

# Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí Pedosféra

(07)

## Znečištění půd

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# 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  $\mu\text{m}$  – 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.

# Pedosféra

**Negativní vlivy se projevují:**

- ↪ degradací až destrukcí půdního pokryvu
- ↪ ovlivněním vodního režimu krajiny
- ↪ kontaminací až intoxikací půd

**Produkt dlouhodobého biofyzikálního přetváření hornin.**

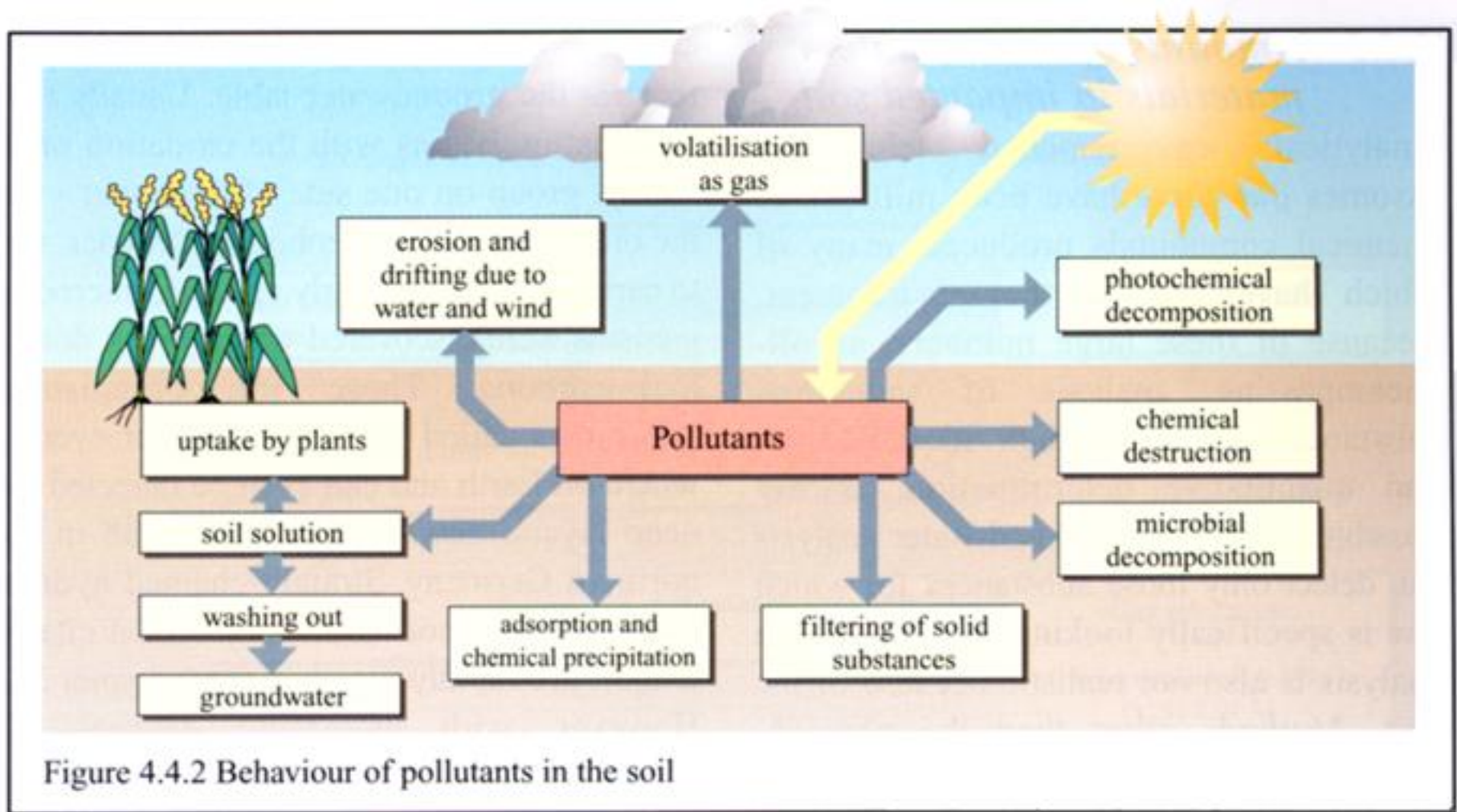
**Přeměna matečné horniny na půdu – 1 cm – 100 až 400 let.**

**Přeměna = f (klimatických podmínek, druhu a množství půdních mikroorganismů, vegetačního krytu, reliéfu, a podloží, činnosti člověka)**

# Samočistící schopnost půdy

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

# Chování polutantů v půdách



# Mechanismy vazeb polutantů v půdách

## Fyzikální:

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

## Chemické:

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

## Biochemické:

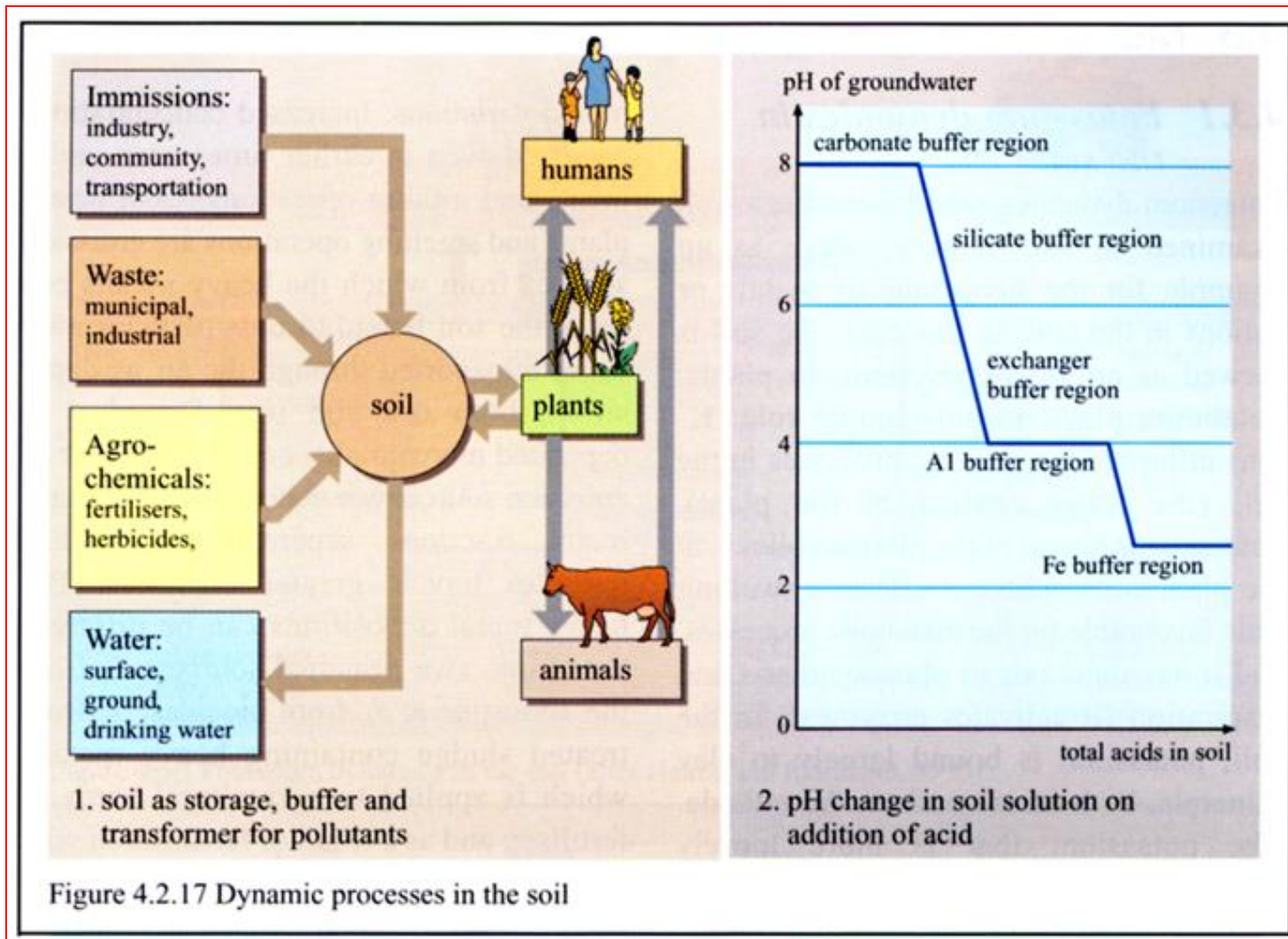
- ↪ zabudování nízkomolekulárních organických molekul do málo reaktivních makromolekul
- ↪ mikrobiální rozklad – metabolismus, kometabolismus
- ↪ biomethylace

# 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





# Znečištění půd

## Zdroje:

### Atmosférická depozice:

- ↪ Spalování fosilních paliv (S, N)
- ↪ Automobilová doprava (Pb, Pt, PAHs)
- ↪ 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)

# Znečištění půd

## Agrochemikálie:

- ↪ Herbicidy (2,4-D; 2,4,5-T)
- ↪ Insekticidy (DDT, HCB)
- ↪ Fungicidy (Cu, Zn, Hg..)
- ↪ Akaricidy
- ↪ Hnojiva (Cd, U z fosforečnanů)

## Likvidace odpadů:

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

# Znečištění půd

## Průmyslové zdroje:

- ↪ plynárny
- ↪ chemický průmysl

## 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**
- ↪ **fytotoxicita**
- ↪ **likvidace kontaminovaných budov a zařízení**
- ↪ **požáry a výbuchy**
- ↪ **kontaminace vody**

# Půdní pH a příjem kovů

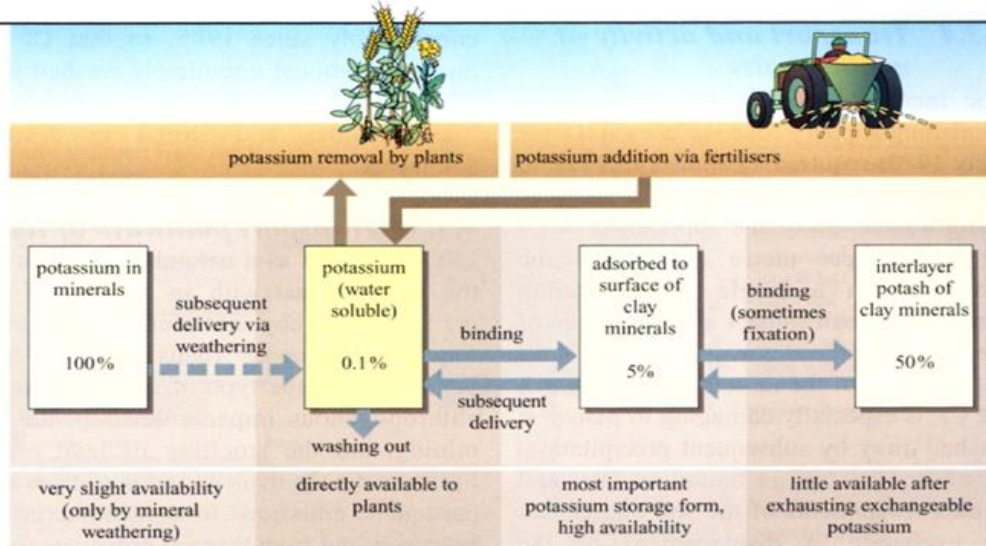


Figure 4.3.1 Potassium dynamics in the soil (after Heintz and Reinhardt, 1993)

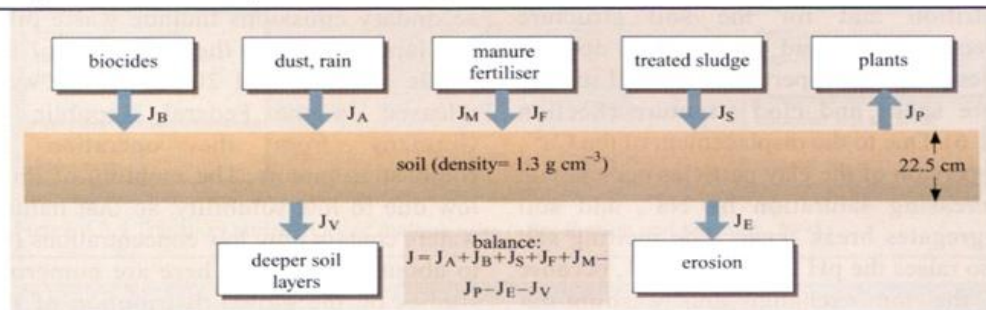


Figure 4.3.2 Balancing out heavy metals in the upper soil layer

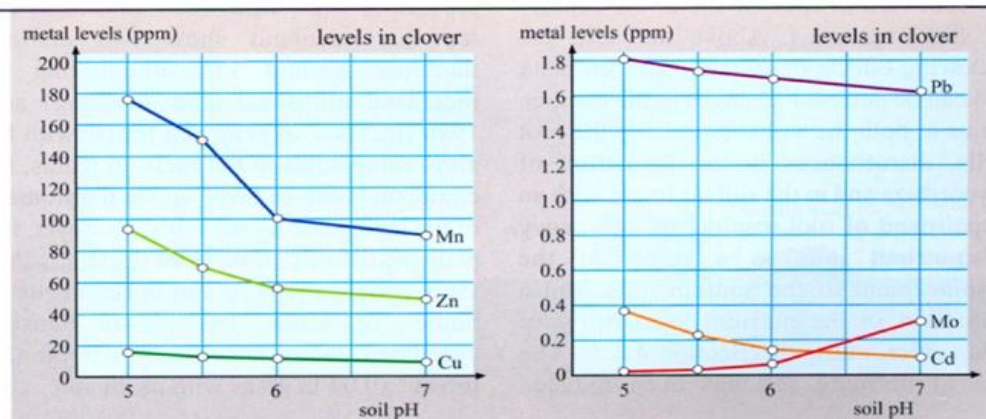
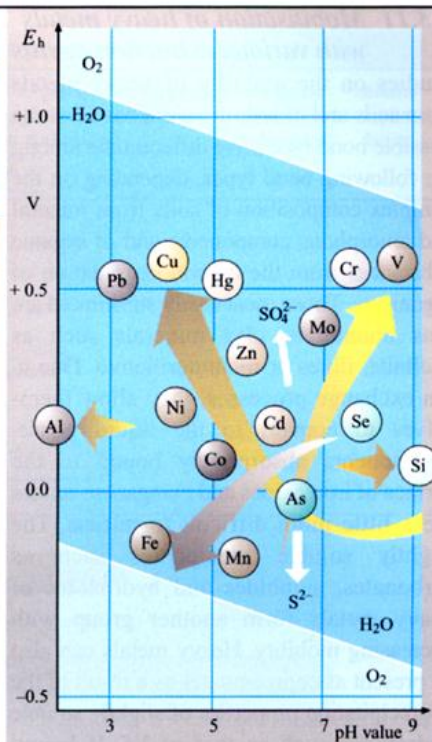
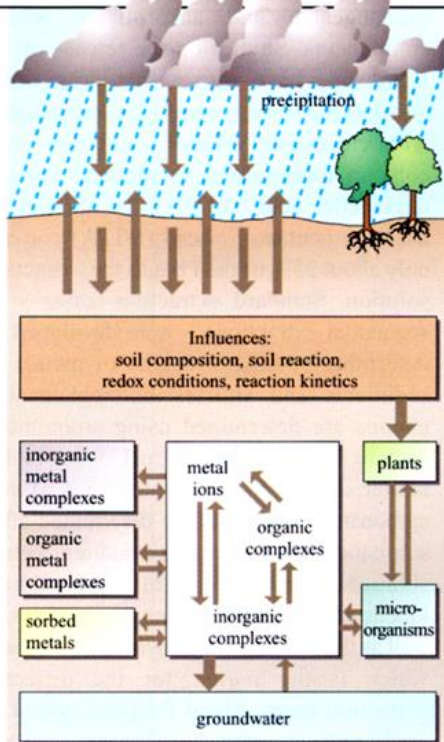


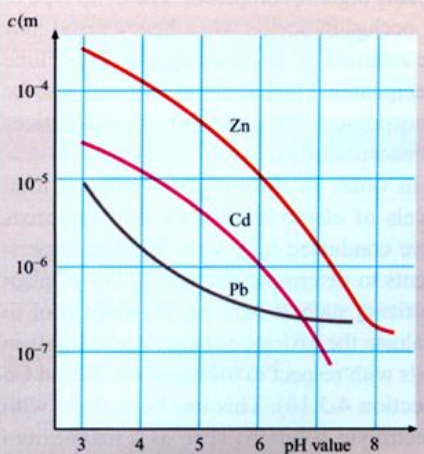
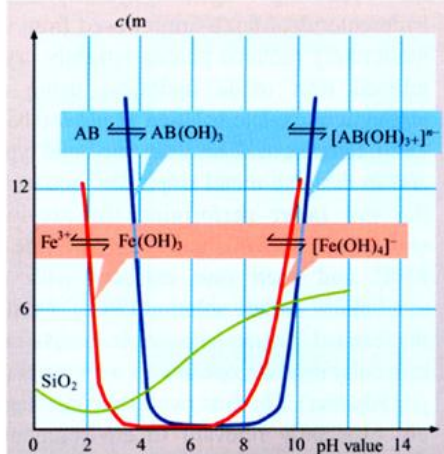
Figure 4.3.3 Soil pH and uptake of metals

# Chování těžkých kovů v půdách



1. Influencing parameters and heavy metal reactions

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

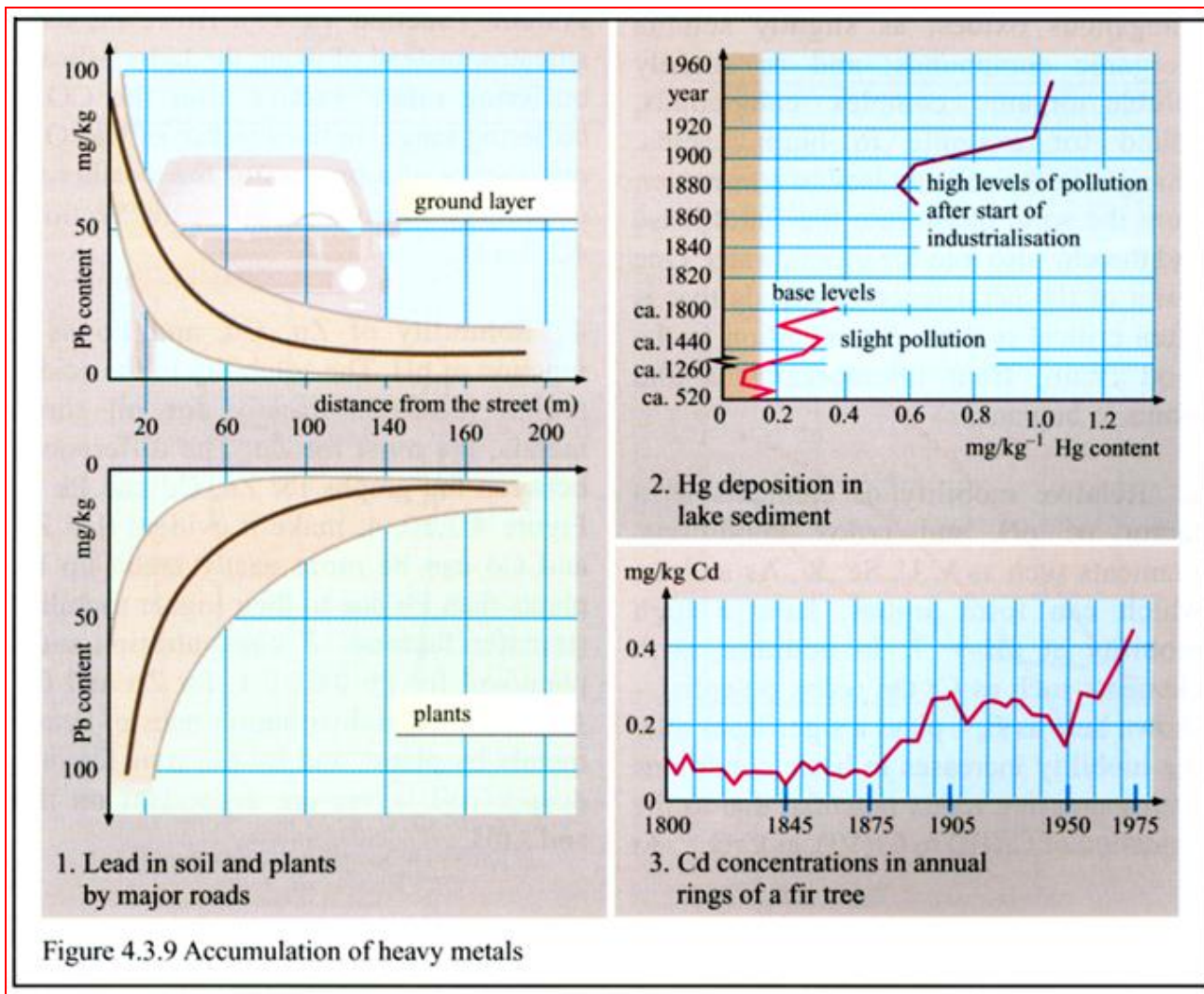


3. pH-dependent solubility of Si, Al and Fe

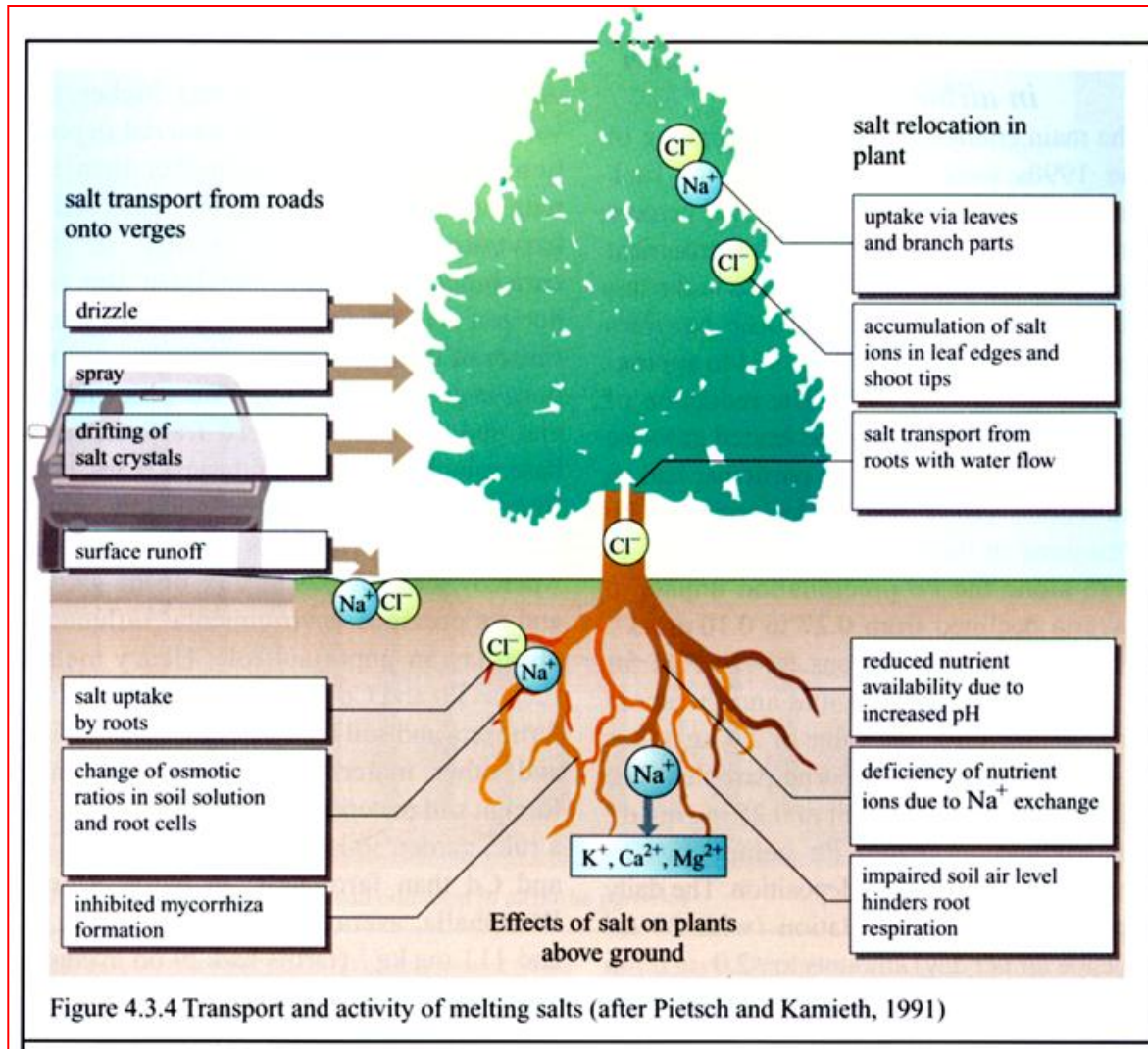
4. Solubility of Zn, Cd and Pb as a function of pH

Figure 4.3.10 Behaviour of heavy metals in the soil

# Akumulace těžkých kovů



# Transport a působení posypových solí





# Dopad průmyslových procesů

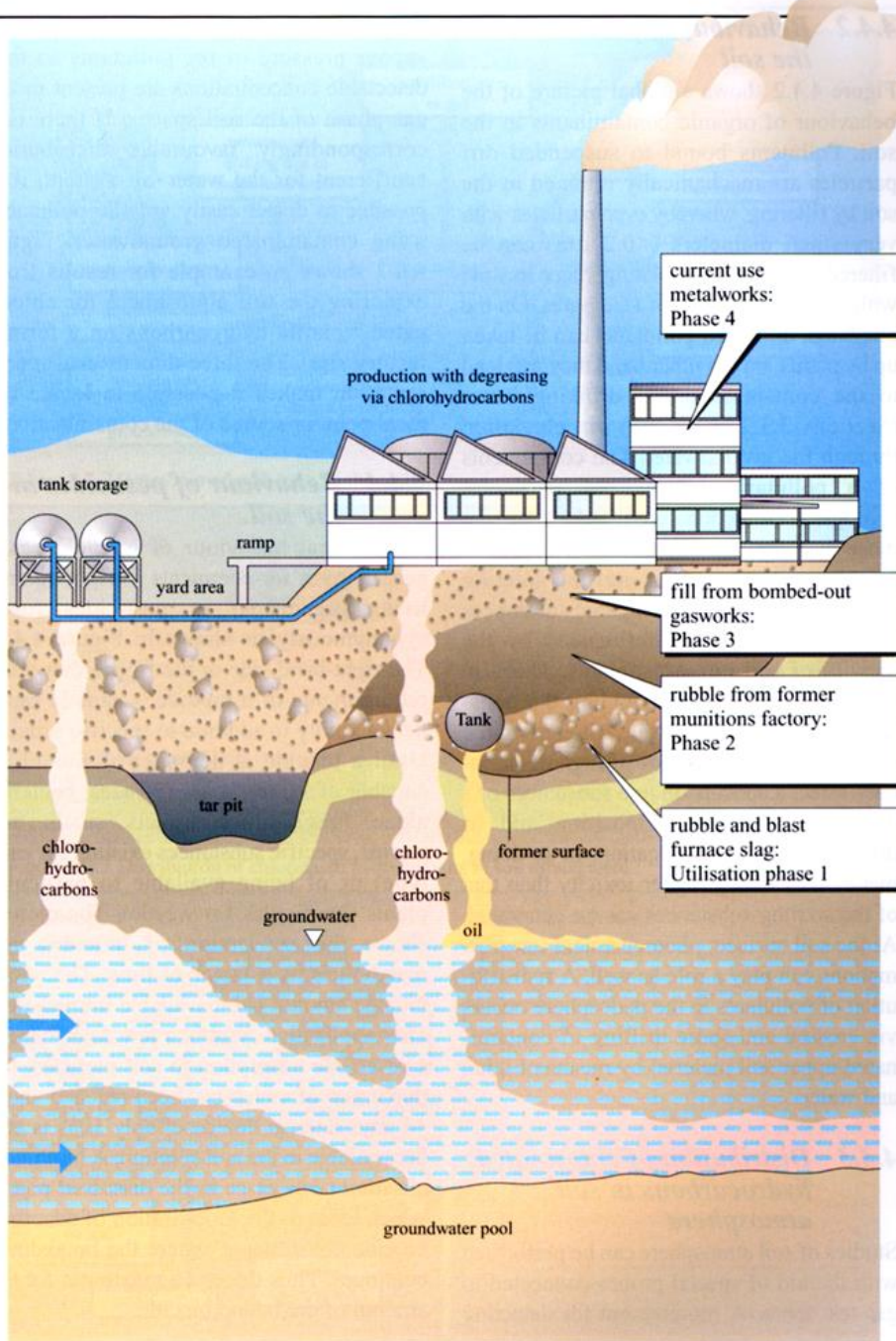
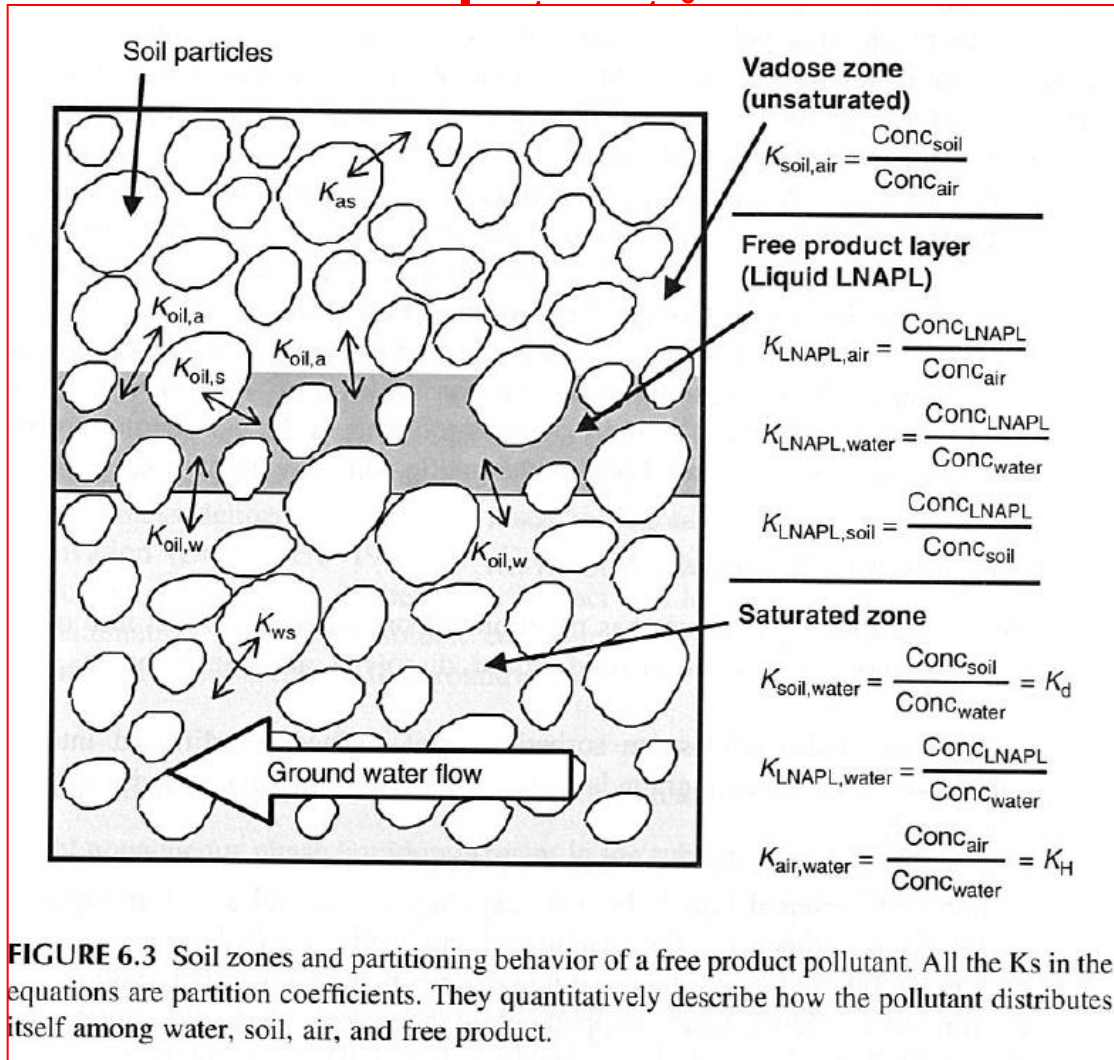


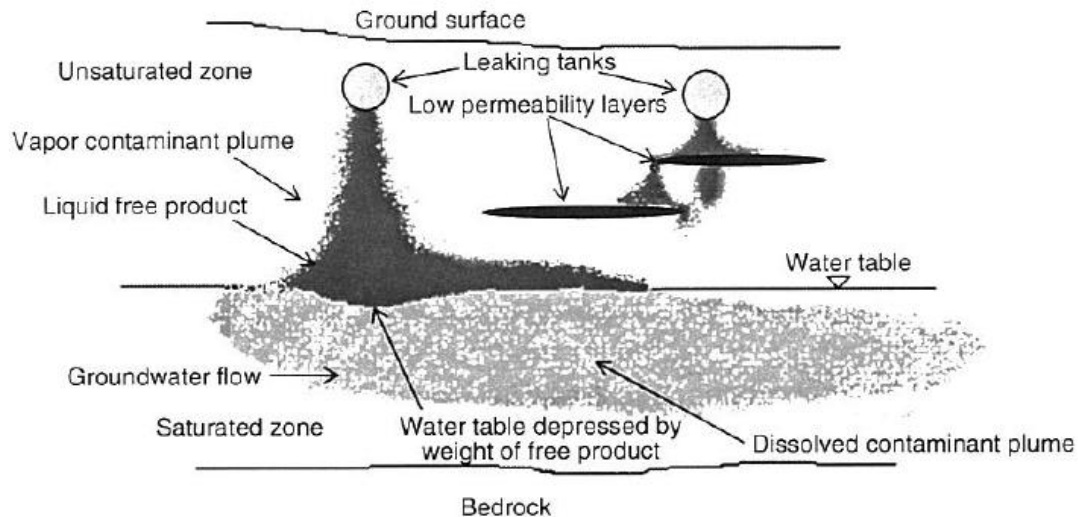
Figure 4.4.1 Example of an impacted industrial area (after Schultheiß and Goos, 1993)

# Půdní zóny a chování



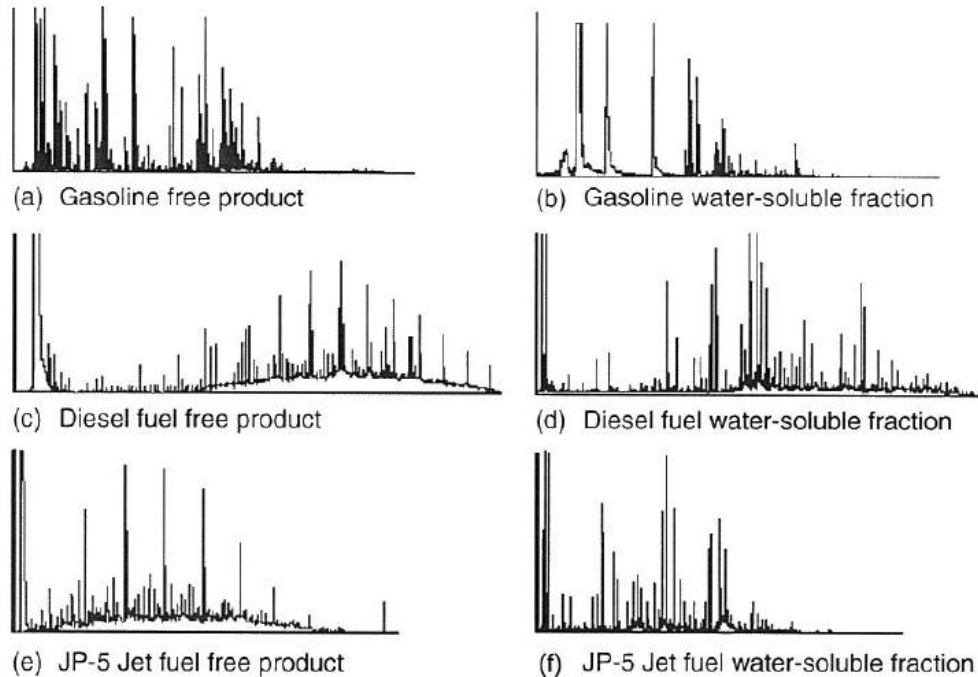
**FIGURE 6.3** Soil zones and partitioning behavior of a free product pollutant. All the  $K$ s in the equations are partition coefficients. They quantitatively describe how the pollutant distributes itself among water, soil, air, and free product.

# Znečištění půd - LNAPL



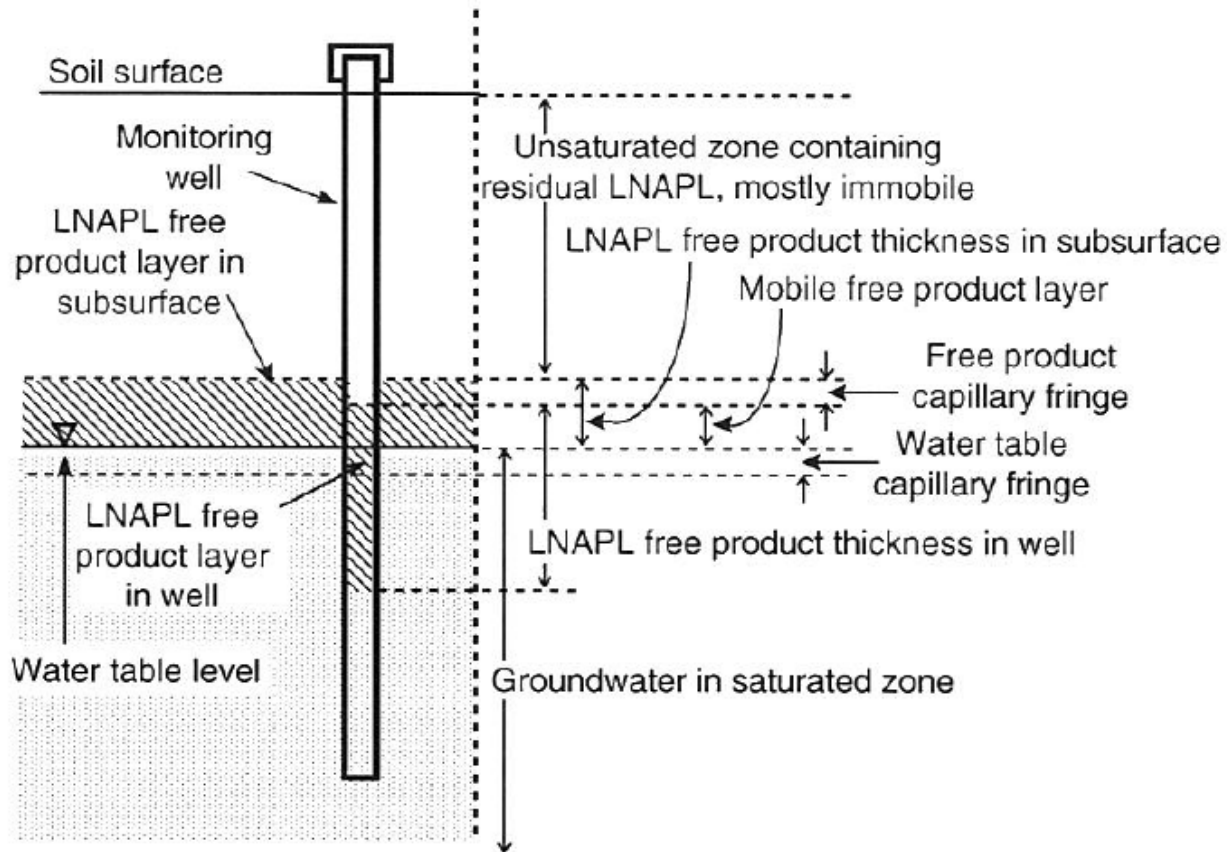
**FIGURE 6.4** Light nonaqueous phase liquids (LNAPL) fuel leaking from underground storage tanks migrates downward under gravity. Enough fuel free product has leaked from the left tank to reach the saturated zone and spread out above the water table, moving in the direction of groundwater flow. The 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

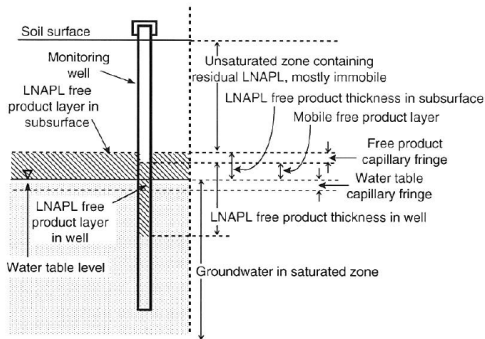
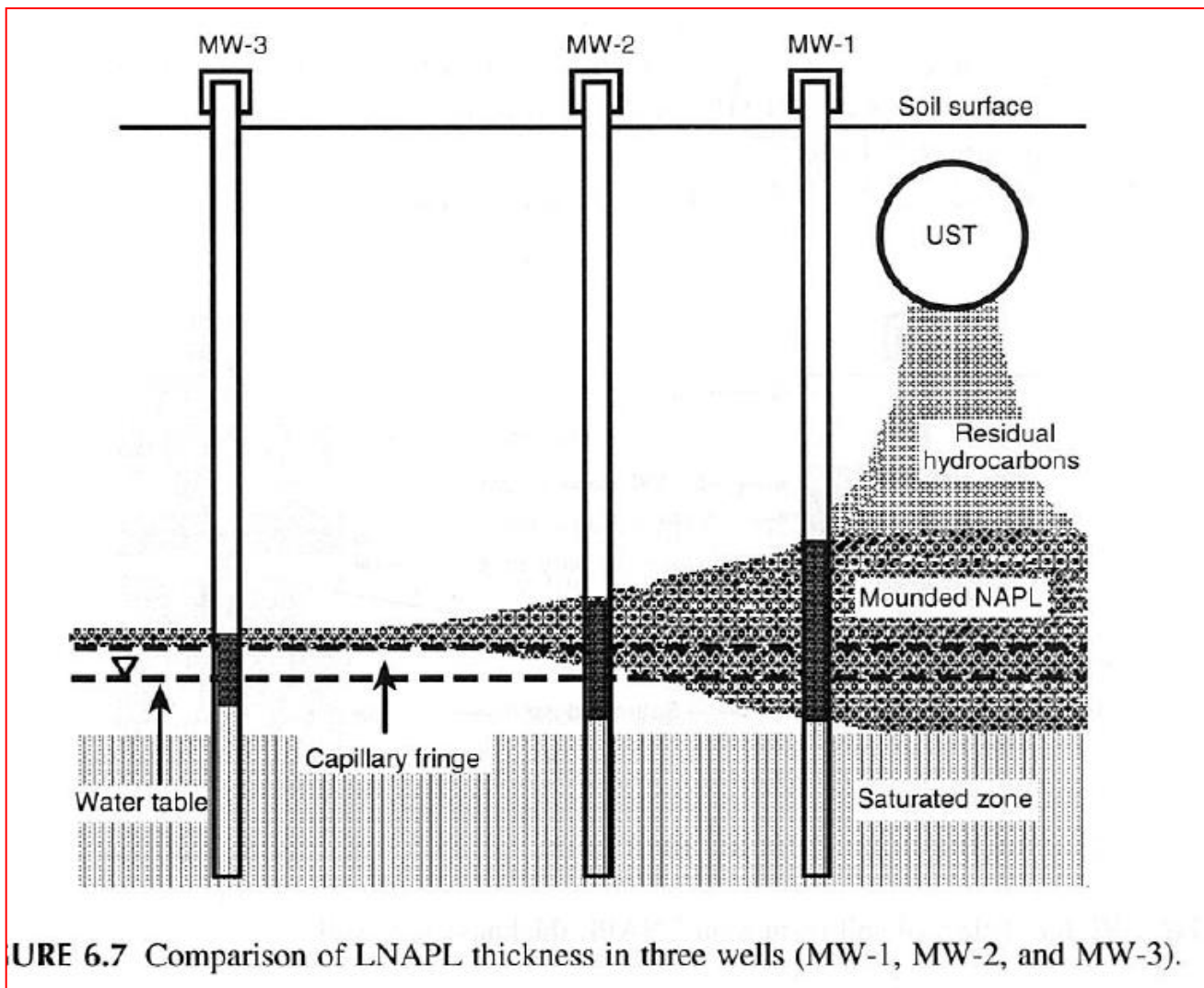


FIGURE 6.6 Thickness of LNAPL accumulated in a well compared to thickness in adjacent subsurface.

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)

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

Water density is  $1.0 \text{ g/cm}^3$

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

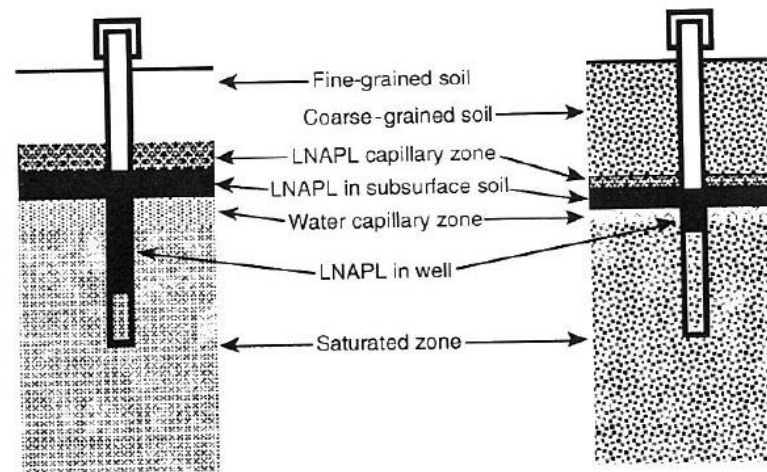


FIGURE 6.8 Effect of soil texture on LNAPL thickness in a well.



# Znečištění půd - LNAPL

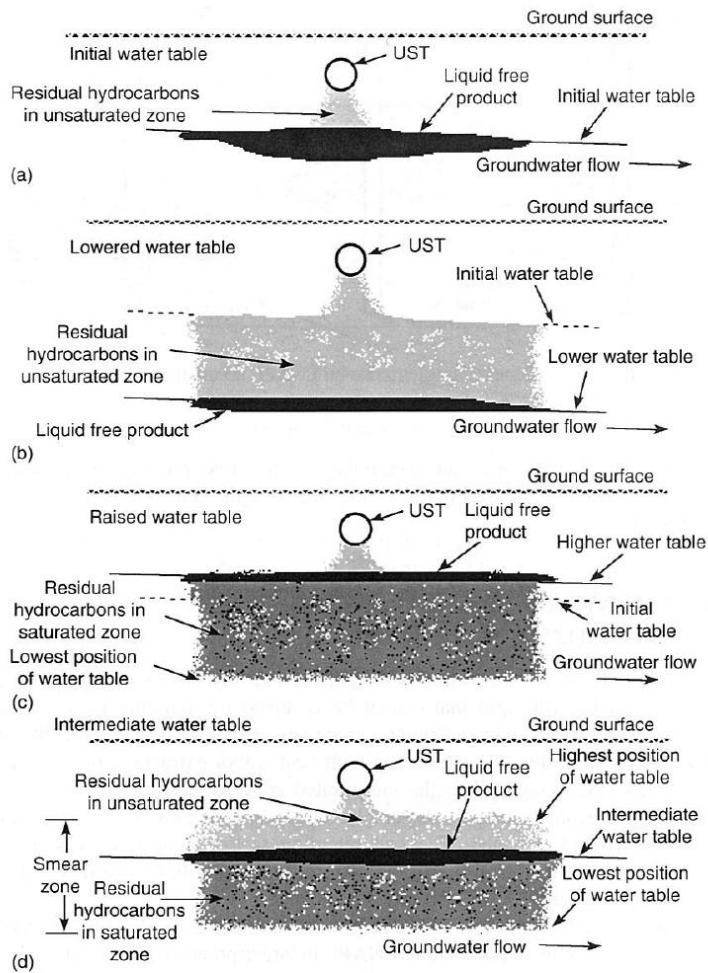


FIGURE 6.9 Spreading of LNAPL into a "smear zone" because of water table fluctuations.

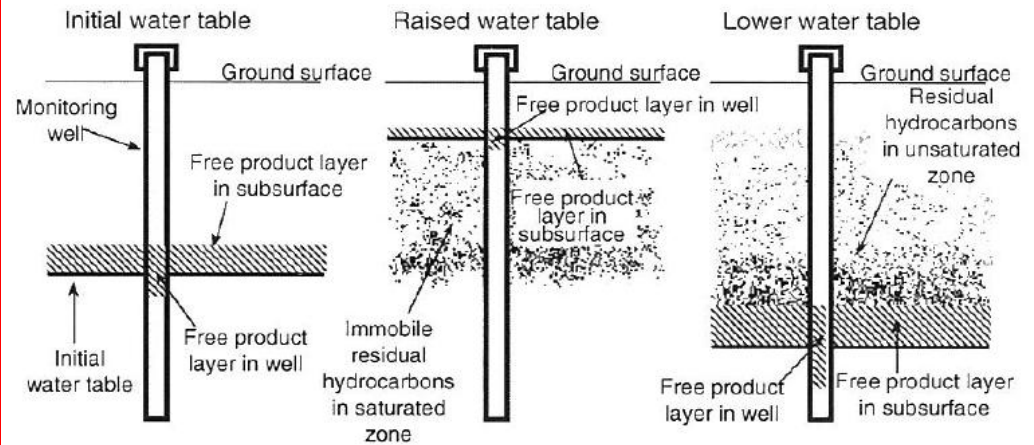


FIGURE 6.10 Effect of fluctuating water table on LNAPL accumulation in a well.

# Znečištění půd - LNAPL

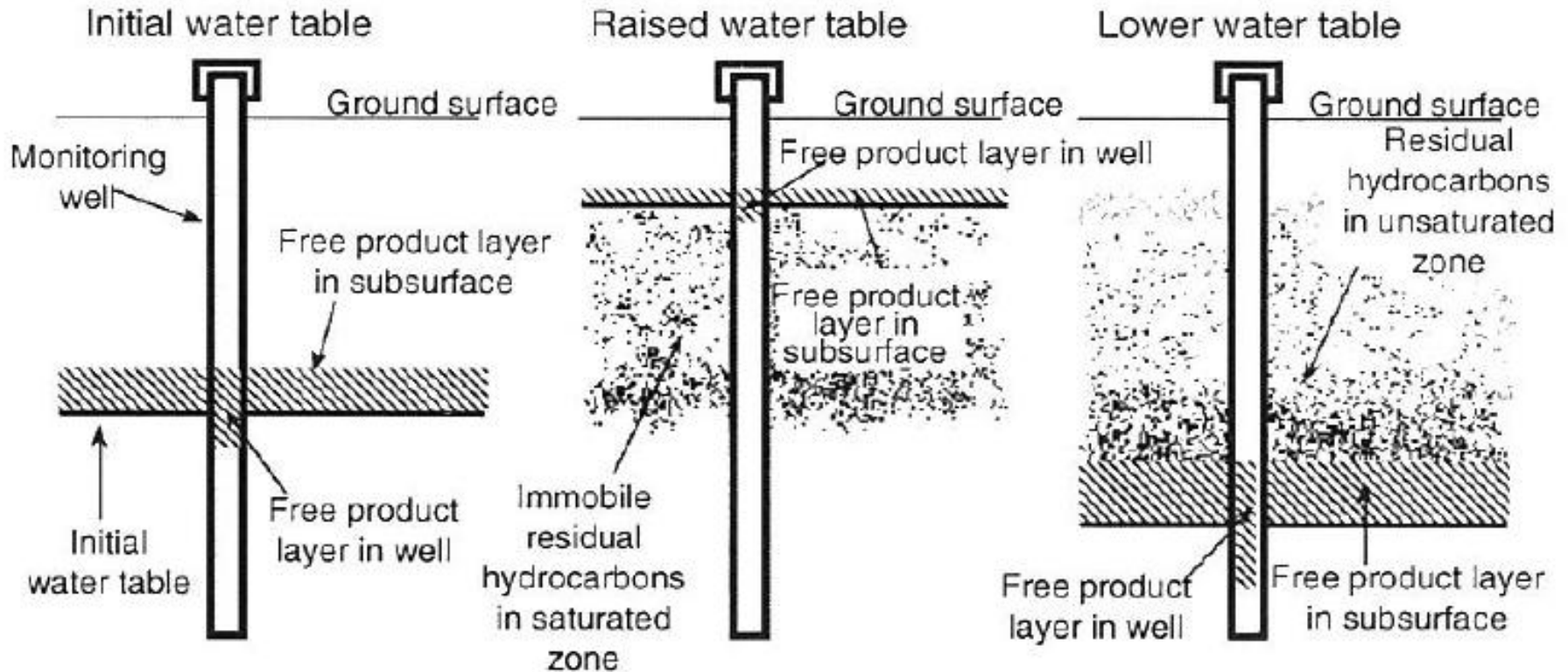
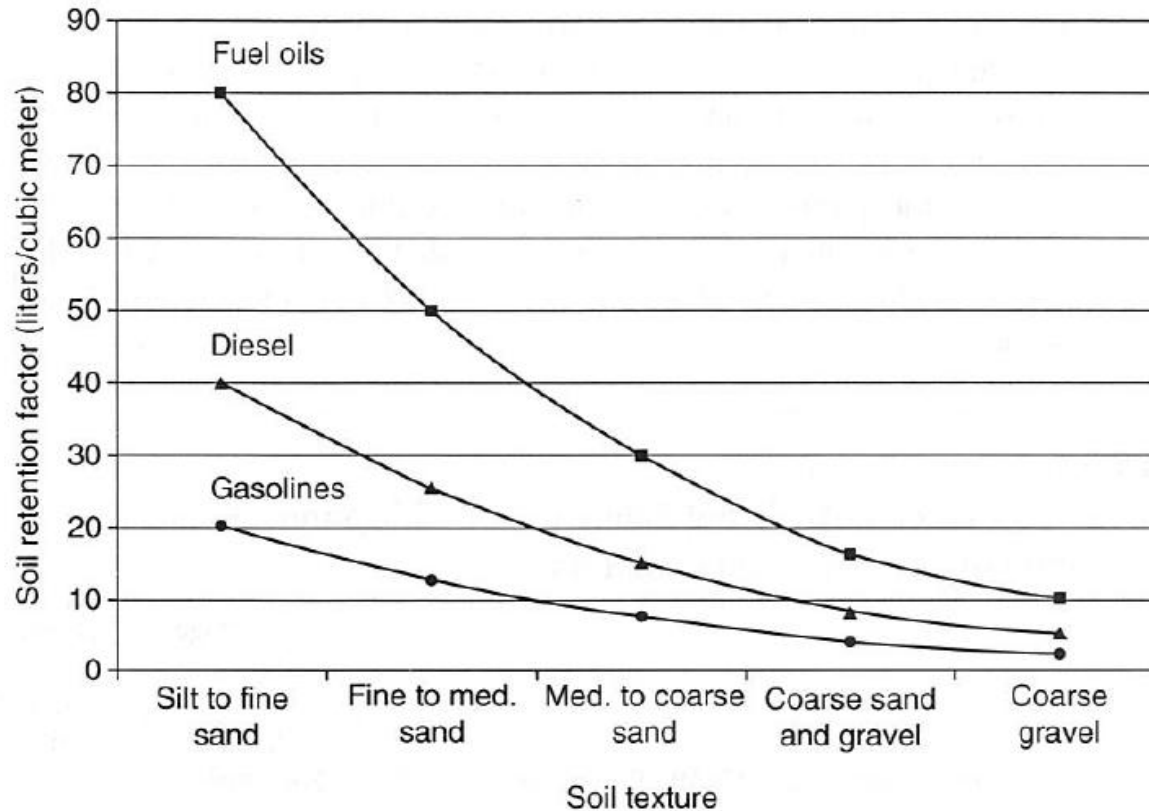


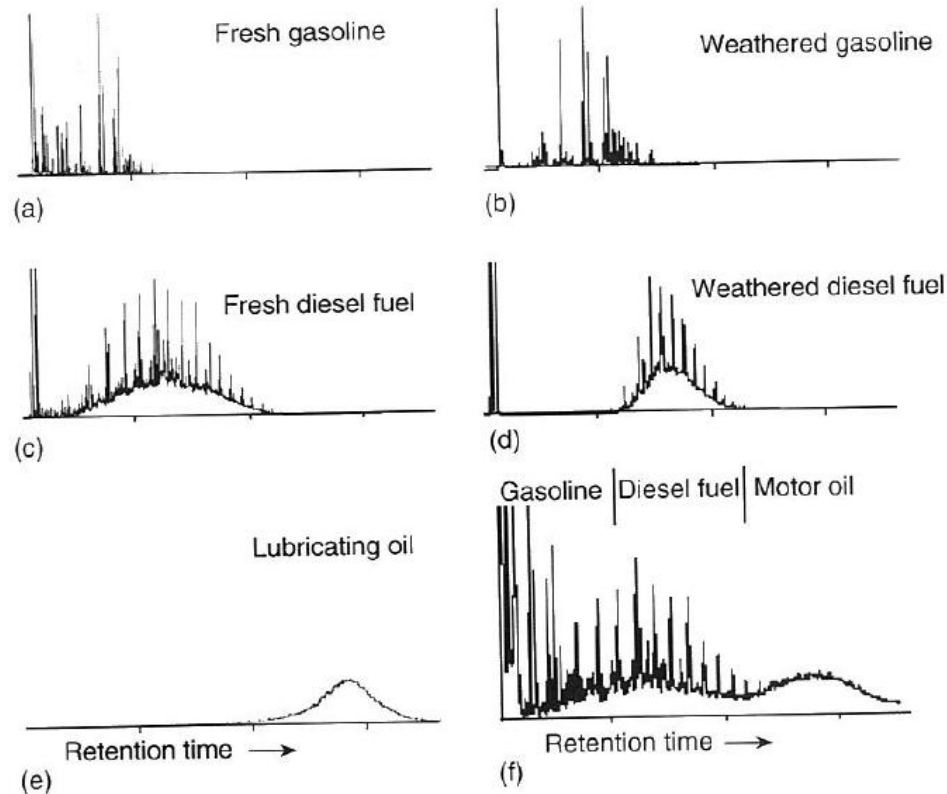
FIGURE 6.10 Effect of fluctuating water table on LNAPL accumulation in a well.

# 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  $1.85 \text{ g/cm}^3$  and LNAPL densities of  $0.7$ ,  $0.8$ , and  $0.9 \text{ g/cm}^3$  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

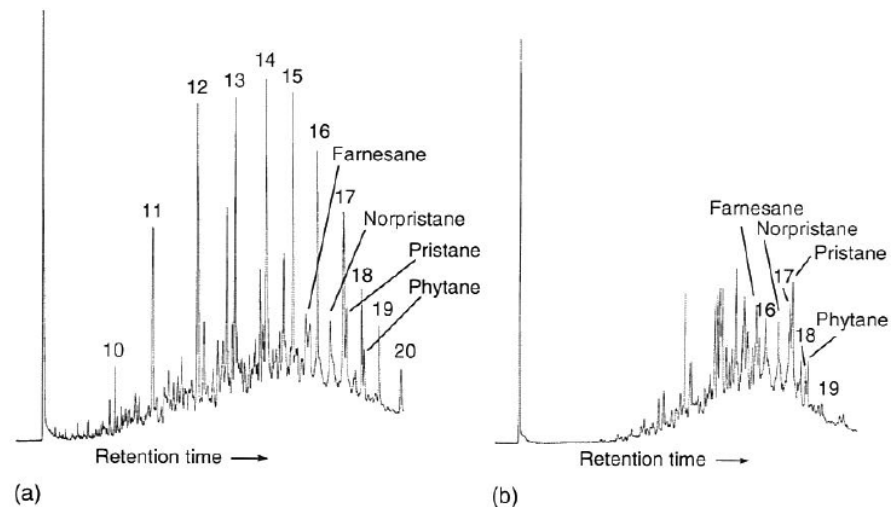


**FIGURE 6.12** Gas chromatograms (GC) showing the differences in chromatographic signatures between different types of fresh and weathered petroleum hydrocarbon free product. Figure (f) at lower right is a GC of free product containing a mixture of gasoline, diesel fuel, and motor oil. Humps, where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

# Znečištění půd - LNAPL

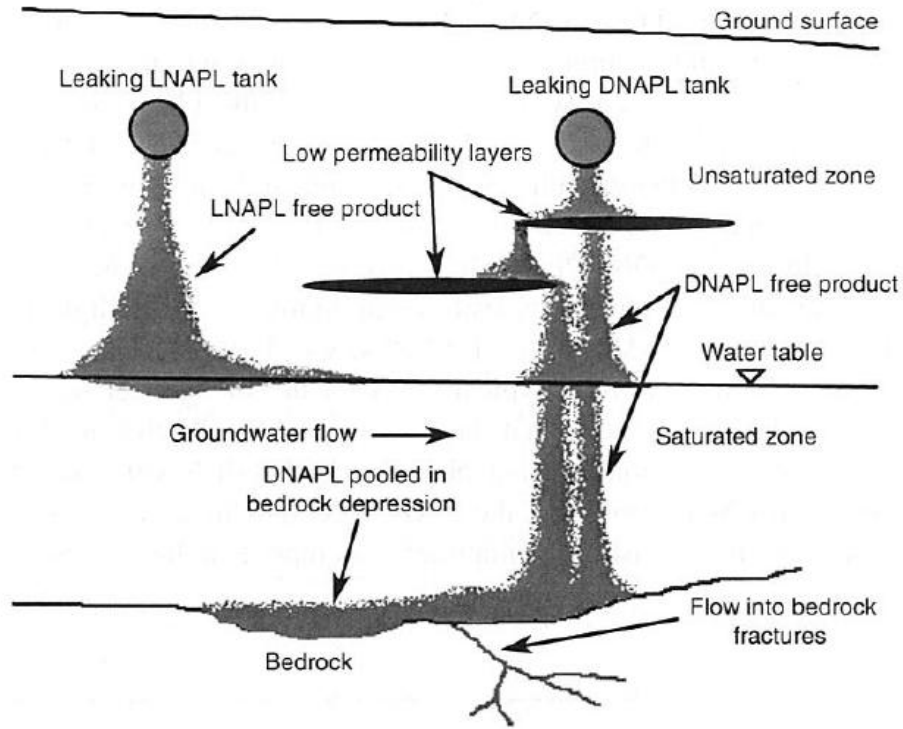
Christensen and Larsen (1993) found a linear relation between the age of diesel oils and the C17/pristane peak-height ratio. From their data, it appears possible to determine the age of a diesel spill to within about 2 years, if it meets the following criteria:

- 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.



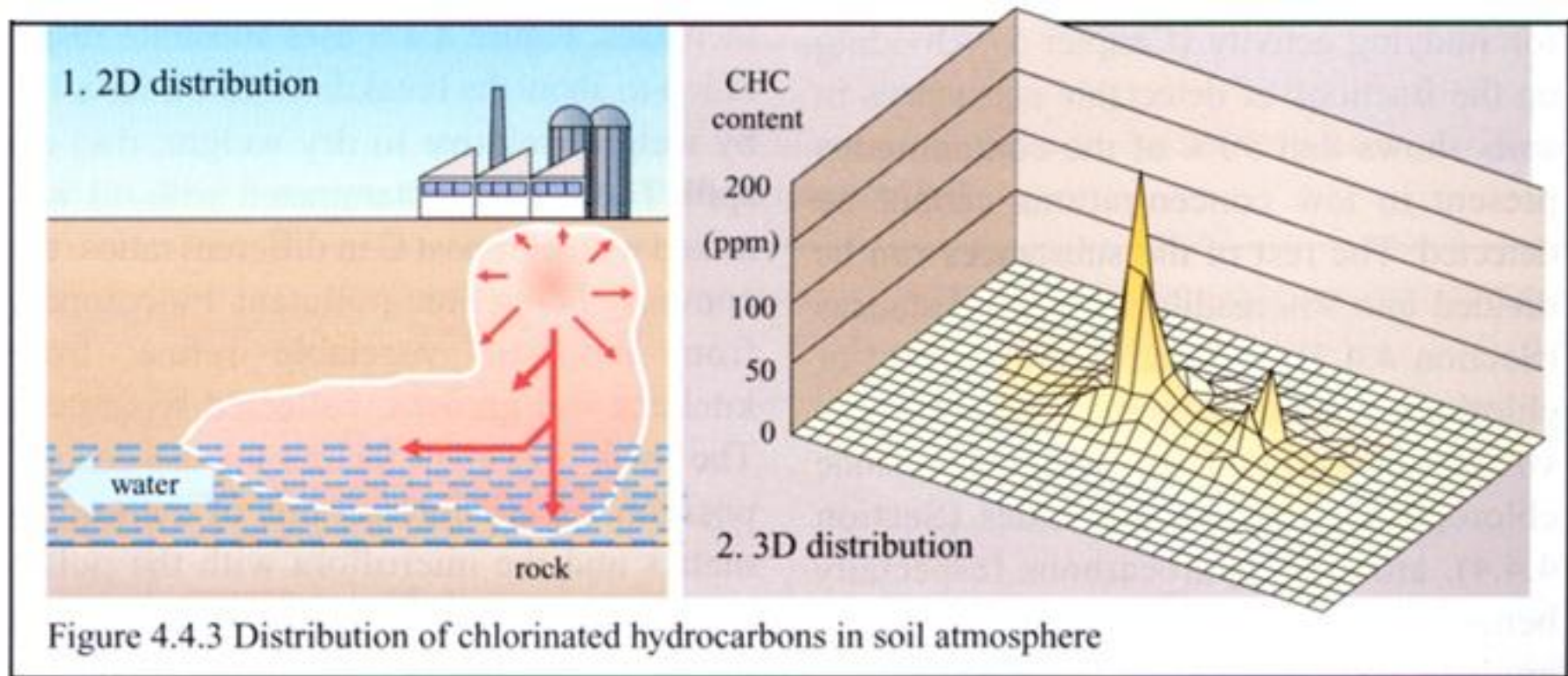
**FIGURE 6.13** (a) A gas chromatogram of typical fresh No. 2 diesel oil. The numbered peaks are linear *n*-alkanes, where the number represents the carbon number (e.g., C17) of the alkane. The *n*-alkanes are the most abundant compounds in fresh diesel fuels and dominate the composition. The peaks of 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



# Limitní obsahy polutantů v půdách

Limitní obsahy polutantů  
v půdách

Limitní obsahy polutantů  
v půdách [mg.kg<sup>-1</sup>]  
náležících do  
zemědělského půdního  
fondu

Výluh 2 M HNO<sub>3</sub>

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

# Limitní obsahy polutantů v půdách

Ukazatel znečištění zeminy	Hodnota přípustného znečištění [mg.kg <sup>-1</sup> 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

# 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 <sub>2</sub>						
acetic acid (buffer)	CH <sub>3</sub> COOH + CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COONa						
acetic acid (reducing)	CH <sub>3</sub> COOH + NH <sub>2</sub> OH						
oxalic acid (buffer)	(COOH) <sub>2</sub> + (COONH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>						
diluted mineral acid	HNO <sub>3</sub>						
digestion: acid mixture + HF	HCB + HNO <sub>3</sub> + HF						
aqua regia	HCB +						
alkaline fusion (extracts + acid)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>						
basic solution				NaOH			
complex formers	EDTA, DTPA						
complex formers	citric acid (hot)						

Figure 4.3.11 Mobilisation of heavy metals with various extraction agents

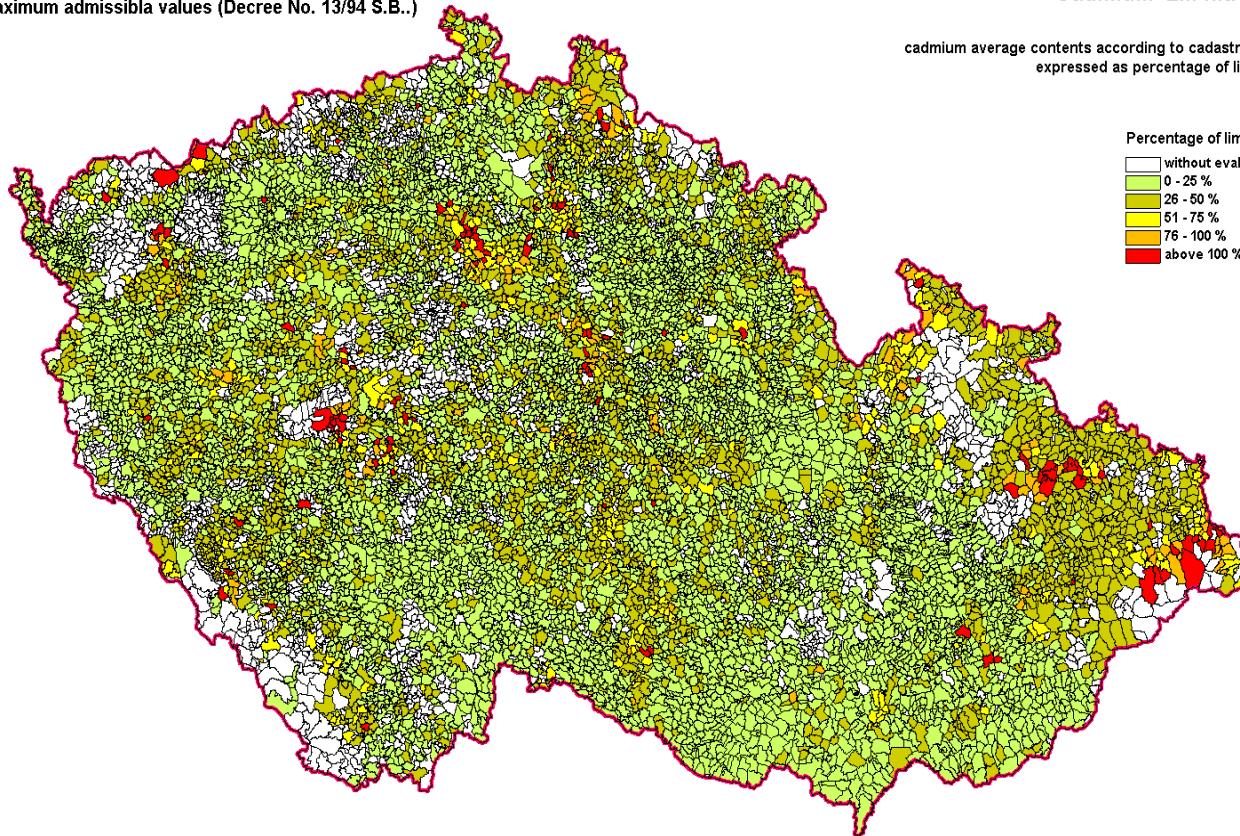
# Obsahy Cd v půdách ČR

**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



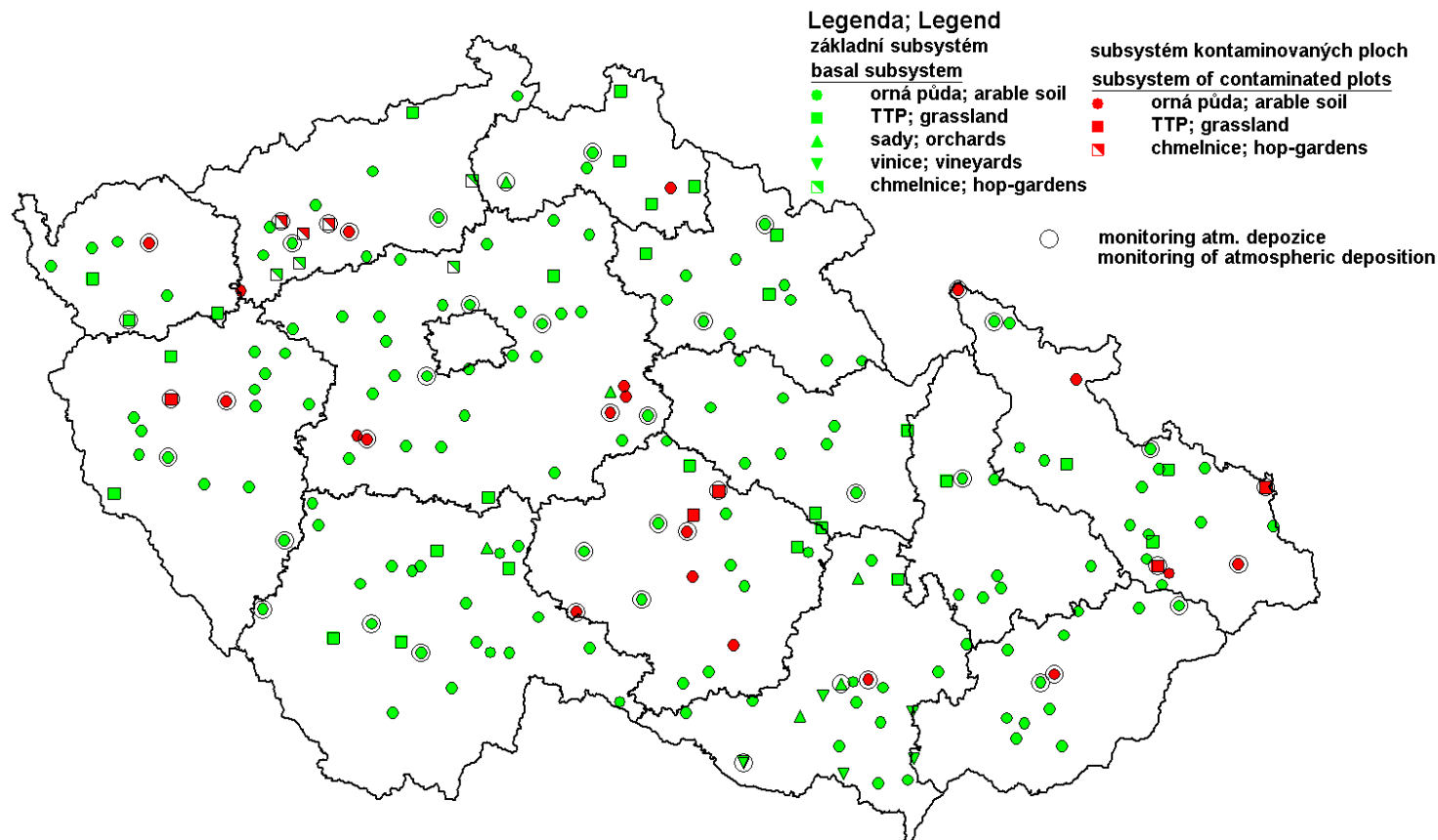
Percentage of limit values

- without evaluation
- 0 - 25 %
- 26 - 50 %
- 51 - 75 %
- 76 - 100 %
- above 100 %

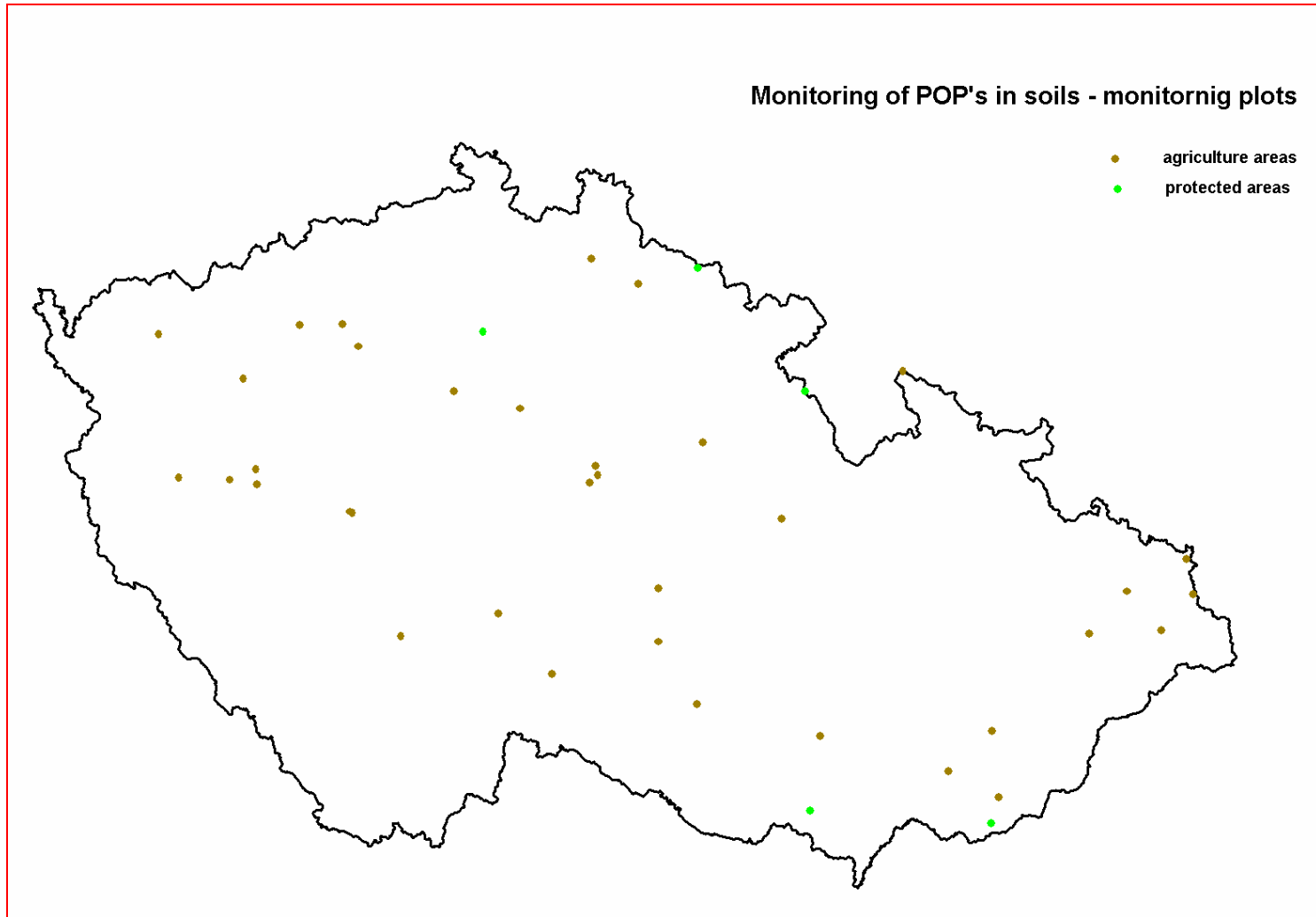
# Bazální monitoring půd

## 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



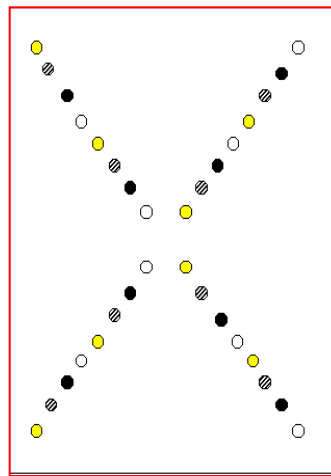
no.. 3



no. 4

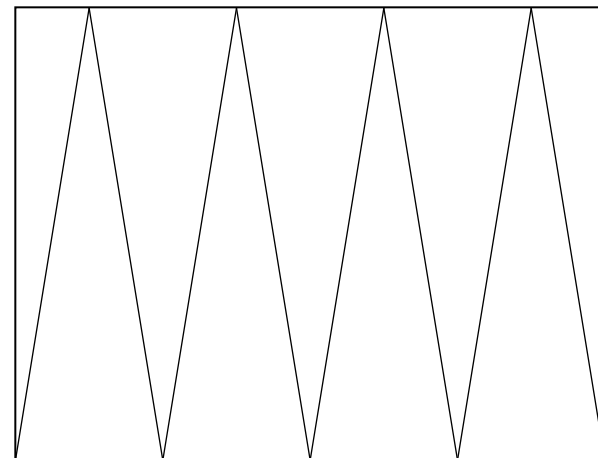


individuální vzorkování pro získání čtyř směsných vzorků



25 m

40 m





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace tohoto předmětu je spolufinancována  
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem  
České republiky**