

Centrum environmentálního výzkumu:
Odpadové a oběhové hospodářství
a environmentální bezpečnost



Workshop
DEKONTAMINAČNÍ
TECHNOLOGIE
Stávající možnosti a metody
v oblasti sanací
kontaminovaných míst

23. 1. 2025, Ústav pro životní prostředí, PŘF UK



T A
Č R

Projekt SS02030008 Centrum environmentálního výzkumu: Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost (CEVOOH) je financován se státní podporou Technologické agentury ČR a Ministerstva životního prostředí ČR v rámci Programu Prostředí pro život.



Ústav pro životní prostředí
Přírodovědecká fakulta UK



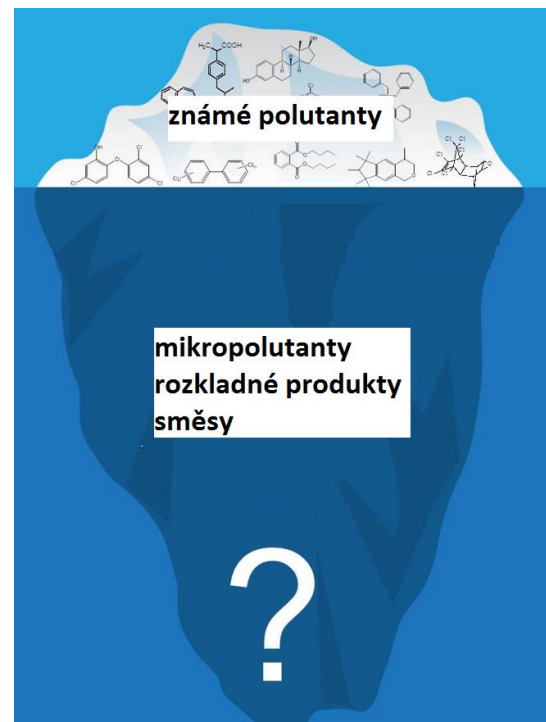
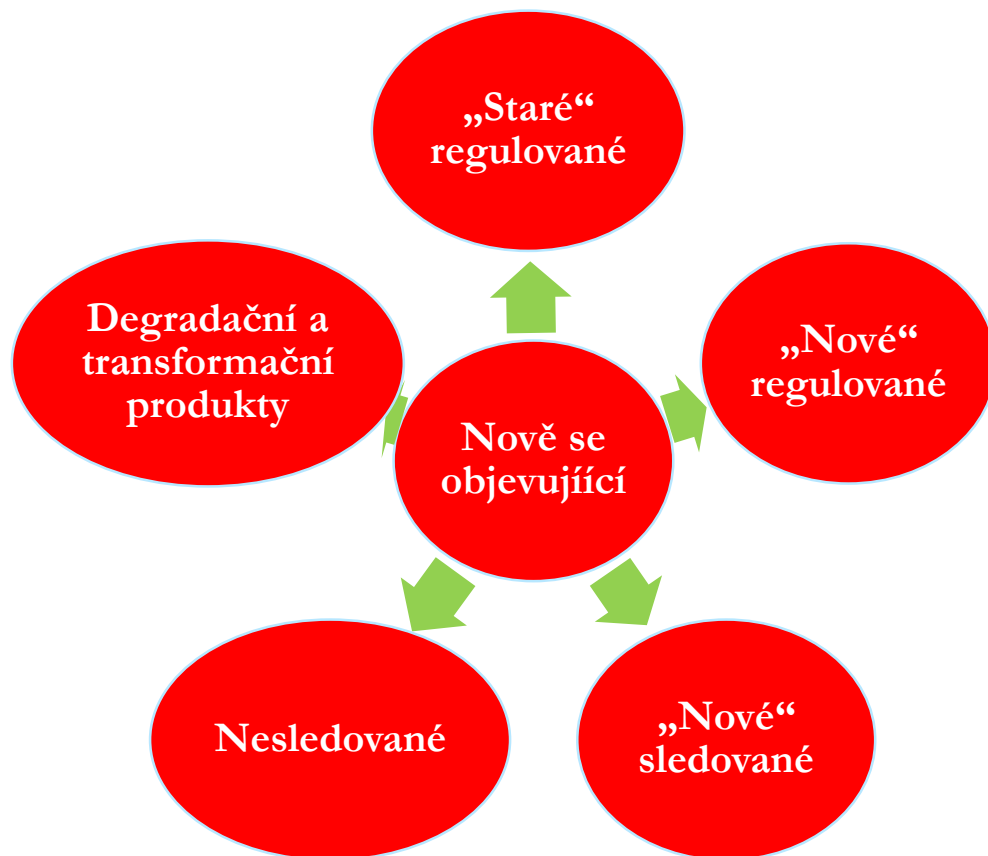
Kontaminanty v ČR

Tomáš Cajthaml

Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK
Mikrobiologický ústav AVČR, v.v.i.



ENVIRONMENTÁLNÍ ORGANICKÉ POLUTANTY





ENVIRONMENTÁLNÍ ORGANICKÉ POLUTANTY

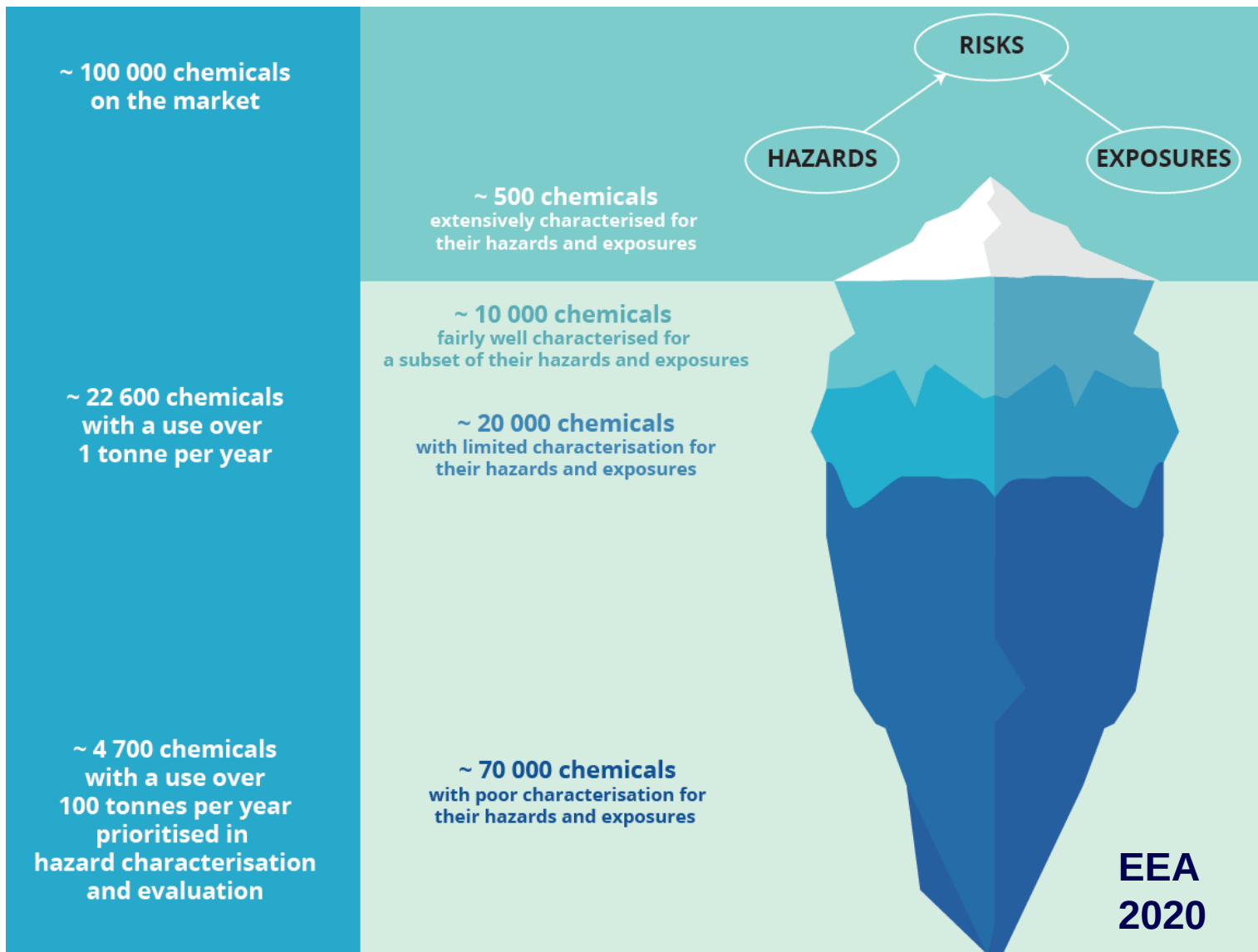
„Staré“
regulované

Nízká (bio)degradabilita
Produkce
Kumulace
Toxicita





ENVIRONMENTÁLNÍ ORGANICKÉ POLUTANTY

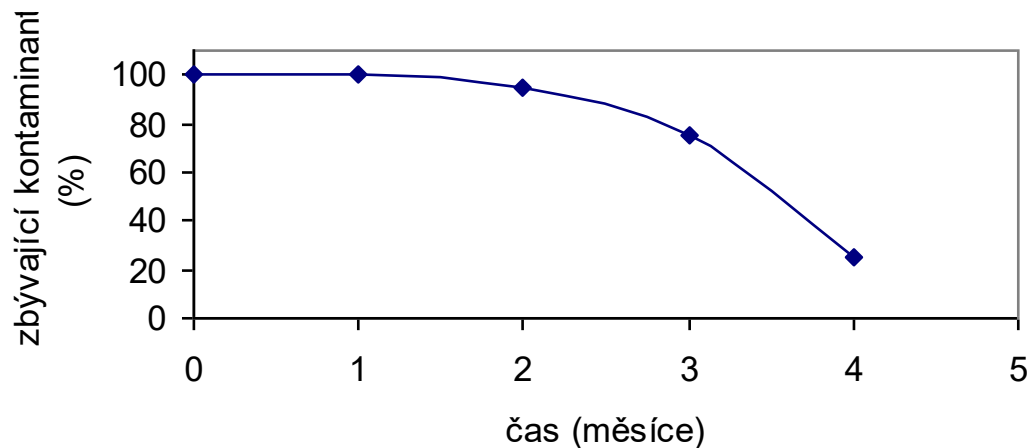




Definice pojmů a vysvětlení jevů ovlivňujících výsledek remediace

Aklimace (lag fáze, adaptace)

Doba od začátku bioremediace do
detekovatelného úbytku polutantu.



Příklady látek u kterých byla
pozorována:

monouron, TCA, PAH, fenoly,
chlorované fenoly



Aktivace

Sekundární nežádoucí zvýšení toxicity v průběhu biodegradace.

Je nezbytná znalost biodegradačních mechanismů a je nezbytné, aby nedocházelo k případné kumulaci toxických metabolitů.

Např.:

Dehalogenace $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl} \longrightarrow \text{ClHC}=\text{CH}_2$
karcinogen

Epoxidace $-\text{CH}=\text{CH}- \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$
potencionální karcinogen



Kometabolismus

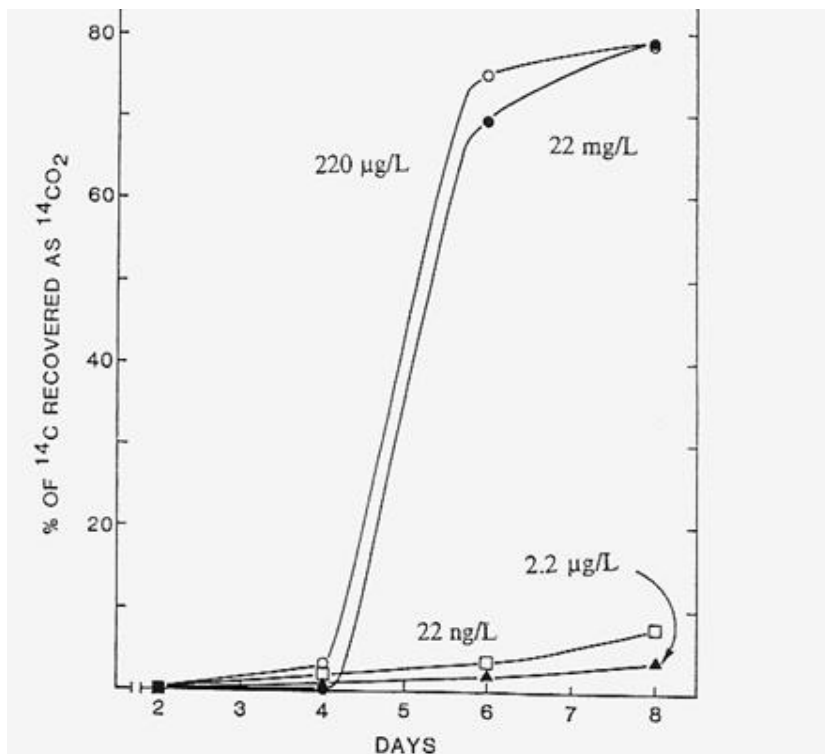
- Transformace podobné molekuly původnímu substrátu enzymu
- Transformace látek, která nevede k získání energie zdroje uhlíku
- Mikrobiální aktivita spojená nikoliv s primárním, ale sekundárním metabolismem

Biodegradace kometabolismem může být urychlená:

- přítomností primárních substrátů (induktorů)
- přítomností vhodných živin (organických i anorganických)



Koncentrační práh polutantů



Koncentrační práh látek pod kterým probíhá degradace pomaleji, nebo vůbec
Malá koncentrace neposkytuje organismům výhodu (energii a uhlík) při jejich rozkladu)

mineralizace 2,4-D (2,4-dichlorofenoxyoctové kyseliny) ve vodě



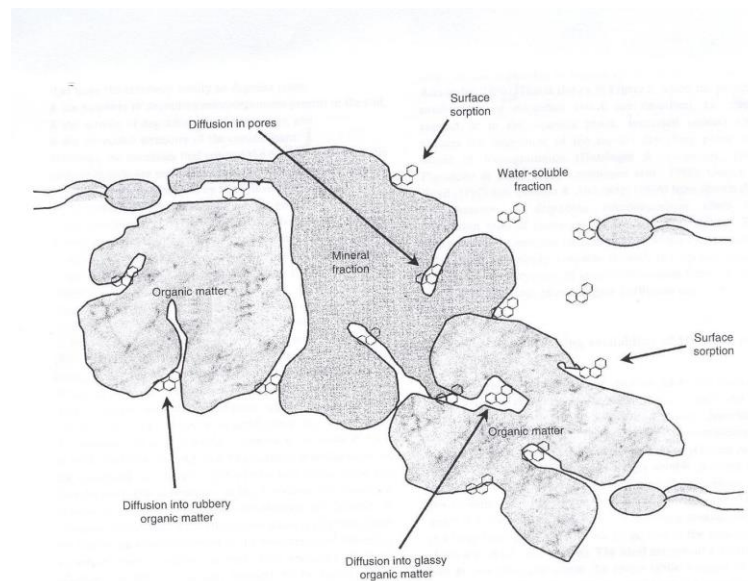
Biodostupnost

Biodostupná je část látky, která je transformovatelná příslušným organismem, za předpokladu, že látka je příslušným organismem biodegradovatelná.

Nedostupná frakce často nebývá toxická!!!

Jevy ovlivňující biodostupnost:

- ✓ sorpce
- ✓ difúze
- ✓ rozpustnost ve vodě
- ✓ stárnutí (aging)





Vliv chemické struktury na biodegradabilitu

Vzhledem ke značné různorodosti struktur polutantů, neexistují obecná pravidla umožňující předpovědět biodegradabilitu polutantů.

Rekalcitrance – schopnost odolávat biologické transformaci

Persistence – schopnost setrvávat v prostředí

Kontaminanty bývají méně biodegradovány:

- v prostředí způsobující nižší biodostupnost (lipofilní látky jsou ve vodném prostředí hůře odbouratelné)
- v prostředí negativně ovlivňující degradační organismus (areobní-anaerobní, pH, teplota...)
- látky obsahující „nebiogenní“ substituent tzv. xenofor (Cl, Br, NO₂, CN, CF₃), naopak někdy působí COOH, OH
- chlorované látky s vyšším počtem chlorů v molekule
- aromatické látky s větším počtem aromatických kruhů



Typické (organické) kontaminanty a používané

Zkratky:

NAPL – nonaqueous phase liquid

VOC – volatile organic compounds

sVOC – semivolatile organic compounds

POP – persistentní organické polutanty (na seznamu Stockhomské úmluvy)



Organické polutanty

ropné látky – alifatické uhlovodíky (TPH-total petroleum hydrocarbons; NEL-nepolární extrahovatelné látky)

PAU (PAH) – polycyklické aromatické uhlovodíky

PCB – polychlorované bifenyly

PCDD/PCDF – polyclorované dibenzodioxiny (furany)

BTEX – benzen, toluen, ethylbenzen, o,m,p-xylene

PCP – pentachlorofenol

explosiva – TNT, trinitrofenol

chlorované ethyleny

Mikropolutanty

pesticidy

průmyslová barviva

farmaka

endokrinní disruptory

bromované zpomalovače hoření

Více rekalcitrantní:

➤ pesticidy (POPs), PAU, PCB, chlorované fenoly, chlorovaná rozpouštědla, polychlorované dioxiny, textilní barviva

Méně rekalcitrantní:

➤ pesticidy, alifatické uhlovodíky



Environmentální organické polutanty

Mikropolutanty

- často nově se objevující látky, které nelze účinně odstranit běžnými procesy čištění vod, které jsou detekovány ve velmi malých koncentracích napříč planetou

Farmaka a látky z produktů osobní spotřeby (Pharmaceuticals and personal care products)

- skupina polutantů (většinou mikropolutantů), které jsou detekovány v ŽP
- farmaka, kosmetika, hygienické prostředky apod.

Nově se objevující polutanty (New emerging pollutants)

- obecně široká skupina látek antropogenního původu, nově se objevujících v ŽP

Endokrinní disruptory

- skupina látek narušující hormonální systémy živočichů





O co při biodegradaci organopolutantů jde?

- může vést k získání energie (bazální metabolismus, tzv. utilizace)

Např.: aerobní bakteriální transformace alifatických a některých aromatických látek

- se odehrává jako sekundární děj tzv. kometabolismus

Např.: anaerobní bakteriální dechlorace, houbová transformace aromatických polutantů

- může probíhat jako detoxifikační děj z hlediska organismu (eukaryota)

Např. oxidace aromatických látek pomocí houbových cytochromů z P-450 rodiny

- polutant (halogen) je akceptorem elektronů, tedy finálním cílem při dýchání

Např.: anaerobní bakteriální dechlorace



Biodegradace organopůltantů

- Biodegradace = schopnost odbourávání chemických látek (mikro)organismy
 - Přírodní látky
 - Umělé (antropogenní)
- Skoro každou organickou látku umí některé mikroorganismy odbourat



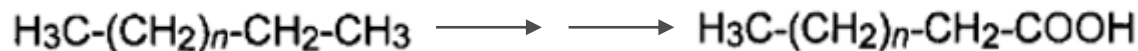
Alifatické uhlovodíky

- Nejběžnější ropné látky
- Rozkládají se snadno i biologicky
- Rozsáhlé praktické využití (pohonné hmoty, rozpouštědla, maziva...)
- Spotřeba ropy stále stoupá – stoupá i rozšíření znečištění ropnými látkami
 - úniky z dopravy
 - špatné použití
 - havárie tankerů...



Biodegradace alifatických uhlovodíků

- Bakterie i některé houby – zdroj uhlíku a energie
- Aerobní odbourávání
- Kvalitní zdroj energie a uhlíku
- Klíčovým krokem je vnesení kyslíku do molekuly
- Vzniklý alkohol je dále oxidován na mastnou kyselinu a odbourán β -oxidací





Aromatické uhlovodíky

- Běžné chemikálie s praktickým využitím
 - rozpouštědla, paliva, chemické suroviny...
- I v přírodě běžné
 - flavonoidy, chinony, aminokyseliny...
- Některé karcinogenní
 - benzen, benzo(a)pyren...
- Dělení podle počtu benzenových jader
 - monocyklické
 - polycyklické
- S počtem jader klesá rozpustnost ve vodě a zvyšuje se lipofilita a klesá biodegradabilita



BTEX

benzen, toluen, ethylbenzen, o, m, p-xyleny

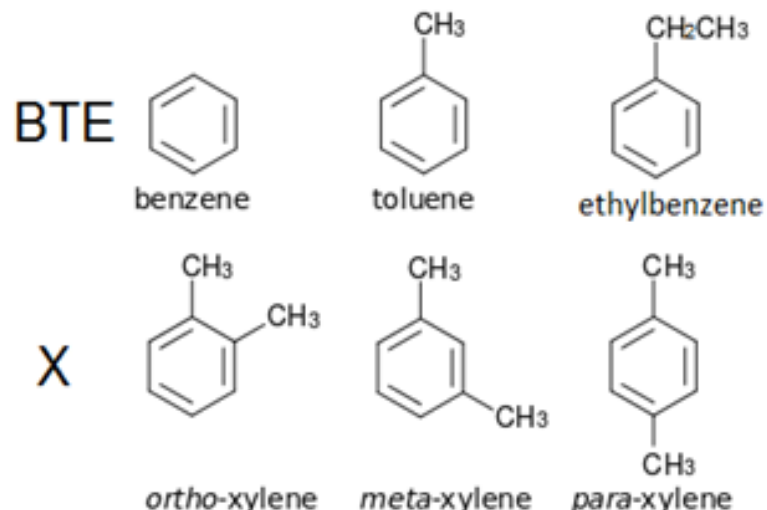
-Používají se jako rozpouštědla a prekurzory dalších látek

-Vyskytují se v ropě

-Toxické, potenciálně karcinogenní

-Kontaminace půd, vod a sedimentů

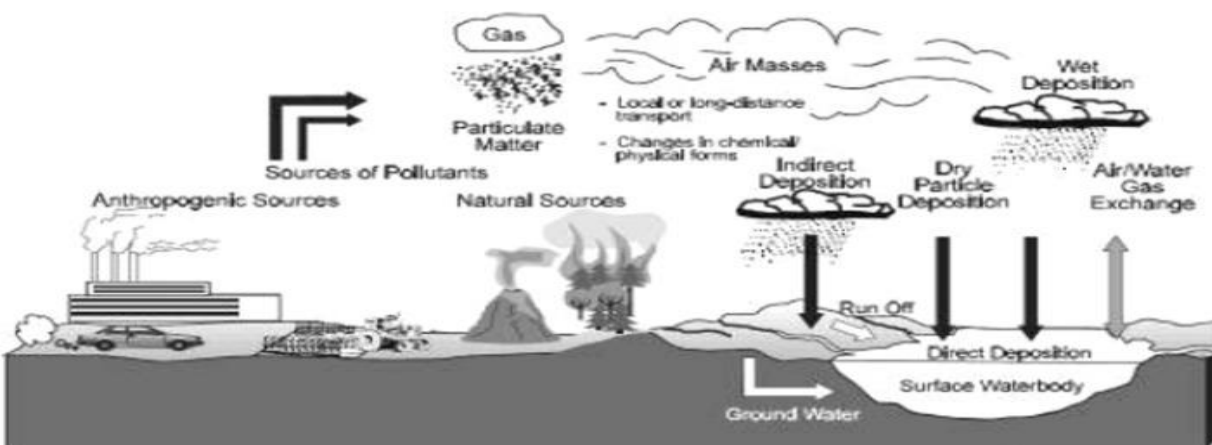
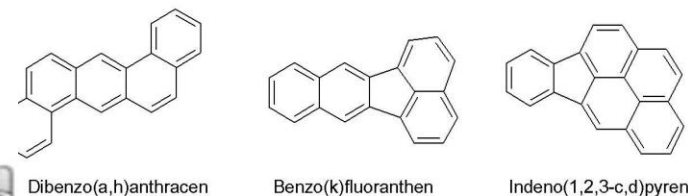
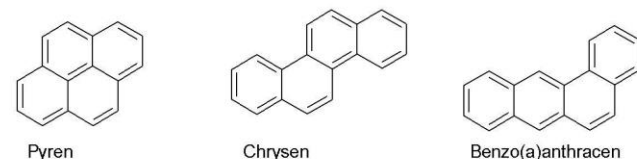
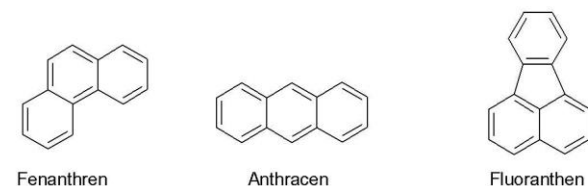
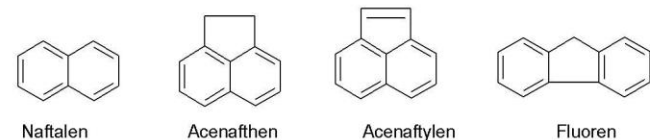
-Lipofilní, chemicky stálé, těkavé





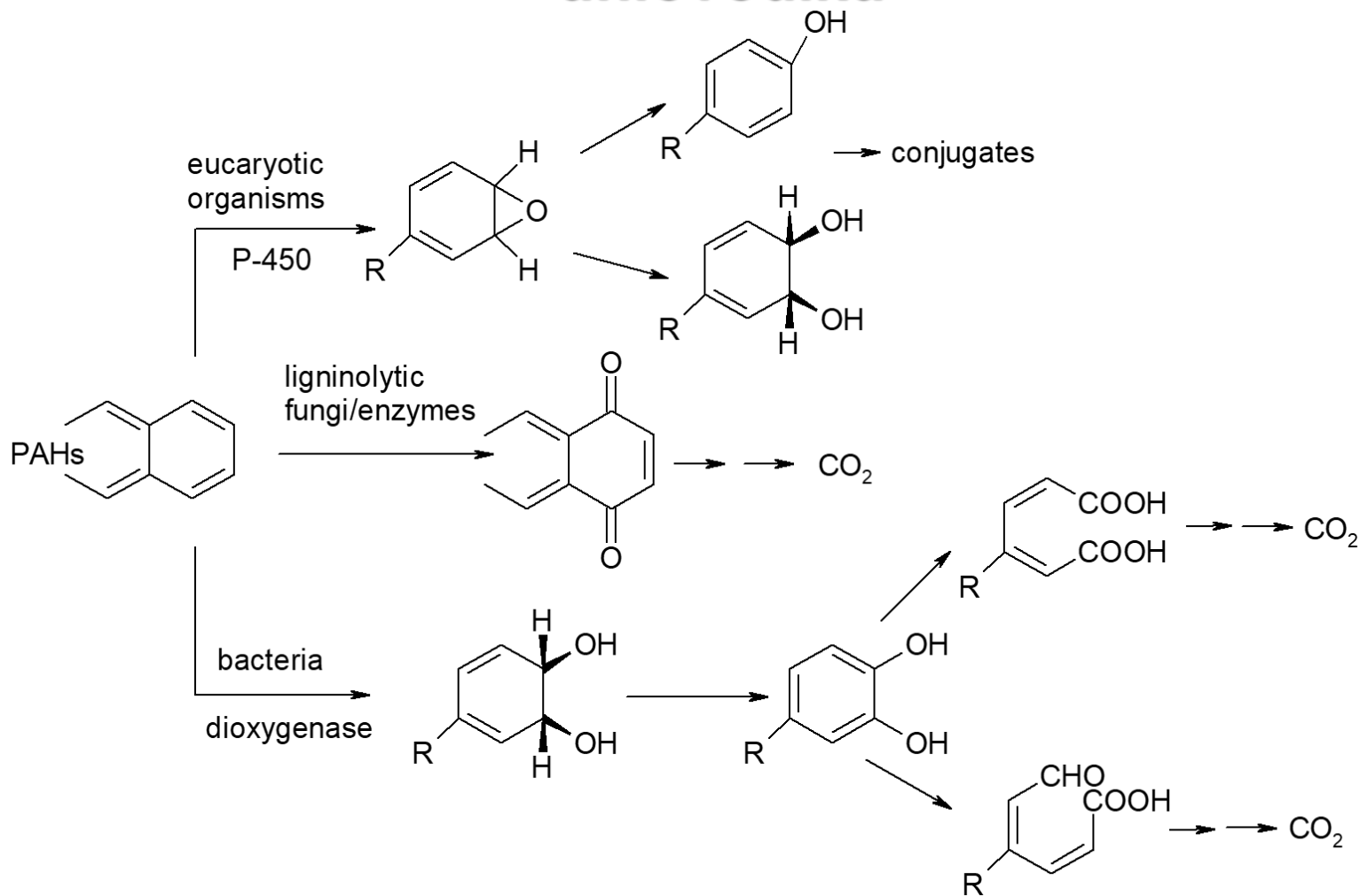
Polycyklické aromatické uhlovodíky

- Vznikají jako produkty nedokonalého hoření organického materiálu
- Mutagenní, karcinogenní
- Antropogenní zdroje znečištění
- Obvykle se sleduje 16 zástupců (EPA 610)
- Málo rozpustné ve vodě
- Kontaminace půd, vod a sedimentů
- Lipofilní, chemicky stálé, potenciálně těkavé



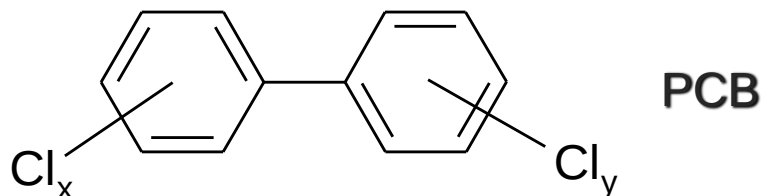


Aerobní metabolismus polycyklických aromatických uhlovodíků





Polychlorované bifenyly - PCB



- 209 kongenerů; mono až deka chlorovaný bifenyl
- Označují se čísly kongenerů
- Vyráběly se v komerčních směsích
- V ČSSR byla výroba započata roku 1959 a ukončena v roce 1984
- Celkově se u nás vyrobilo kolem 22.000 tun, z nichž přibližně 65% uniklo do životního prostředí; používány jako chladicí medium v transformátorech, přísady do barev, hydraulické oleje atd.
- Nízká akutní toxicita, karcinogenní, endokrinní disruptory, imunotoxické
- Kontaminace půd, vod a sedimentů
- Málo rozpustné ve vodě
- Lipofilní, chemicky stálé, potenciálně těkavé



Polychlorované bifenily - PCB

ČR – Lhenice: uložení několika tisíc tun půdy



USA – Hudson river: únik 590 tun PCB do řeky (General Electric)

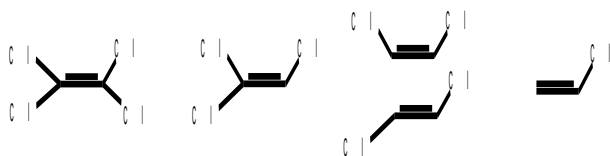


SR – Zemplínská šířava: kontaminace kanálu a přehrady z výroby PCB



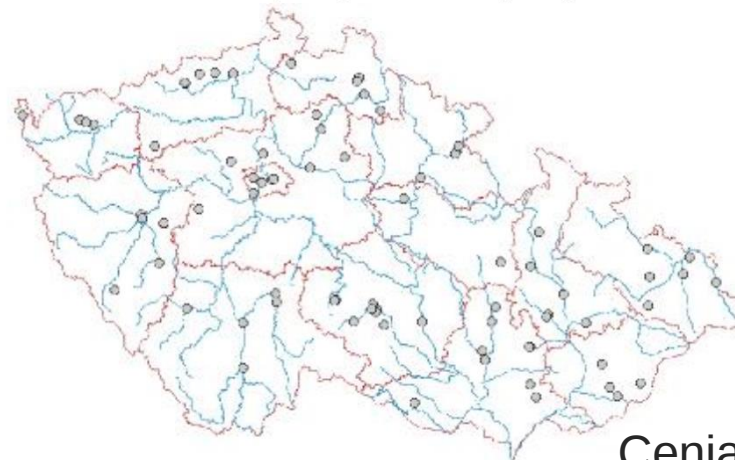


Chlorované ethyleny



- rozpouštědla organických látek
- těkavé, velmi stabilní a nehořlavý
- široce se používá pro suché čištění
- většinou ve směsi s dalšími chlorovanými uhlovodíky se užívá k odmašťování ---kovových částí v automobilovém a jiném kovodělném průmyslu
- je obsažen v některých spotřebitelských výrobcích, například odstraňovačích nátěrů
- tetra-CE karcinogen skupiny 2A
- často kontaminace podzemních vod – staré zátěže

Přehled výroby nebo nakládání ve vybraných odvětvích průmyslu ČR



Cenia



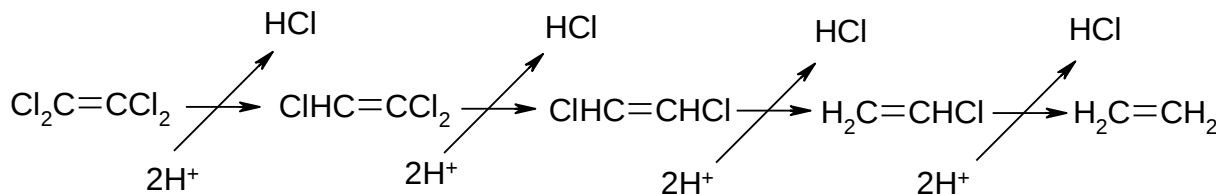
Dehalogenace - Transformace alifatických halogenuhlov

Bakteriální aerobní oxidativní dehalogenace

- odštěpení HX, spojeno s oxidací molekuly
- lépe reagují látky s menším počtem halogenů v molekule oxidované
halogenované látky jsou často velmi toxické

Bakteriální anaerobní reduktivní dehalogenace

- náhrada halogenu vodíkem, lépe reagují vícehalogenované látky
- halogenovaná látka funguje jako konečný akceptor elektronů v respiraci
- pomocí bakterií vhodné pro: chlorovaná rozpouštědla, chlorfenoly i pro
vysoce chlorované PCB a pod.
- vhodné kombinovat s následným aerobním procesem možno použít in-situ
např. pro podzemní vody

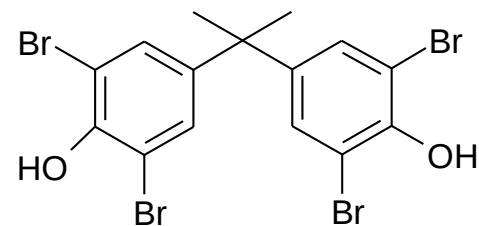


Desulfitobacterium, Dehalospirillum, Sulfurospirillum, Dehalobacter, Dehalococcoides

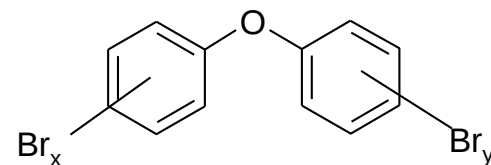


Polybromované zhášecí hoření

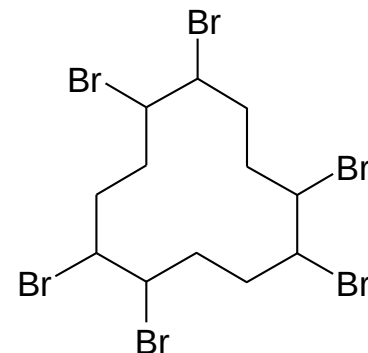
- látky používané k zamezení hoření:
 - polybromované bifenylethery (PBDE)
 - hexabromcyklododekan (HBCD)
 - tetrabromobisfenol A (TBBPA)
- použití v elektronice, domácích textiliích, nábytku apod.
- detekovatelné v domácím prachu
- některé již zakázány (penta-BDE a okta-BDE)
- hexabrombifenyl = POPs
- lipofilní, chemicky stálé
- thyroidní ED, některé pravděpodobně estrogení ED



TBBPA



PBDE



HBCD



Per a polyfluorované



Perfluorocarboxylic acids
(ex. PFOA)



Perfluorosulfonic acids
(ex. PFOS)



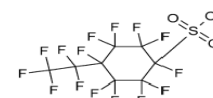
Fluorotelomer alcohol
(ex. 8:2 FTOH)



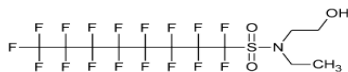
Perfluorophosphonic/phosphinic acids
(ex. If R=OH then PFOPA
If R=C8 perfluoroalkane then 8:8 PFPI)



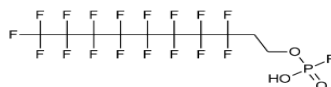
Perfluorosulfonamide
(ex. FOSA)



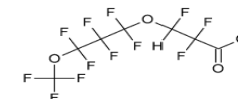
Perfluorinated cyclo sulfonates
(ex. PFECHS)



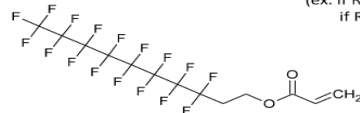
Perfluorosulfonamidoethanol
(ex. N-EtFOSE)



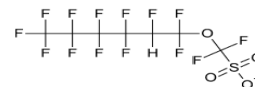
Fluorotelomer phosphate esters
(ex. if R= OH then 8:2 monoPAP
if R= 8:2 FTO ester then 8:2 diPAP)



Polyfluorinated ether carboxylates
(ex. 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate)



Polyfluorinated polymeric unit
(ex. 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl acrylate)



Polyfluorinated ether sulfonates
(ex. Perfluoro [hexyl ethyl ether sulfonate])

- syntetické fluorované látky (včetně jejich oligomerů a polymerů); persistentní látky s bioakumulačním potenciálem
- od poloviny 90. let se výzkum zaměřuje na fluorované uhlovodíky s delším řetězcem – v průmyslových směsích C4 - C20
- Lipofilní, odolnost vůči hydrolýze, fotolýze, mikrobiální degradaci a metabolismu obratlovců
- zdroje: freony, teflon, halothan -- hasící pěny, impregnace, použití s teflonem: tkaniny, papír, nábytek, nádobí...prostě všude
- hepatotoxické, karcinogenní, ED thyroidních hormonů (štítné žlázy); poruchy imunitního a nervového systému a zvýšená mortalita mláďat
- PFOS a PFOA = POPs květen 2019
- Hepatotoxické, karcinogenní, ED thyroidních hormonů (štítné žlázy); poruchy imunitního a nervového systému a zvýšená mortalita mláďat;

