



Organická kontaminácia pôdy



Miera zadržiavania organických kontaminantov v pôde (sorpcia) je ovplyvňovaná:

- časom vzájomného kontaktu kontaminujúcej látky a pôdy
- vlastnosťami pôdnej organickej hmoty (najmä jej celkovým obsahom)
- mikrobiálnou aktivitou
- vlastnosťami kontaminujúcej látky (koncentrácia, celkové množstvo, rozpustnosť, hustota, povrchové napätie, henryho konštanty)
- efektívnou pórovitosťou pôdy (podiel hydraulicky vodivých pórov)
- veľkosťou špecifického povrchu pôdných častíc (s narastajúcim obsahom ílu a organickej hmoty v pôde sa zvyšuje veľkosť povrchu na ktorý sa môžu kontaminanty sorbovať)

Dôležité fyzikálno-chemické parametre kontaminantov:

- **Hustota (ρ)**
- **Viskozita:** miera vnútorného trenia kvapaliny; vyjadruje odpor kvapaliny proti pôsobeniu šmykových (tangenciálnych) síl; dôležitá vlastnosť pre pohyb kvapalín v pórovitom prostredí; dynamická viskozita: $\eta = \tau / D$ (N.s.m⁻² newton sekunda na meter štvorcový); τ - tangenciálne napätie; D - gradient rýchlosti v smere kolmom na smer prúdenia; kinematická viskozita: $\nu = \eta / \rho$
- **Povrchové napätie (γ alebo niekedy tiež σ):** sila pôsobiaca v smere rozhrania ktoré existuje medzi dvoma nemiešateľnými tekutinami; pôsobí kolmo na dĺžkovú jednotku povrchu rozhrania, pričom bráni narastaniu plochy tohto povrchu (N m⁻¹ častejšie v mN m⁻¹); napr. v sústave H₂O(aq)/vzduch(g) sú príčinou povrchového napätia fázového rozhrania väčšie príťažlivé sily medzi molekulami vody navzájom, v porovnaní s príťažlivými silami pôsobiacimi medzi molekulami vody a vzduchu
- **Rozpustnosť:** maximálne množstvo látky ktoré sa rozpustí v rozpúšťadle pri určitej teplote za vzniku nasýteného roztoku v ktorom budú rozpustená látka a rozpúšťadlo v rovnováhe
- Henryho zákon: $c = kP$; c - koncentrácia plynu v roztoku; P - tlak plynu nad roztokom; **Henryho konštanta (k)** vyjadruje tendenciu látky prechádzať do plynného skupenstva

Dôležité mechanizmy prispievajúce k zadržiavaniu org. kontaminantov v pôde: difúzia a adsorpcia

- **Difúzia** – pohyb molekúl uplatňujúci sa v tekutinách; charakterizuje ju Fickov zákon: rýchlosť pohybu chemických indivíduí je funkciou rozdielu koncentrácií danej látky
- Difúzia “do” pôdnej organickej hmoty. Pôdna organická hmota má obrovský špecifický povrch a obsahuje v rámci svojich štruktúr špecifické miesta ktoré s pôdnym roztokom reagujú.
- Difúzia spomaľovaná sorpciou. Pohyb kontaminantu v pórovitom prostredí (μ a n póry) je spomaľovaný sorpciou. Rýchlosť difúzie je z tohto pohľadu ovplyvňovaná priemerom pórov, ich zložitou z pohľadu hustoty a priestorovej organizácie, resp. usporiadania

Pôdy bežne obsahujú póry s priemerom 20 nm aj menším. Najmenšie baktérie majú cca. 1 μ m. Kontaminant je v takýchto póroch “chránený” pred biodegradáciou.

*HOC - hydrofóbne organické kontaminanty

Dôležité mechanizmy prispievajúce k zadržiavaniu org. kontaminantov v pôde: difúzia a adsorpcia

Adsorpcia

- samovoľné zvyšovanie koncentrácie látok v oblasti fázového rozhrania, ktoré vedie k zníženiu povrchovej energie medzi dvoma uvažovanými fázami
- proces pri ktorom sa látky v plynnom alebo kvapalnom skupenstve koncentrujú na povrchu látky pevného skupenstva alebo koloidu. Ide o exotermický dej. Typ adsorpcie pri ktorej sa uplatňujú hlavne sily fyzikálnej povahy sa zvykne označovať ako fyzikálna adsorpcia. Väzby pri tomto type a. vznikajú vďaka pôsobeniu van der Waalsových síl, sú relatívne slabé a majú reverzibilný charakter. Iným typom je tzv. chemisorpcia, ktorá prebieha pomaly a vedie k vzniku elektrochemickej (kovalentnej) väzby medzi adsorbentom a adsorbátom; má povrchovo viac špecifický charakter v porovnaní z fyzikálnou a., ktorá prebieha relatívne rýchlo na celom povrchu tuhej látky.

Adsorpcia a stabilizácia organických kontaminantov

Po vstupe organických látok do pôd je možné rozlíšiť dve štádiá:

- časť sa sorbuje rýchlo (min. až hod.)
- časť sa sorbuje pomalšie (týždne, mesiace, roky)

V počiatočnej fáze sa uplatňujú hlavne vodíkové väzby a Van der Waalsove sily; k týmto procesom dochádza okamžite, keď príde do vzájomného kontaktu pôda a kontaminant

Následne, ak sú organické kontaminanty a pôda vo vzájomnom kontakte dlhší čas, tvoria sa kovalentné väzby napr. s pôdnou organickou hmotou, alebo s anorganickými komponentami ílovej frakcie, čo vedie k stabilnej inkorporácii polutantov do pôd

Adsorpcia a stabilizácia organických kontaminantov

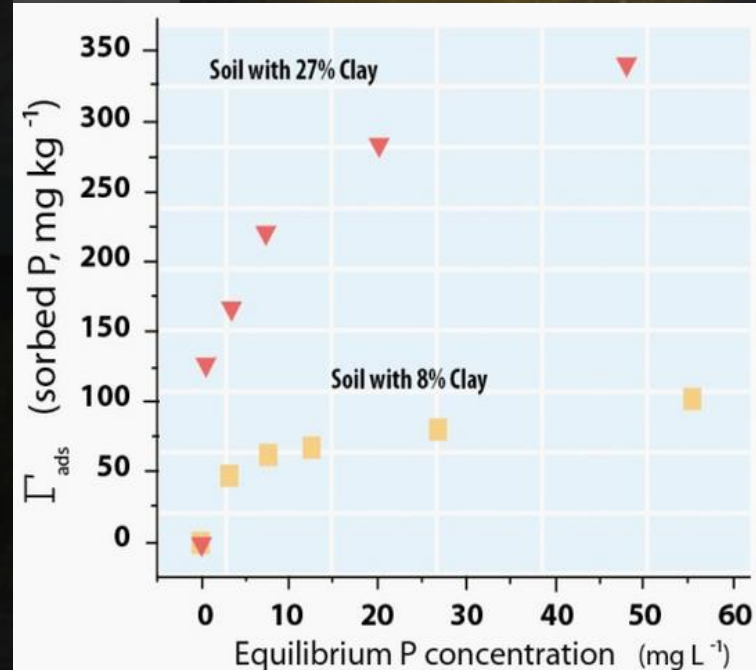
- počiatočné štádium – relatívne rýchly a reverzibilný proces ktorý predstavuje adsorpciu na minerálne častice a na relatívne labilnú (akumulovanú, časticovú) frakciu pôdnej organickej hmoty
- druhý krok vedúci k dlhodobejšej fixácii sa spája so sorpciou na stabilnejšiu frakciu pôdnej organickej hmoty, difúziou do mikropórov a enkapsuláciou (mechanické zachytenie)
- okrem celkového množstva pôdnej organickej hmoty hrajú významnú úlohu aj jej kvalitatívne parametre, napr. zastúpenie jednotlivých funkčných skupín v rámci jej štruktúr (stabilné hydrofóbne kontaminanty sa viažu selektívne na hydrofóbnu frakciu pôdnej organickej hmoty)
- stabilizácia organických kontaminantov vplyvom interakcií s hydratovanými oxidmi železa a mangánu, ílovými minerálmi, ako aj s reaktívnym CaCO_3 je v princípe podobná prirodzenej stabilizácii org. látok
- sorpcia je faktorom ktorý sťažuje kompletnú remediáciu uhľovodíkmi znečistenej pôdy

Štúdium adsorpcie v pôdach (všeobecne uplatňovaný princíp)

- Bežný spôsob hodnotenia sorpcie v pôdach vychádza zo vzťahu medzi rovnovážnou koncentráciou uvažovanej látky v pôdnom roztoku (C_{eq} mol/l) a jej adsorbovaným množstvom (Γ_{ads} mol/kg). Daný vzťah sa stanovuje pre širšiu škálu koncentrácií pri nemeniacich sa ďalších parametroch (teplota, tlak). Výsledný súbor nameraných dát označujeme ako **adsorpčná izoterma**, ktorá sa používa za účelom predikcie sorpčných vlastností pôd. Vzájomný vzťah medzi dvoma uvažovanými koncentraciami vyjadruje tzv. distribučný koeficient (K_d ; L kg⁻¹):

$$K_d = \frac{\Gamma_{ads}}{C_{eq}}$$

- Zatiaľ čo pri nižších koncentráciách má zmena K_d kvázi lineárny trend, pri vyšších koncentráciách má daný vzťah výrazne nelineárny charakter. Od určitej koncentrácie môžeme v rámci adsorpčnej izotermy pozorovať plató, čo vypovedá o tom, že pri prekročení určitého množstva uvažovanej látky v roztoku ďalšie zvyšovanie jej koncentrácie už nevedie k sorpcii.



<https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/introduction-to-the-sorption-of-chemical-constituents-94841002/>

Adsorpcia POPs látok na pôdnu org. hmotu

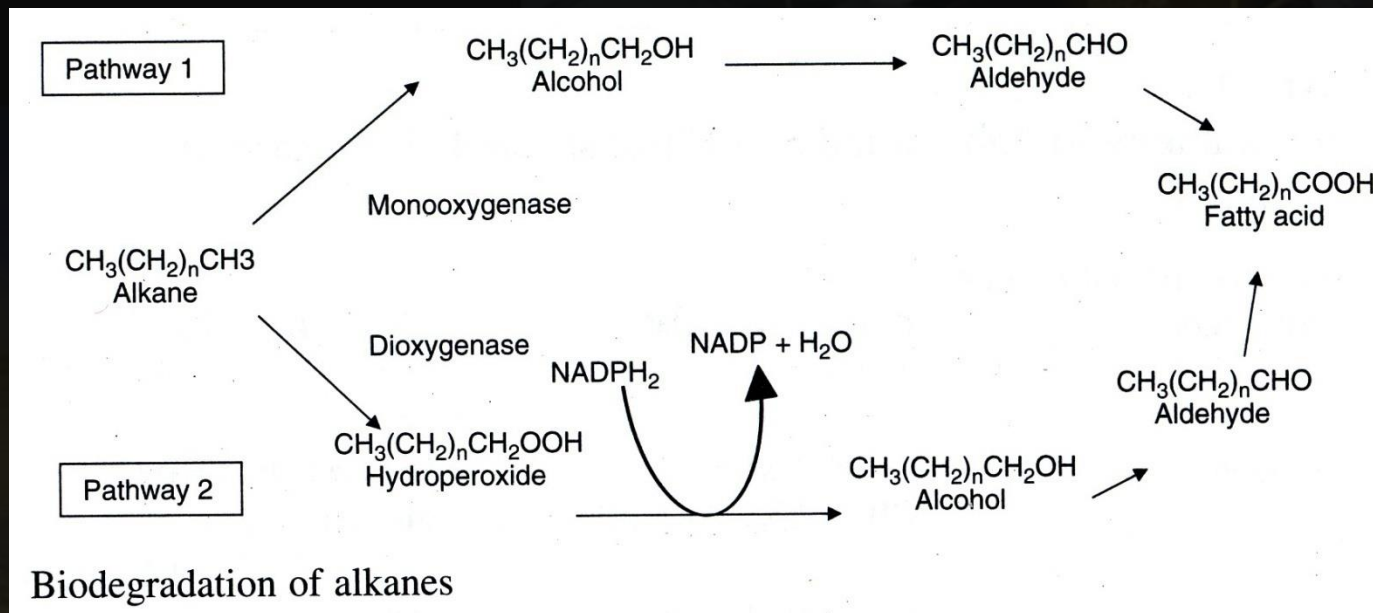
- Keďže organické rizikové látky vstupujúce do pôd sú obvykle bez náboja, pričom ich povrch sa môže líšiť z pohľadu (ne)polárnosti jednotlivých funkčných skupín, sorpcia takýchto látok má viac nešpecifický charakter v porovnaní s anorganickými látkami.
- Dôležitým parametrom pre sorpciu org. látok je celková veľkosť špecifického povrchu pôd, čo je podmienené obsahom ílu a organickej hmoty v pôde.
- Tým, že perzistentné org. látky sú často hydrofóbne budú sa viazať najmä na pôdnu organickú hmotu. Z energetického hľadiska je totiž výhodné aby sa minimalizovala veľkosť povrchu fázového rozhrania medzi vodou a daným org. kontaminantom. To sa dosiahne tým, že časť z povrchu danej látky sa kontaktuje s pôdnou organickou hmotou (POH), prípadne s inou molekulou kontaminantu (tvoria sa zhluky týchto látok); čiže v pôde prebieha predovšetkým sorpcia na POH.

Následky organického znečistenia pôd:

- Hydrofobicita - vodoodpudivosť pôdy (napr. v prípade znečistenia pôdy ropnými látkami)
 - Zníženie vododržnej (vodoretenčnej) kapacity
 - Zhoršenie prúdenia - výmeny vzduchu medzi pôdou a atmosférou, ako aj v pôde samotnej, obaľovanie pôdných agregátov "filmom" ropných látok
 - Zníženie klíčivosti rastlín
 - Modifikácia enzymatickej aktivity pôd (inhibícia dôležitých enzýmov pri vyšších koncentráciách napr. pesticídov)
 - Modifikácia druhovej diverzity mikroorganizmov
 - Kontaminácia (podzemných) vôd
 - V prípade znečistenia ropou → zvýšený obsah Na (nepatrí k typickým následkom org. znečistenia)
-
- Menšie množstvo ropných látok môže na niektoré druhy mikroorganizmov pôsobiť stimulujúco (množenie)

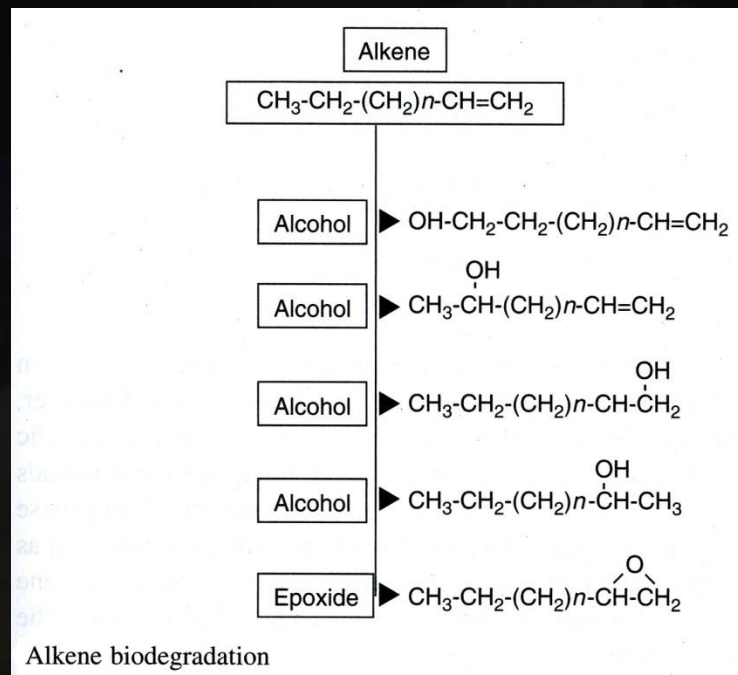
Biodegradácia organických látok (príklady)

Alkány: pôsobenie monooxygenázy má za následok adíciu kyslíka na terminálnu metylovú skupinu → alkohol; alkohol je potom transformovaný na aldehyd a následne na masťnú kyselinu (Pathway 1); ak na terminálnu metylovú skupinu pôsobí dioxigenáza dochádza k adícii dvoch atómov kyslíka, vzniká hydroperoxid, ktorý je v ďalšom štádiu transformovaný na masťnú kyselinu



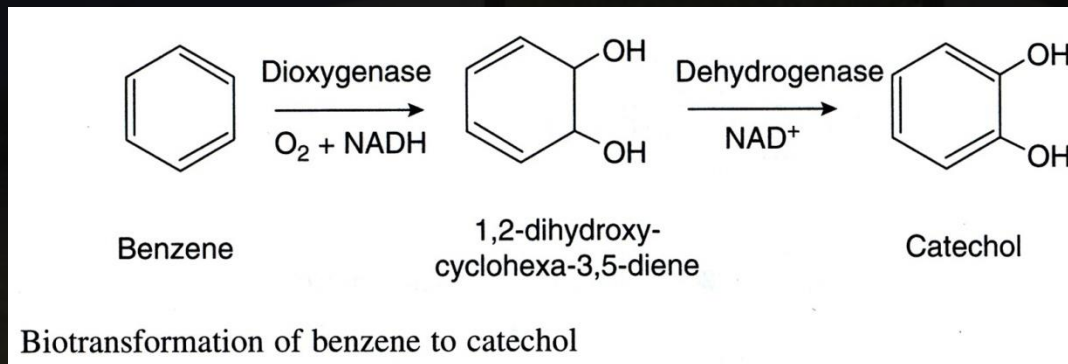
Biodegradácia organických látok (príklady)

Alkény: oxidácia začína za účasti monooxygenázy, pričom enzým môže pôsobiť na ktorúkoľvek z metylových skupín prítomných v reťazci; na uhlík skupiny, ktorá bude nakoniec vystavená pôsobeniu monooxygenázy sa naviaže OH (vzniká alkohol) , prípadne epoxy skupina (vniká epoxid)



Biodegradácia organických látok (príklady)

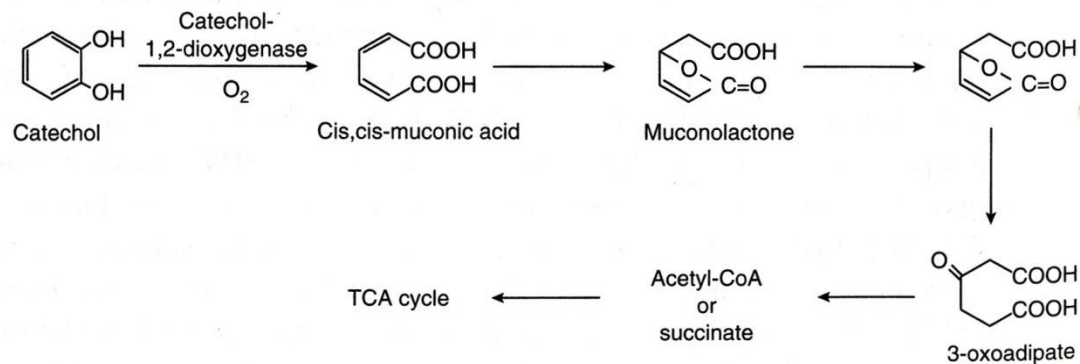
Benzén: kľúčové pri degr. aromatických zlúčenín je rozštiepenie aromatického kruhu, k tomu dochádza pomocou deoxigenáz v prítomnosti kyslíka → vzniká "benzén dihydrodiol" a následne katechol; ten je potom štiepený buď v polohe orto čo vyústi do naviazania alkoholových skupín na dva susedné atómy C; alebo prebieha štiepenie v polohe meta, pričom u dvoch susedných atómov C dôjde iba v jednom prípade k naviazaniu OH; následné produkty ako sú napr. octan, sukcinát (soľ kys. jantárovej), pyruvát (soľ kys. pyrohroznovej) al. acetaldehyd (aldehyd kys. octovej) sú následne transformované v rámci krebsovho (citrátového) cyklu



Biodegradácia organických látok (príklady)

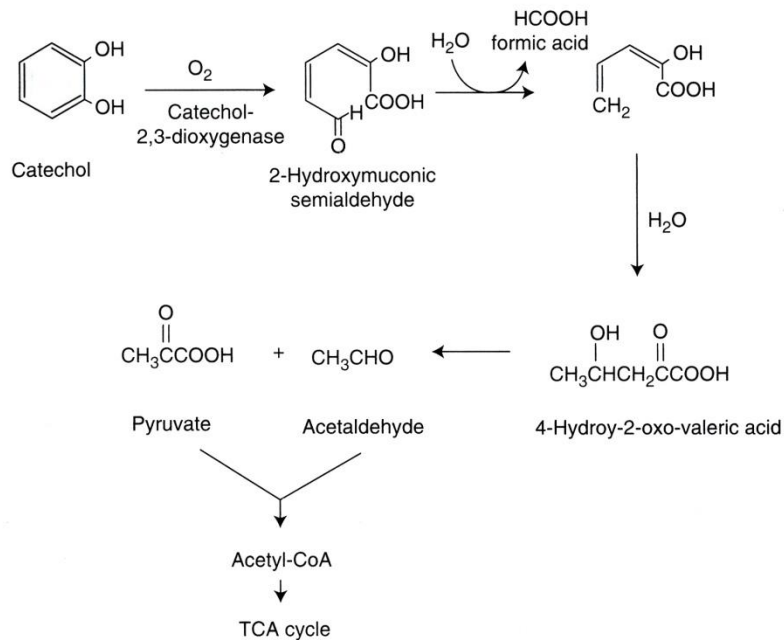
Benzén

1.



2.

Ortho-cleavage of catechol. TCA cycle: tricarboxylic acid cycle



Meta-cleavage of catechol. TCA cycle: tricarboxylic acid cycle

Sanácia / dekontaminácia organického znečistenia

Extrakcia pár z pôdnej matrice (SVE - soil vapour extraction)

Ide o efektívnu a relatívne lacnú metódu so širokou použiteľnosťou, ktorá umožňuje odstránenie prchavých organických látok (VOC - volatile organic compounds) z nenasýtenej zóny pôd.

SVE systém pozostáva z jedného alebo viacerých extrakčných vrtov zapustených do nenasýtenej zóny pôd, kompresoru, prípadne vákuovej pumpy. Často sú potrebné popri extrakčných vrtoch taktiež vrty injektážne, filter (napr. pieskový), zariadenie na separáciu zmesi voda/vzduch, ako aj na čistenie resp. úpravu extrahovaného plynu.

Prúdenie vzduchu je v nenasýtenej zóne stimulované za účelom vyvolania tlakového gradientu pomocou či už injektáže, alebo odsávania pôdneho vzduchu použitím potrubia osadeného pod povrchom. Odsávaný pôdny vzduch sa následne čistí a upravuje napr. adsorpciou na granulovanom aktívnom uhlí, katalytickou oxidáciou, prípadne uplatnením iných techník.

Sanácia / dekontaminácia organického znečistenia

Extrakcia pár z pôdnej matrice (SVE - soil vapour extraction)

Vyvolané prúdenie vzduchu pri SVE zvyšuje evaporáciu NAPL (non-aqueous phase liquid), volatilizáciu kontaminantov rozpustených vo vode a desorpciu kontaminantov z povrchu pôdných častíc

Prevzdušnenie pôdy stimuluje a uľahčuje biodegradáciu in situ. V prípade ak je opísaný proces aplikovaný iba s cieľom maximalizovať biodegradáciu in situ bez extrahovania označuje sa pojmom bioventing

SVE môže vyvolať prúdenie pár iba v tej časti nenasýtenej zóny pôd, kde sa nachádza spleť vzájomne prepojených, vzduchom vyplnených pórov. Priepustnosť pôdnej matrice pre vzduch je funkciou nasýtenia pôdy vzduchom; preto ako nasýtenosť pôdy vodou klesá a celkový objem vzduchom vyplnených pórov vzrastá, relatívna priepustnosť pôdy pre vzduch (a teda aj pre výpary) sa prudko (nelineárne) zvyšuje

Sanácia / dekontaminácia organického znečistenia

Extrakcia pár z pôdnej matrice (SVE - soil vapour extraction)

princíp extrakcie pár po fyzikálnej stránke vychádza z Darcyho zákona o laminárnom prúdení v pórovitom prostredí → pre prúdenie plynnej fázy platí:

$$q = [ka(Sa)/\mu a] \Delta P$$

kde q je prúd pár naprieč jednotkou plochy, μa je dynamická viskozita vzduchu a ΔP gradient absolútnej hodnoty tlaku

z uvedenej rovnice vyplýva, že v prípade ak sa všetky ostatné parametre nemenia, tak s rastúcou úrovňou aplikovaného vákua a teda aj tlakového gradientu bude narastať množstvo extrahovaných pár

Sanácia / dekontaminácia organického znečistenia

Ďalšie remediačné technológie:

Viacfázová extrakcia (Multiphase extraction - MPE): Metóda je vo svojej podstate podobná extrakcii plynnej fázy s tým rozdielom, že v tomto prípade sa naraz extrahuje popri plynnej fáze aj kvapalina (NAPL a/alebo voda) z extrakčného vrtu resp. drenážnej šachty. Cieľom môže byť napr. čiastočné odvodnenie vlhkej pôdy, napr. preto aby sme mohli následne aplikovať či už SVE alebo bioventing

In-situ air sparging (IAS): Injektáž vzduchu pod úroveň hladiny podzemnej vody za účelom tzv. stripovania prchavých organických polutantov a ich prenosu do nenasýtenej zóny pôd; ide o čistenie podz. vody vzduchom (niekedy horúcim), na ktorý sa naviažu kontaminanty; uplatňuje sa aj pri čistení vôd kontaminovaných uhľovodíkmi, aj chlórovanými, musia však mať nízku teplotu varu; IAS je často kombinovaná so SVE za účelom zberu a následnej úpravy VOC. V prípade ak je primárnym cieľom zvýšiť koncentráciu rozpusteného kyslíka v rámci podzemných vôd, za účelom stimulácie biodegradačného procesu VOC aj SVOC (prchavých aj semi-prchavých org. látok), ide o tzv. biosparging