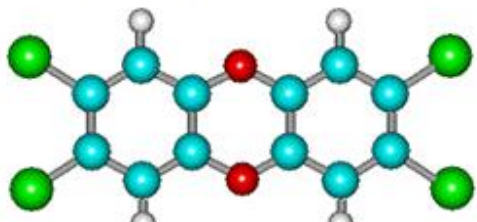




Organická kontaminácia (pôdy)



Rizikové organické látky v ŽP

- napriek tomu, že niektoré rizikové organické polutanty vznikajú aj bez vplyvu človeka (napr. požiaroch - spaľovaní org. hmoty, pri vulkanickej činnosti), väčšina z organických kontaminantov, ktoré dnes v prostredí nachádzame má **antropický** pôvod → **z fosílnych zdrojov** (najmä zo spracovania ropy)
- pred tým ako človek začal ťažiť a spracúvať fosílnu surovinu bol environmentálny význam a rozsah organického znečistenia vody, pôdy, sedimentov zanedbateľný
- pri **sanácii** / **odbúravaní** organického znečistenia hrajú dôležitú úlohu **mikroorganizmy** → vďaka enzýmom sú schopné štiepiť toxické org. látky
- vo všeobecnosti tiež platí, že org. kontaminanty (látky) prenikajú do koreňov rastlín len v obmedzenej, resp. menšej miere (v porovnaní s anorganickými)
- pestrosť organických látok je obrovská (existuje > 1 000 000 org. látok)
- bolo syntetizované množstvo zlúčenín, ktoré sú pre organizmy nové – cudzie, nikdy sa v rámci evolúcie pred tým s nimi nestretli; **xenobiotikum** – cudzorodá spravidla toxická organická látka

Faktory / kritériá ovplyvňujúce environmentálne riziko org. kontaminantov

- toxicita; v súvislosti s organickým znečistením je často väčší problém **chronická toxicita** (v porovnaní s akútnou) vyvolaná dlhodobým vplyvom (napr. ukazovatele LD₅₀ vyjadrujú krátkodobý vplyv → nevypovedajú o chronickej toxicite)
- **rezistencia** kontaminantov (odolnosť voči biodegradácii)
- **akumulácia** v tkanivách (v tukoch)
- akumulácia a prenos **naprieč** trofickými **úrovňami potravných reťazcov**
- **toxicita** (medzi)**produktov** reakcií, ktoré v prostredí prebiehajú môže byť v niektorých prípadoch **väčšia**, ako pôvodných látok, ktoré boli do prostredia introdukované

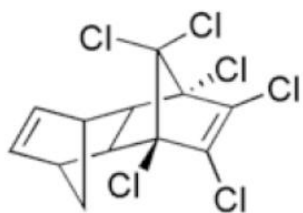
Organohalogénové zlúčeniny (halogén deriváty uhľovodíkov)

- pokiaľ ide o environmentálne hľadisko, tak najrizikovejšie látky patria často do tejto kategórie (okrem toxicity sa vyznačujú aj značnou rezistenciou voči degradácii/rozkladu)
- substitúcia vodíka halogénom má za následok výraznú zmenu vlastností → okrem značného nárastu molekulovej hmotnosti s počtom substituovaných H, narastá teplota varu aj odolnosť voči biodegradácii
- napr. s nárastom substitúcie vodíka chlórrom narastá nehorľavosť, hustota, viskozita, schopnosť rozpúšťať určité látky a zároveň klesá špecifické teplo, dielektrická konštanta a rozpustnosť vo vode

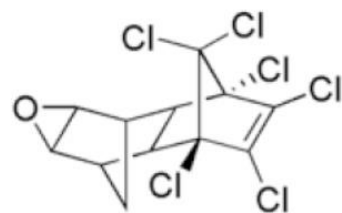
Perzistentné organické polutanty (POPs)

- termín sa začal používať na prelome 20-ho a 21-ho storočia; vyjadruje, že okrem samotnej toxicity organickej látky je podstatné aj to ako sa jej koncentrácia v zložkách prírody (ne)mení v čase
- problémové sú tie látky ktoré sú jednak toxické a zároveň perzistentné
- 2001 Štokholmský dohovor o perzistentných organických látkach → cieľ: na základe medzinárodne platného dohovoru obmedziť používanie POPs; dohovor ratifikovalo množstvo krajín (ale nie všetky)
- v 2001 sa dohovor vzťahoval iba na 12 látok, neskôr sa zoznam rozšíril o ďalšie
- látkam boli v rámci tzv. annexov priradené tri písmená. Látky s označením A (pesticídy) mali byť eliminované, zatiaľ čo výroba a používanie látok označených B (priemyselné chemikálie) a C (vedľajšie produkty) mali byť obmedzené

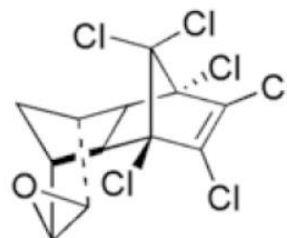
Sl. no	Chemical name	Annex
1	Aldrin	A
2	Chlordane	A
3	DDT	B
4	Dieldrin	A
5	Endrin	A
6	Heptachlor	A
7	Hexachlorobenzene (HCB)	A, C
8	Mirex	A
9	Toxaphene	A
10	Polychlorinated biphenyls (PCBs)	A, C
11	Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs)	C
12	Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)	C



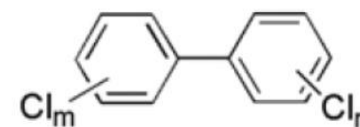
Aldrin



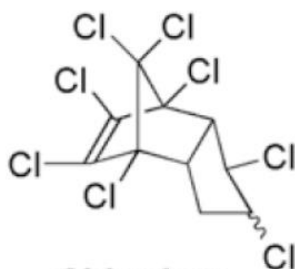
Dieldrin



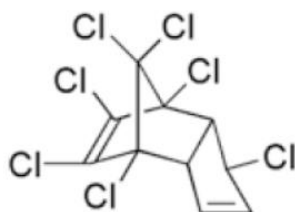
Endrin



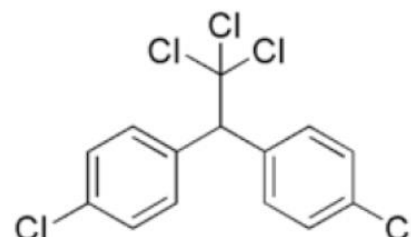
PCBs



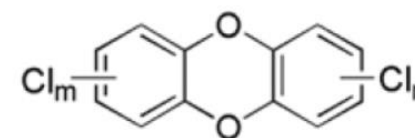
Chlordane



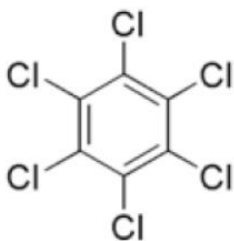
Heptachlor



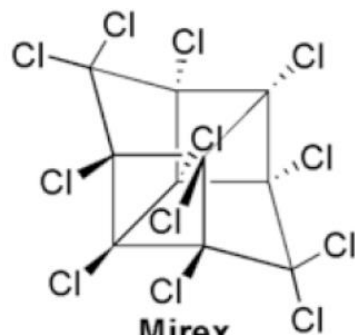
DDT



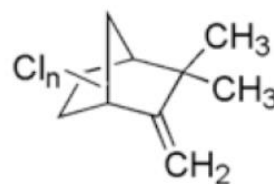
PCDDs



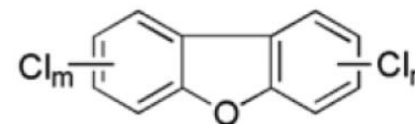
HCB



Mirex



Toxaphene



PCDFs

Vlastnosti perzistentných organických polutantov

- **slabo** až **minimálne rozpustné** vo vode (avšak aj nízka koncentrácia vo vode pôsobí toxicky)
- majú schopnosť **dlhodobo pretrvávať** v životnom prostredí (desiatky rokov) a akumulovať sa v rastlinných/živočíšnych tkanivách/pletivách
- dochádza k **transportu** týchto látok vzduchom alebo vodou na **veľké vzdialenosti**, kontaminácia rizikovými org. látkami má často charakter "**non-point source**" (často nie je možné určiť jednoznačne lokalizovateľný zdroj znečistenia)
- karcinogénne účinky, ochorenia kože, nervové a psychické poruchy, vplyv na imunitný systém, poruchy reprodukcie a vývoja
- keďže vo viacerých prípadoch ide o **lipofilné látky**, môžu sa napr. akumulovať v materskom mlieku a následne prenikať do tela dojčiat. U malých detí aj vo veľmi nízkych koncentráciách nepriaznivo ovplyvňujú vývoj mozgu
- viacero vlastností je spájaných so **stupňom chlorácie**; napr. miera ich toxicity, odolnosť voči biodegradácii, miera adsorpcie na pôdne častice sa vo všeobecnosti zvyšujú so stupňom chlorácie
- vstup do ľudského organizmu → koža, pľúca, tráviaci trakt → voda a potrava (živočíšne produkty)

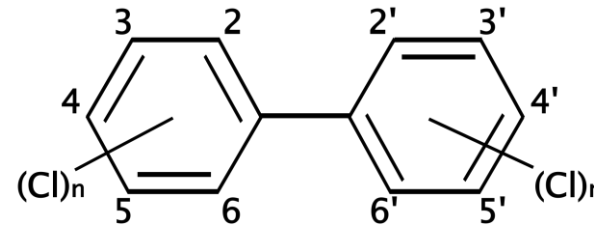
Pesticídy:

- Hexachlórbenzén: fungicíd - ochrana semien cibule a pšenice, ako nečistota v iných pesticídoch, medziprodukt vznikajúci v priemysle
- Endrín: insekticíd - ošetrovanie polí bavlny a obilia, rodenticíd - proti myšiam a hrabošom; tiež proti vtákom
- Mirex: insekticíd - proti červeným mravcom, termitom, múčnemu hmyzu a osiam; tiež ako ohňovzdorná látka v plastoch, gume a elektrospotrebičoch
- Toxafén: primárne insekticíd - ochrana bavlny a ďalších plodín; tiež proti hmyzu vyskytujúcom sa pri hovädzom dobytku, likvidácia neželaných rýb v jazerách
- Chlordan: kontaktný insekticíd - v poľnohospodárstve pri pestovaní širokého spectra plodín. Často používaný v domácich záhradách a poliach alebo proti termitom
- Heptachlór: kontaktný insekticíd - proti pôdnemu hmyzu a termitom. Tiež používaný proti hmyzu na bavlníku, kobyľkám a proti hmyzu prenášajúcemu maláriu
- DDT: Insekticíd používaný pri ochrane poľnohospodárskych plodín, predovšetkým bavlny, tiež proti hmyzu prenášajúcemu choroby (malária a týfus)
- Aldrín a Dieldrín: insekticíd - ochrana poľnohospodárskych plodín (bavlna, obilniny), aj proti termitom

Priemyselné chemikálie:

- Polychlórované bifenyly (PCB)
- Hexachlórbenzén (HCB)

Polychlórované bifenyly (PCB):



- skupina látok ktoré sú po štruktúrnej stránke odvodené od bifenyly; plastifikátory a termostabilizátory, zmäkčovadlá, na zlepšenie priľnavosti materiálov
- ich (bio)chemická odolnosť a schopnosť akumulácie v tukových tkanivách sú dôvodom pomalej rýchlosti ich rozkladu v ekosystémoch → výskyt v ovzduší, vo vodách, pôde, aj biote
- na začiatku druhej polovice 20-ho stor. sa dostávali do ž.p. v pomerne veľkých množstvách; napr. pri ich výrobe, pri manipulácii s nimi, ako aj manipulácii s výrobkami do ktorých sa pridávali, pri spracovaní a likvidácii týchto výrobkov
- vyparovanie PCB, spaľovanie odpadov s obsahom PCB pri teplotách nižších ako 1000°C → tieto látky sa pri pôsobení zvýšenej teploty nerozkladajú, ale vyparujú, prípadne sa menia na vysokotoxické polychlórované dioxíny a dibenzofurány
- výskyt → náterové hmoty, elektronika (kondenzátory, transformátory), plasty, kaučuk, pridávali sa do hydraulických kvapalín, mazív a voskov, prenášačov tepla, atramentov, aj do niektorých pesticídov, použitie tiež pri výrobe strešných lepeniek
- relatívne nízka akútna toxicita, nebezpečný je dlhodobý vplyv → poškodenie pečene, obličiek, atrofia sleziny, kožné ochorenia, akné, poruchy zraku

Hexachlórbenzén:

- Pesticíd a zároveň aj látka vyrábajúca sa (resp. vznikajúca ako bočný produkt) v priemysle.
- V nasledovných odvetviach:

výroba pesticídov, moriacich činidiel, rozpúšťadiel

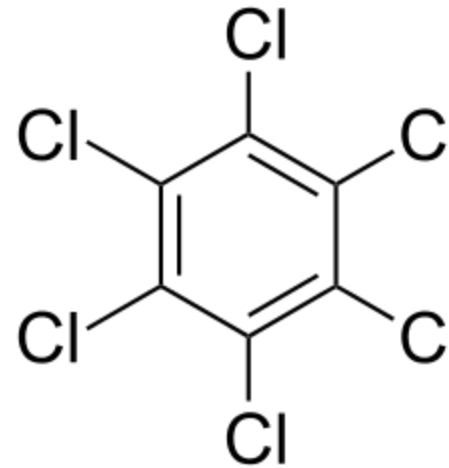
výroba pyrotechniky

výroba uhlíkových elektród

spracovanie a úprava kovov (Al, Cu, Pb, Mg, Ni)

v spaľovniach

v chemickom priemysle vo všeobecnosti



- živočíšny karcinogén - preukázané na laboratórnych zvieratách
- má dokázateľné škodlivé účinky na žalúdok, črevá, pečeň a obličky, spôsobuje poruchy reprodukcie a vývoja, môže negatívne vplývať na činnosť nerv. systému

Nežiaduce (vedľajšie) produkty chemických reakcií:

- okrem hexachlórbenzénu k nebezpečným patria dioxíny a furány (polychlórované dibenzo-para-dioxíny PCDD a polychlórované dibenzofurány PCDF)

vznikajú pri výrobe iných chemikálií napr. pesticídov, chlórphenolov, PVC, chlórovaných rozpúšťadiel, vznikajú pri nedokonalom spaľovaní syntetických organických látok obsahujúcich chlór

môžu vznikať pri spaľovaní odpadu, môžu byť súčasťou emisií zo spaľovacích motorov, vo variabilných (často menších) množstvách môžu vznikať aj pri spaľovaní uhlia a dreva (niektoré prostriedky na ochranu dreva obsahujú chlór; ak je drevo takouto látkou nalakované/impregnované → spaľovanie → produkcia PCDD a PCDF)

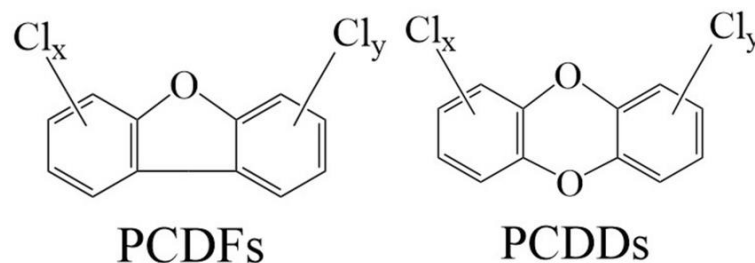
toxické efekty chlórovaných dioxínov a furánov sa prejavujú pri základných biochemických procesoch; spôsobujú napr. poruchy reprodukcie a nervového systému

Polychlórované dibenzo-p-dioxíny (PCDD) a polychlórované dibenzofurány (PCDF):

- patria medzi najtoxickejšie organické látky (toxicita jednotlivých kongenéroov môže byť odlišná)
- karcinogénne a teratogénne vlastnosti
- dlhodobé pôsobenie - pozmenené imunitné funkcie organizmu, poruchy vo vývoji nervového systému, funkčné abnormality štítnej žľazy a pečene
- súčasťou niektorých chemických zbraní v minulosti

Priemyselné zdroje:

- spaľovne odpadu (v závislosti od použitých filtrov)
- termické procesy v metalurgickom priemysle (praženie rudy a sekundárna výroba ocele)
- výroba celulózy, pri ktorej sa ako bieliace činidlo používa elementárny chlór
- výroba, spracovanie a zaobchádzanie s chlórovanými plastmi a inými chemikáliami



Forma výskytu organických kontaminantov v pôde:

- **plynná** fáza - v nenasýtenej zóne, typické pre VOC (prchavé)
- **tuhá** fáza - adsorbovaná frakcia
- kvapalná (vodná) fáza - **rozpustené** vo vode (v závislosti od rozpustnosti danej látky) prítomnej v póroch nenasýtenej a nasýtenej zóny pôd/sedimentov
- kvapalná (bezvodá) fáza - kvapalná frakcia v H_2O **nerozpustná** a s H_2O **nemiešateľná** → 1) Light Non-Aqueous Phase Liquid, alebo 2) Dense Non-Aqueous Phase Liquid → podľa toho akú má kontaminant **hustotu** v porovnaní s vodou ($\rho_{H_2O} = 998 \text{ kg.m}^{-3}$)

Pohyblivá bude najmä rozpustená “vodná” frakcia a frakcia v plynnom skupenstve; predvídať (vyhodnotiť) mobilitu a transport LNAPL a DNAPL frakcií v podpovrchovom prostredí môže byť náročné

“Osud” organických kontaminantov v pôde a geologickom podloží

závisí od:

- **vlastností pórovitého prostredia** pôd a geologického podložia dotknutej lokality (pórovitosť, priepustnosť, hydraulická vodivosť, množstvo organickej hmoty/ílu, mikrobiálna aktivita, a celkový hydrologický režim → prevaha hydromorfných alebo naopak suchých podmienok, výparný vs. premyvný režim)
- **vlastností kontaminantov** (viskozita, hustota, povrchové napätie, henryho konštanta)



Ovplyvňujú v akej miere sa budú uplatňovať chemické, fyzikálne a biologické procesy, napr.:

- adsorpcia na pôdne častice
- transformácia organických polutantov mikroorganizmami
- transport do podzemných vôd