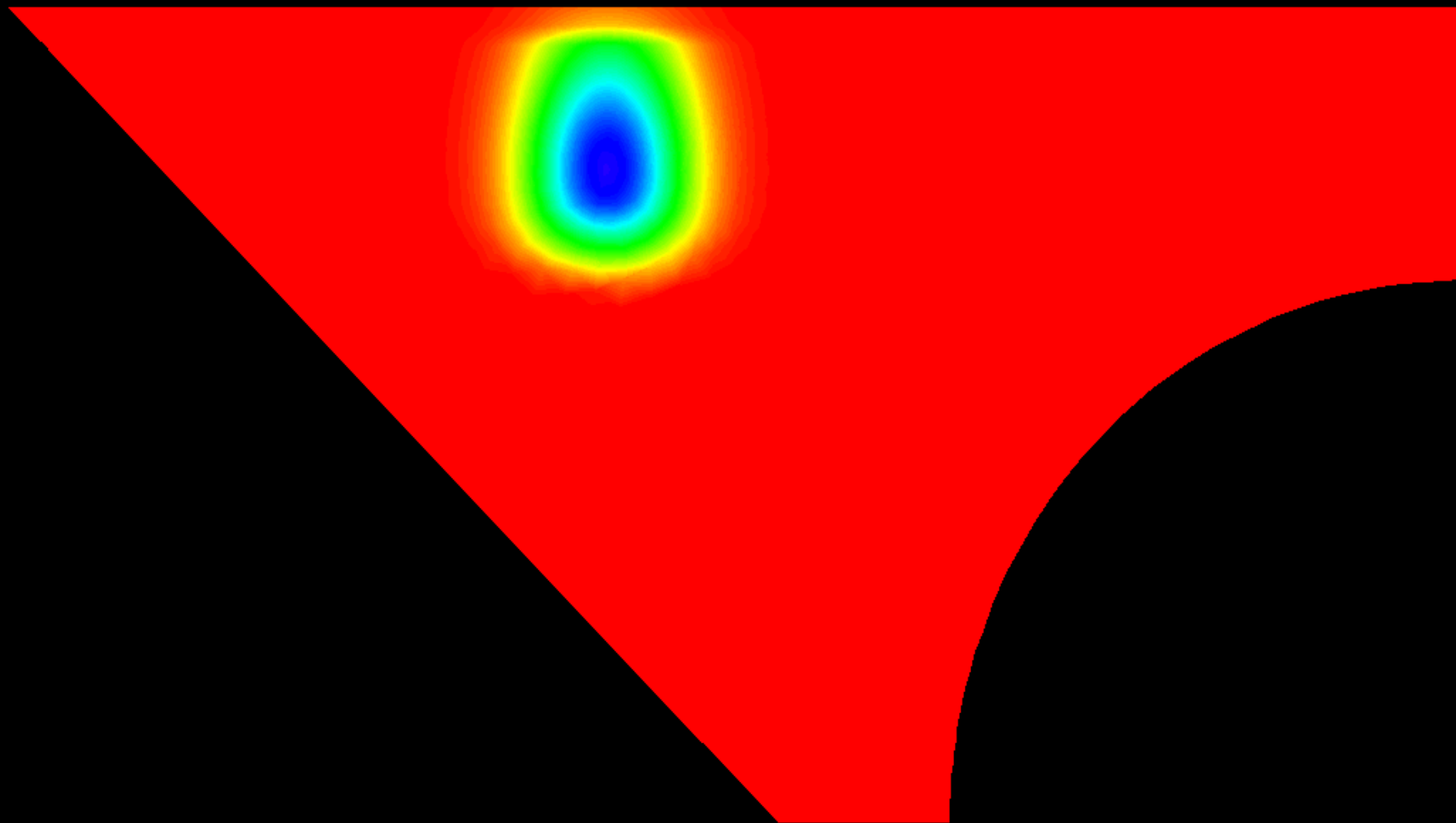


.000

.500E-01



S_2D_Dual.out/s_c.out, Time: 25.1

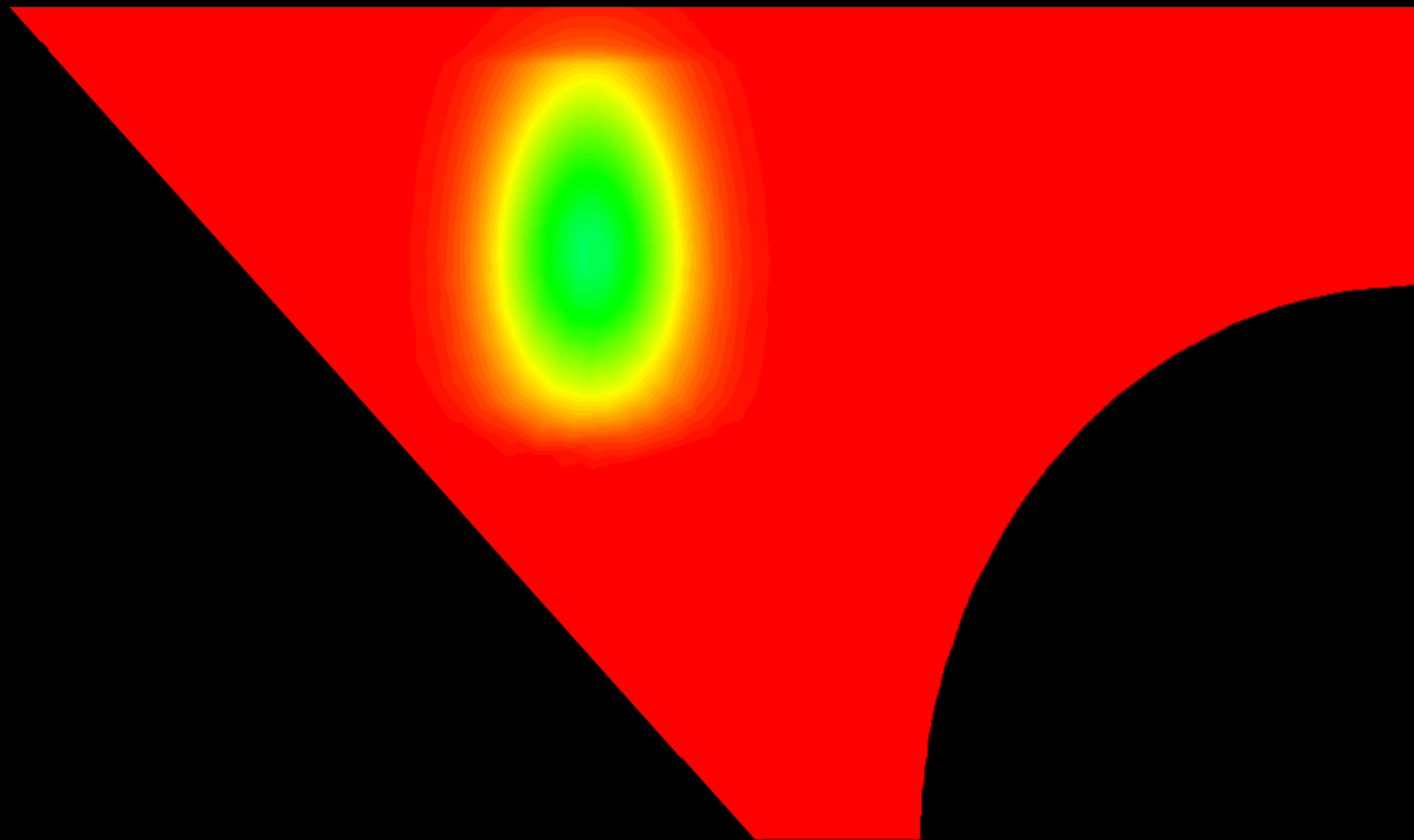


.000

.500E-01



S_2D_Dual.out's_c.out, Time: 34.5

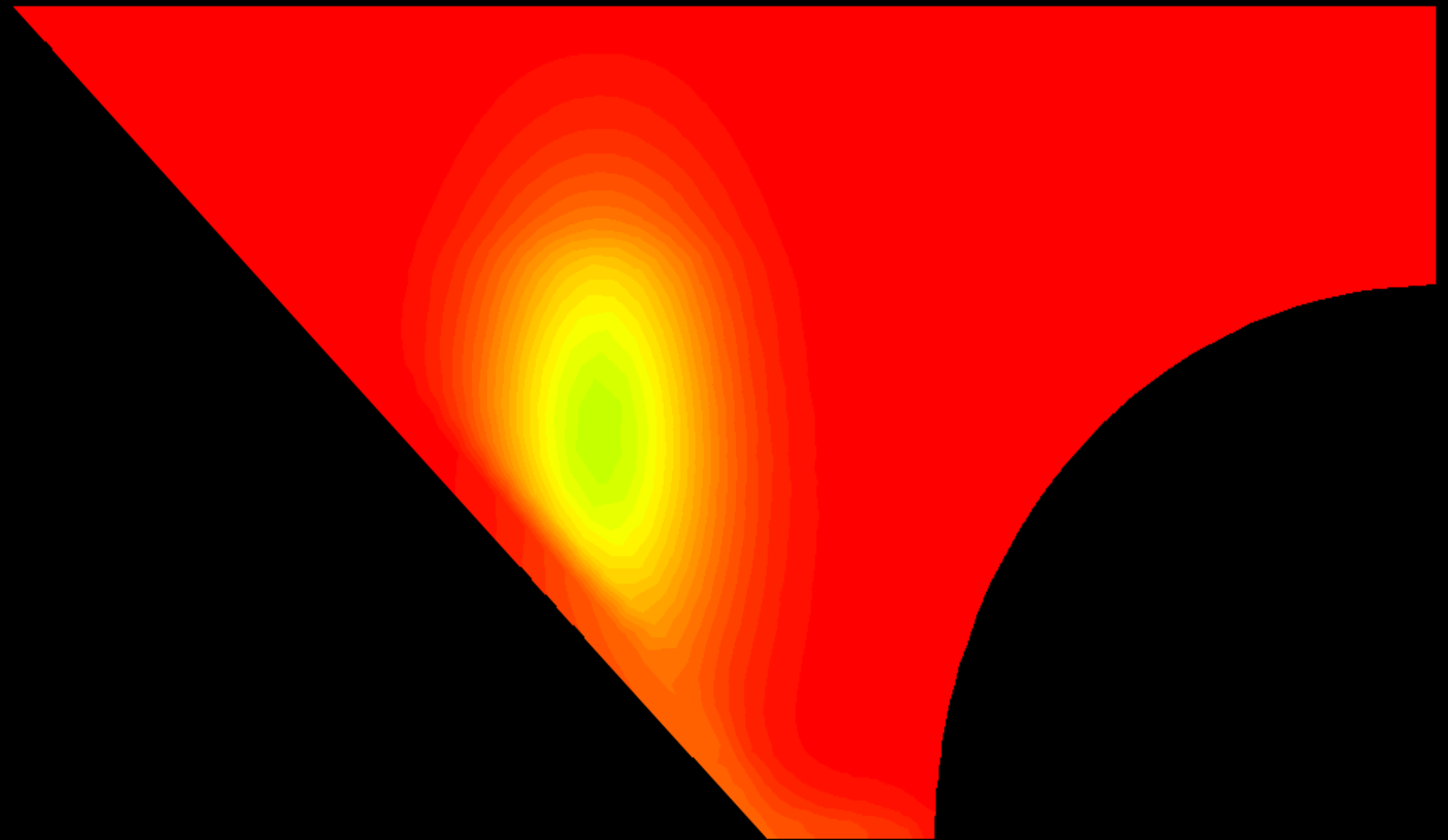


.000

.500E-01



S_2D_Dual.out/s_c.out, Time: 61.0



.000

.500E-01



Použitá literatura

- Prof. Alan Muchlinski
<http://instructional1.calstatela.edu/amuchli/Biol432/>
- Environmental Protection Agency, USA
<http://www.epa.gov/>