

# Zneškodňování ropných kontaminací

## 4. Toxicita ropných látek



### Copyright

Volně přístupný materiál určený především pro studijní účely.  
*Používejte pouze s citací zdroje.*

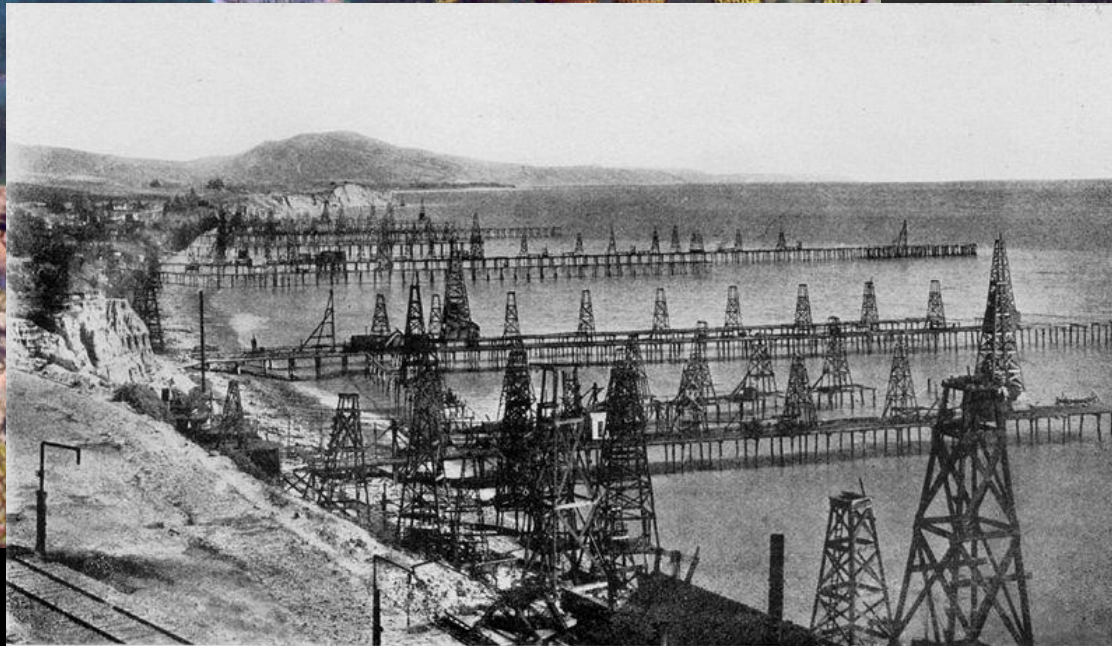
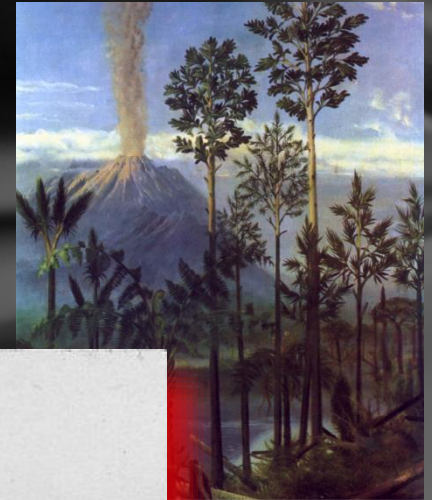
*Those materials are open source.  
Copy it, adapt it, use it  
– but acknowledge the source!*

Milan Geršl

Brno, 2015

ÚZPET, Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně

**Vždyť je ropa přírodního původu...**



# Vždyt' je ropa přírodního původu...

Ropné látky, které se dostávají při jejich výrobě, skladování, manipulaci i při provozu motorové techniky do půdy a vody, způsobily, že v současné době se na území ČR téměř nevyskytují vody, které by splňovaly požadavek ČSN 83 0611 „Pitná voda“, povolující maximální koncentraci ropných látek  $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$  (tj. 1 g na 100 ml nebo 1 kg na 100 l).

V průměru činí koncentrace ropných látek  $0,035 \text{ mg.l}^{-1}$ , to jsou znečištění, která se na chuti vody nepoznají, neboť organolepticky lze za běžných podmínek zjistit až koncentrace vyšší než  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ .

# Co je to znečištění?

= vnášení fyzikálních, chemických a biologických činitelů, které jsou cizorodé pro hodnocené životní prostředí.

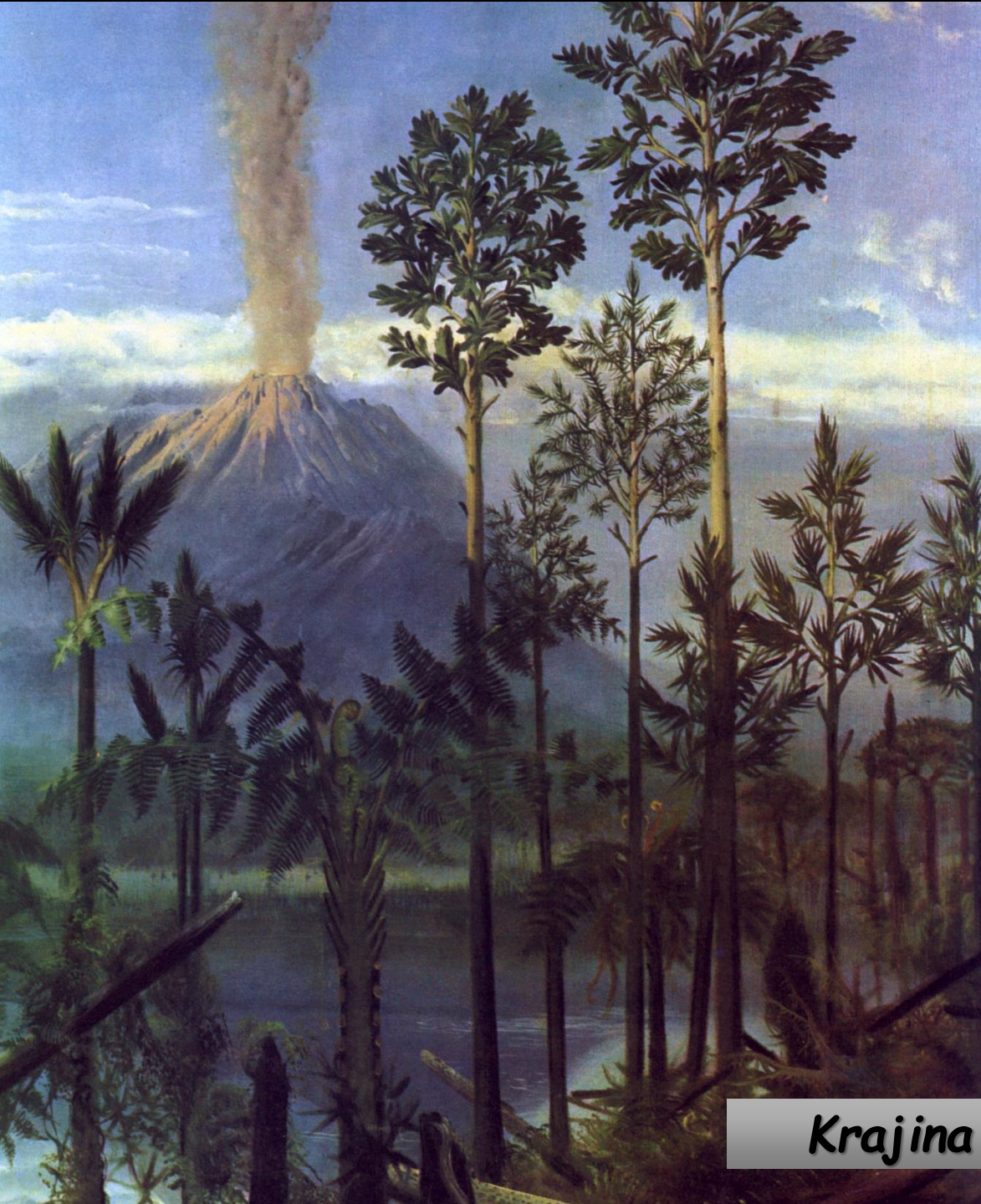
## Chemické

- Prvky (anorganické)
- Sloučeniny (anorganické, organické)

## Fyzikální

- Hluk, vibrace
- Záření (viditelné, UV, ionizující, neionizující, tepelné)
- Prach a aerosoly

Časté je spojení více typů, resp. spojení dvou nebo více faktorů.



**Znečištění životního prostředí  
= vstup fyzikálních  
chemických a  
biologických  
činitelů, které jsou  
svou podstatou  
cizorodé pro dané  
prostředí.**

*Krajina v karbonu*

***Produkce znečišťujících látek dlouhodobě převyšuje kapacitu prostředí je pohltit.***



***Ostrava 2006***

# Vždyt' je ropa přírodního původu...

Již vznik nesouvislé vrstvy ropné látky na povrchových vodách znamená smrtelné nebezpečí pro živočichy žijící ve vodě. Vrstva ropné látky omezuje přístup kyslíku potřebného pro živočichy i rostliny. Navíc ropné látky zalepují dýchací orgány vodních živočichů a dále ztěžují jejich dýchání. Ropné látky omezují též průběh samočisticích procesů udržujících v povrchové vodě životní rovnováhu.

# Vliv RL na vegetaci

Ropné látky působí na většinu rostlinných druhů jako totální hebricid. Na zasažených plochách přetrvávají pouze rostliny petroleofobní (s nízkou citlivostí na ropné uhlovodíky). K těm patří například kopřiva dvoudomá a bez černý. Převážná část rostlin a dřevin (mechy, lišejníky, trávy, bříza, topol černý) však má citlivost vysokou (jsou petroleofilní). Po zasažení ropnou látkou odumírají nebo reagují sníženým růstem. Jednou z příčin odumírání rostlin je, že při postupném pronikání půdou ropná látka obaluje kořínky vegetace, zabraňuje absorbování vlhka a zasažená rostlina usychá. Při ropných haváriích v civilním sektoru, kdy se ropné látky rozlily po terénu nebo zemědělsky obhospodařovaných polích, byly zničeny všechny rostliny.



# Vliv RL na vegetaci

V místě bývalé těžby ropy ve Starém závodě u Hodonína dosáhla při těžbě kontaminace povrchové vrstvy půdy takového rozsahu, že ještě po 40 až 50 letech zde nerostou žádné rostliny, nebo vyraší jen zjara a pak zaostávají či odumírají.

V kontaminovaných horninách dochází k fyzikálním a biologickým procesům, při kterých je postupně ropná látka odbourávána (degradována) a kontaminovaná půda samovolně regeneruje. Rychlost regenerace půdy je v tabulce níže. Ropné látky s převahou nízkovroucích uhlovodíků degradují rychleji. Degradované zbytky působí jako hnojivo.

Na zasažených plochách po 2-3 letech dochází k opětovnému růstu vegetace, v některých případech i hojnějšímu. Převažují zde však rostliny petroleofobní.

# Vliv RL na živočichy

V průběhu ropných havárií se zasažením půdy většina obratlovců unikne bez následků. Může dojít k úhynu mladých drobných hlodavců, plazů a obojživelníků. Zasažení půdy ropnou látkou je však pohromou pro užitečný i škodlivý hmyz ve všech formách jeho vývoje.

# Vliv RL na zařízení a stavby

Ropné látky narušují bitumenovou izolaci potrubních rozvodů a nádrží, smývají ji a tím urychlují proces koroze stěn podzemních nádrží a potrubí. Připojí-li se k tomu další vlivy (bludné proudy, kyselé prostředí, příp. nekvalitní hutní materiál, z kterého je nádrž či potrubí zhotoveno), velmi brzy dochází k úplnému narušení potrubí korozí.

Uniklé ropné látky rozpouštějí též dehtové izolace stavebních konstrukcí. Působení mnohdy nákladných stavebních izolací je blokováno, půdní vlhkost proniká volně do zdiva a zvolna narušuje jeho celistvost a pevnost.

# Vliv RL na zařízení a stavby

Zdivo a beton staveb nemá vůči ropným produktům absolutní těsnicí schopnost. Z toho vyplývají dva negativní aspekty:

- ❑ beton nasáklý ropnými látkami snižuje pevnost se všemi důsledky na statickou pevnost staveb
- ❑ ropné látky pronikající základy staveb mohou svými parami, soustředěnými ve sklepních prostorech, šachtách apod. ve směsi se vzduchem vytvářet výbušnou směs  
Toto nebezpečí je prakticky možné pouze u benzinů a leteckých petrolejů. Páry motorové nafty a olejů ve směsi se vzduchem výbušné koncentrace nevytvářejí. Možnost vzniku výbuchu směsi par uhlovodíků se vzduchem zcela vyloučit nelze.
- ❑ Uniklou ropnou látkou jsou ohroženy i izolace elektrických kabelových rozvodů. Dlouhodobé působení ropné látky izolaci narušuje, může dojít k úplné destrukci, vzniku zkratů s dalšími důsledky na funkčnost elektrických rozvodů .

# Jak můžeme hodnotit znečištění?

Podle zdroje (*průmysl, zemědělství, doprava*)

Podle zasaženého média (*voda, atmosféra, půda, biota*)

Podle druhu kontaminantu (*geogenní, antropogenní, anorganické, organické*)

## A jak studovat?

Chemické analýzy - Identifikace a kvantifikace složek systému, posouzení vlivu na živou složku

Biologické monitorování – stanovení obsahu chemikálie ve vybraném druhu, hodnocení a pozorování druhů jako indikace kvality prostředí

# Kontaminant a polutant

**Kontaminant** – složka uvolněná do prostředí u které se nepředpokládá škodlivý vliv. Pocházejí z přírodních i antropogenních procesů.

**Polutant** – složka u které je prokázán škodlivý vliv, případně výskyt překračuje limit daný pro hodnocený systém.



**Primární**

*škodlivé ve formě ve které  
vstoupily do prostředí*

**Sekundární**

vznikají následnými  
rozkladnými reakcemi z látek  
méně škodlivých

*Je přítomen ve velkém množství na špatném místě ve špatném čase*

## Znečištění podle zdroje

### Transport látek v ŽP

- Intramediální transport  
transport od zdroje  
znečištění v rámci jedné  
složky

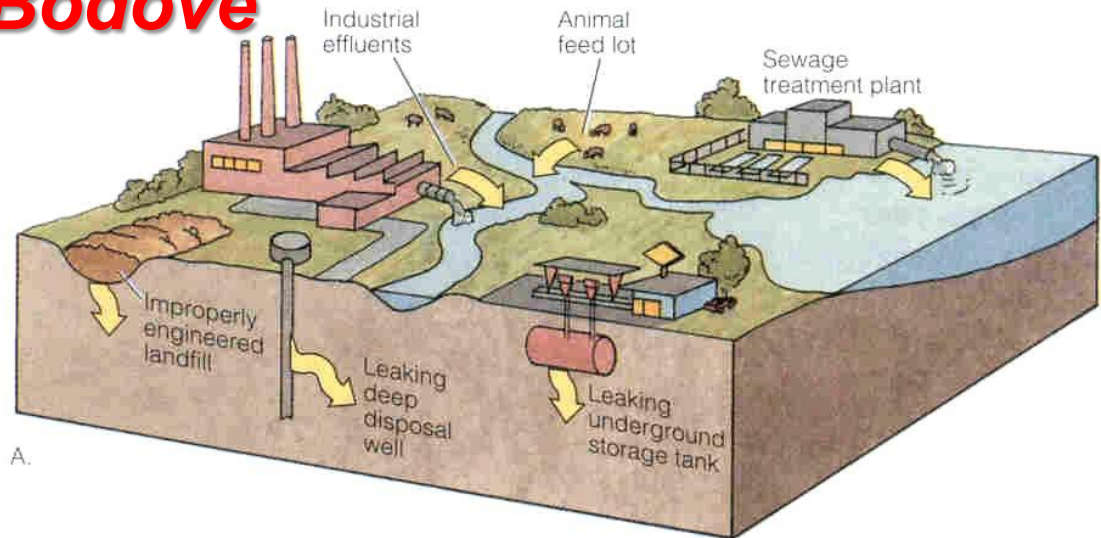
(vzduchem, vodou)

- Intermediální transport  
= distribuce

transport z jedné složky  
ŽP do druhé

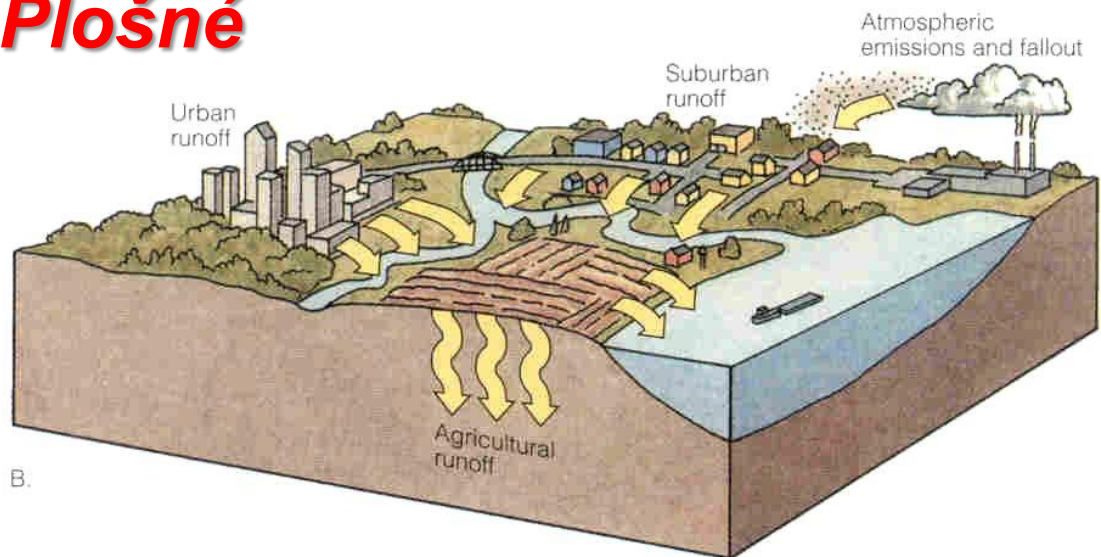
(z vody do sedimentu)

## **Bodové**



A.

## **Plošné**



B.

# Distribuce látek v ŽP

Je řízena jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi (tlak nasycené páry, rozpustnost ve vodě, reaktivita)

- odlišné distribuci v ŽP (např. freony rychle přecházejí do atmosféry a přetrvávají v ní desítky let díky nízké reaktivitě, PCB se především sorbují na půdní částičky a sedimenty, alkeny v atmosféře přetrvávají pouze hodiny...)

*Nejriskantnější jsou látky*

nízkou reaktivitou - dlouhý poločas rozpadu

vysokým tlakem nasycené páry = distribuce do atmosféry a snadný transport

hydrofobní - tendence akumulovat se v tukových tkáních



# Rozdělovací koeficienty

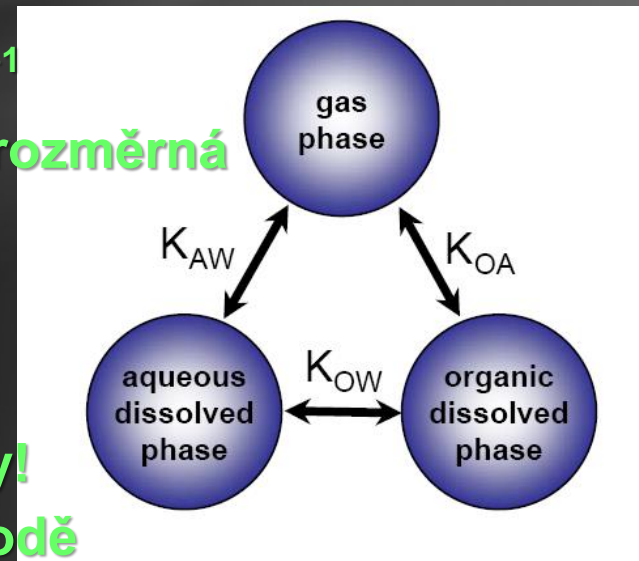
- poměr rovnovážných koncentrací rozpuštěné látky ve dvoufázovém systému daných složek ŽP
- značení není unifikované

- $H$ ;  $K_{AW}$  vzduch/voda      bezrozměrná
- $K_{OW}$  n-oktanol/voda      bezrozměrná
- $K_{OC}$  Organický uhlík/voda       $l.kg^{-1}$
- $K_D$ ;  $K_{sw}$  Zemina/voda       $l.kg^{-1}$
- $K_{AS}$  Vzduch/zemina       $kg.l^{-1}$
- Organismus/voda      bezrozměrná

*BCF (biokoncentrační) BAF (bioakumulační)*

**Platí pouze pro nedisociované organické látky!**

- Disociovaná látka převážně zůstává ve vodě



# Rozdělovací koeficient $K_{ow}$

- Jeden ze základních rozdělovacích koeficientů
- Začal být používán v 1. pol 20 století pro účely studia vstřebávání léků
- Oktanol jako analog tukových tkání
- Je mírou hydrofobnosti polutantů

N-OKTANOL A VODA (omezeně mísitelná rozpouštědla)

$$K_{ow} = C_o / C_w$$

kde:

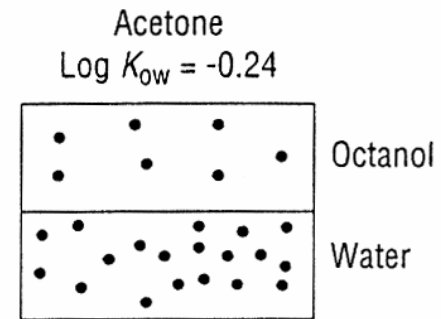
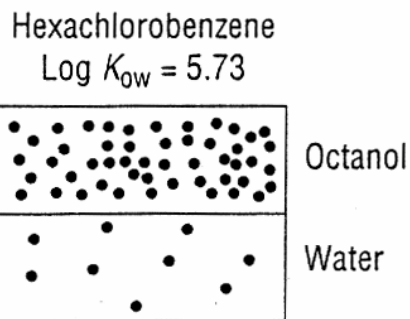
$C_o$  je koncentrace látky v n-oktanolu ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )

$C_w$  je koncentrace látky ve vodě ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )

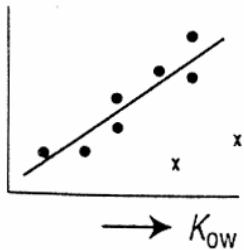
Hodnota  $K_{ow}$  závisí na okolních podmínkách - teplota, pH, iontová síla. Je tedy nezbytné znát experimentální podmínky.

# Distribuční koeficient $K_{ow}$

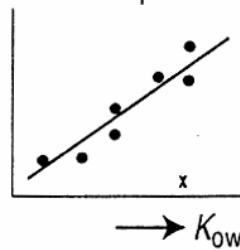
$$K_{ow} = (X)_{\text{octanol}} / (X)_{\text{water}}$$



Bioconcentration factor



Soil sorption



LC50

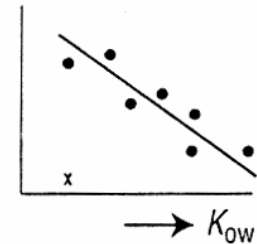


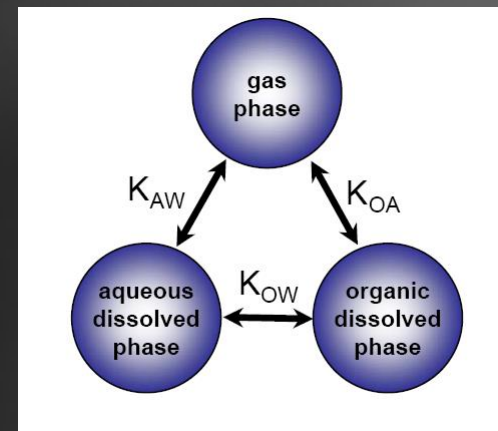
Figure 7.6. The octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ) is defined as the ratio of the concentrations of a chemical in octanol and in the aqueous phase at steady-state. It can be measured, for example, by the shake-flask procedure.  $K_{ow}$  is often used for the estimation of bioconcentration, sorption and toxicity.

## Rozdělovací koeficient - $K_{aw}$

- především se používá pro popis dělení polutantu mezi dešťové kapky a vzduch při popisu vnitrooblačného a podoblačného vymývání

## Rozdělovací koeficient - $K_{oa}$

- Používá se pro popis dělení polutantu mezi vzduchem a tuhými frakcemi obsahující organický uhlík  
Atmosférické částice, povrch listů a jehlic  
Půdní plyn / organická hmota, plicní tkáň, sliznice nosu



# Persistentní organické polutanty (POPs)

- lipofilní
- zvýšená schopnost geo- a bioakumulace
  - persistentní
  - toxické
- široká škála kombinací fyzikálně-chemických vlastností
  - řada transportních a transformačních mechanismů
  - mají tendenci vyskytovat se ve všech složkách prostředí

- **Persistence**

- Odolnost vůči rozkladu
- Pro zjednodušení se nahrazuje „poločasem rozpadu“.
- Ve vzduchu v řádech hodin, ve vodě stovky dní, v půdě a sedimentu desítky tisíc hodin
- Součást výrobního záměru většiny POPs, použití Cl a Br v molekulách

- **Lipofilita**

- tendence nepolárních sloučenin reagovat s nepolárními lipidy  
(*lipofilní látky jsou hydrofobní*)

- **Toxicita**

- jedovatost
- neurotoxicita, endokrinní disruptory, sensibilizace, reprodukční toxicita, teratogenita, karcinogenita

# Toxicita

- vlastnost látky vyvolávat poškození organismu
- všechny chemické sloučeniny jsou při užití dostatečně vysoké dávky toxické
- forma vstupu - požití, vdechly nebo absorbovaly přes kůži

smrtná dávka LD (Lethal dose) *udává se v jednotkách hmotnosti látky vztážené na jednotku hmotnosti těla zvířete - nejběžněji mg/kg*

LD50 = dávka, po které uhynulo 50 ze 100 pokusných krys

- Akutní = jednorázové aplikace
- Chronická = opakované aplikaci

smrtná koncentrace LC (Lethal concentration)

koncentrace látky ve vdechovaném vzduchu

ET50 (tempus effectivum medium) - sledování účinků látek v čase, střední účinná doba, časový úsek mezi podáním léčiva a nástupem účinku u 50 % pokusných objektů

LT50 (tempus letale medium) - časový interval mezi podáním látky a úhynem 50 % pokusných objektů

**Endokrinní disruptory – látky, které přímo nebo nepřímo ovlivňují hormonální systém a mohou působit na nízkých koncentracích**

**Teratogen - exogenní faktor (chemická látka, záření), který naruší vývoj orgánu nebo poruchu jeho funkce během embryonálního nebo fetálního vývoje.**

**Mutagen – faktor (fyzikální, chemický, biologický), který svým působením na organismus zvyšuje pravděpodobnost mutace (*poškození informace uložené v DNA*). Ne všechny mutace jsou způsobeny mutageny.**



**V případech kdy se proces replikace buněk zcela zvrátí = rakovina  
karcinogeny, karcinogenní látky**



# Toxikologické informační středisko

Toxikologické informační středisko FN, Na Bojišti 1, Praha

tel. 224 919 293

224 915 402

Ústav soudního lékařství a toxikologie, Na Bojišti 3, Praha

tel. 224 911 267

# Toxikologie – RL.

## **Benzin**

### **Etiopatogeneze**

- Výraznější narkotický účinek než frakce s vyšším bodem varu - - Letální dávka je 500ml, při aspiraci již při menším množství

## **Petrolej a nafta**

- Dráždí dýchací systém při vysokých teplotách
- Může dojít až k chemické pneumonii, poškození i CNS

### **Léčba**

- Kontraindikace zvracení - riziko aspirace převažuje nad neurotoxickým účinkem
- Malé množství aktivního uhlí, sledování dechových obtíží a plicního nálezu

# Toxikologie – org. rozp.

- Prchavé lipofilní látky, jejich základní struktura je alifatická, aromatická
- Funkční skupiny obsahují halogeny, alkoholy, ketony, glykoly, estery, karboxylové kyseliny, aminy, amidy
- Rozpouštějí tuky, pryskyřice a vosky

## **Profesionální expozice**

- při odmašťování kovů, při chemických syntézách, čištění oděvů, ředění lepidel, jako paliva

# Toxikologie – org. rozp.

## **Etiopatogeneze**

- Do organismu vstupují zejména inhalací, retence činí 40-80%
- Perkutánní resorpce - hlavně rozpouštědla
- Perorálně - při napití omylem
- Distribuují do tukové tkáně, nerv. systému, jater, myokardu

## **Metabolizmus**

- Většina rozpouštědel je biotransformována převážně oxidací a jejich metabolity se vylučují močí. Jiná se vylučují nezměněna

## **Účinek**

- na CNS akutně i chronicky, na periferní nervy, kůži, respirační systém, myokard, ledviny, hematopoetický systém

# Toxikologie – org. rozp.

## Léčba

- U většiny rozpouštědel neexistuje antidotum
  - Otrava etylenglykolem a metylakoholem – Ethylakohol, Fomezipol, forsírovaná diuréza, ATB
- Ne zvracení, ne výplach (nebo jen s intubací), ne mléko!

# Toxikologie – org. rozp.

**Zdroje: součásti ropných produktů, rozpouštědel, zemní plyn  
Propan, butan a jejich nenasycené analogy – bombičky do  
zapalovačů**

**Látky lipofilní, plynné nebo kapalné – těkavé látky  
(angličtina: „volatiles“)**

**Otravy náhodné (děti, nešťastné nehody) i úmyslné (sebevraždy),  
abuzus-čičači**

**Vstup do organismu: per os, inhalace, kůží**

**Abuzus těkavých látek:**

**Látky relativně dostupné, levné, nekontrolované, abuzus spíše u  
mládeže**

# Toxikologie – org. rozp.

Účinky:

Sedativní CNS efekt závislý na dávce, kterou nelze při inhalaci dost dobře kontrolovat !!! - malá biodostupnost, část dávky se zpětně vydýchá

Rychlý vstup plicní cestou do krevního oběhu, rychlý účinek

Malé dávky vedou k euforii a mohou navodit halucinace, rychlá regenerace

Velké dávky ohrožují život, vedou ke křečím a kómatu, kardiovaskulárnímu kolapsu, vytěsnění kyslíku noxou - toxicita CNS a kardiotoxicita

Aspirace rozpouštědel – poškození plicního ústrojí

Dispozice, metabolismus:

Z centrálního oběhu rychlý vstup do prokrvených orgánů – srdce, mozek

Metabolity málo známy, předpokládáné neznámé reaktivní meziprodukty,

např. v moči nepatrně 2-butanol, a to <1% z dávky butanu

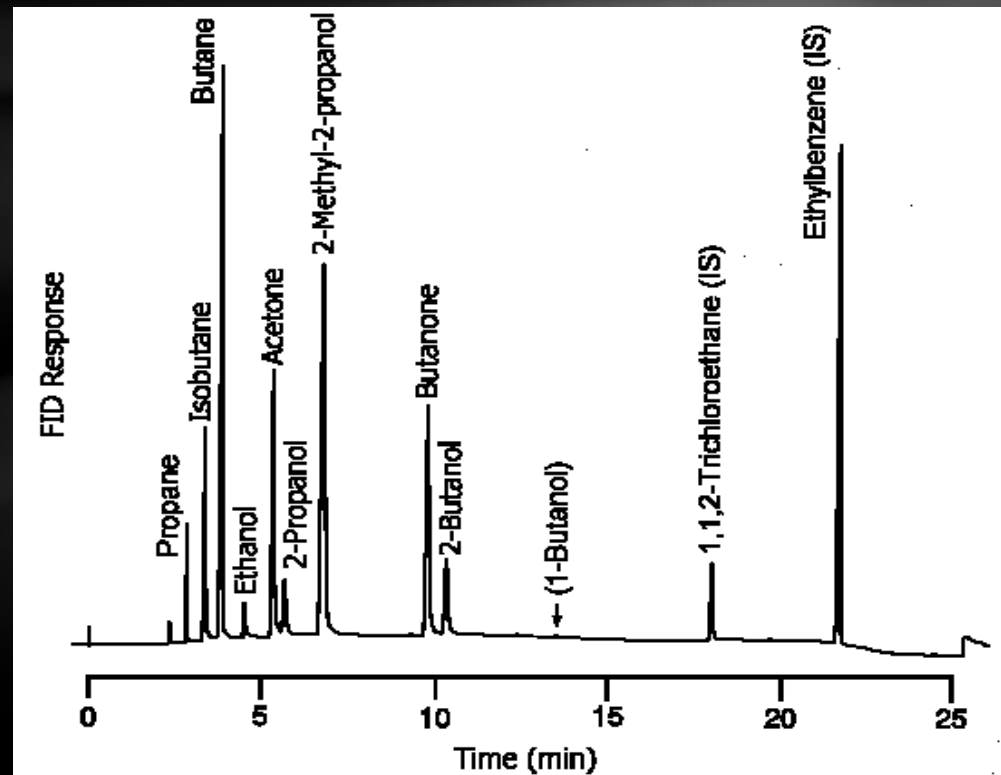
## Těkavé látky v post-mortem krvi čičače bombičky s butanem

### Laboratorní diagnostika:

Opatrný odběr vzorku s  
ohledem na těkavost, ztráty  
při skladování

Metody plynové  
chromatografie zaměřené na  
těkavé látky

Průkaz expozice brzy po  
dávce, v krvi v dechu, u fatalit  
– krev a plicní tkáň





# Toxikologie – org. rozp.

*Benzen*

*Toluen*

*Xylen*

*Styren*

## **Etiopatogeneze**

- Vstřebávají se plicemi, styren i kůží
- Biotransformace, metabolity se využívají jako BET

# Toxikologie – org. rozp.

## Benzen

- **Vysoce nebezpečný – využívá se omezeně za přísných hygienických opatření**
- **Zdrojem je ropa, uvolňuje se v koksovnách jako součást uhelného dehtu**
- **Oxiduje se, 15 % se vylučuje nezměněno plícemi, v moči fenol (ale ten je normálním produktem metabolismu bílkovin)**
- **Letální dávka je 10-15 ml**

# Toxikologie – org. rozp.

## Benzen

### Posouzení expozice

- kyselina S-fenylmerkaptopurová
- kyselina transmukonová

### Akutní intoxikace

- Neurotoxické projevy v popředí

### Dlouhodobá vysoká expozice

- Hematotoxické účinky: leukopenie, trombocytopenie, anemie, pancytopenie, maligní zvrát a akutní nelymfocytární, chronická myeloidní leukemie.

# Toxikologie – org. rozp.

## Toluen

- Nejčastěji používaný i zneužívaný,
- Letální dávka 150-400ml
- BET - kyselina hippurová, o-kresol (nenachází se fyziologicky)

## Xylen

- Průmyslové rozpouštědlo a extrakční činidlo
- BET - kyselina methylhippurová (v moči se normálně nenachází)

## Styren

- Používá se k výrobě plastů a sklolaminátů
- BET- kyselina mandlová a fenylglyoxalová

# Prioritní organické polutanty

- **Resistentní vůči chemickým, biochemickým a fotochemickým degradacím**
- **Dlouhá doba setrvání v prostředí**
- **Fyzikální vlastnosti které podporují mobilitu**
- **Bioakumulace v potravinovém řetězci a v lipofilních systémech**
- **Toxické vlastnosti i při nízkých koncentracích**
- **Karcinogenní**
- **Většina je zahrnuta v monitoracích programech**

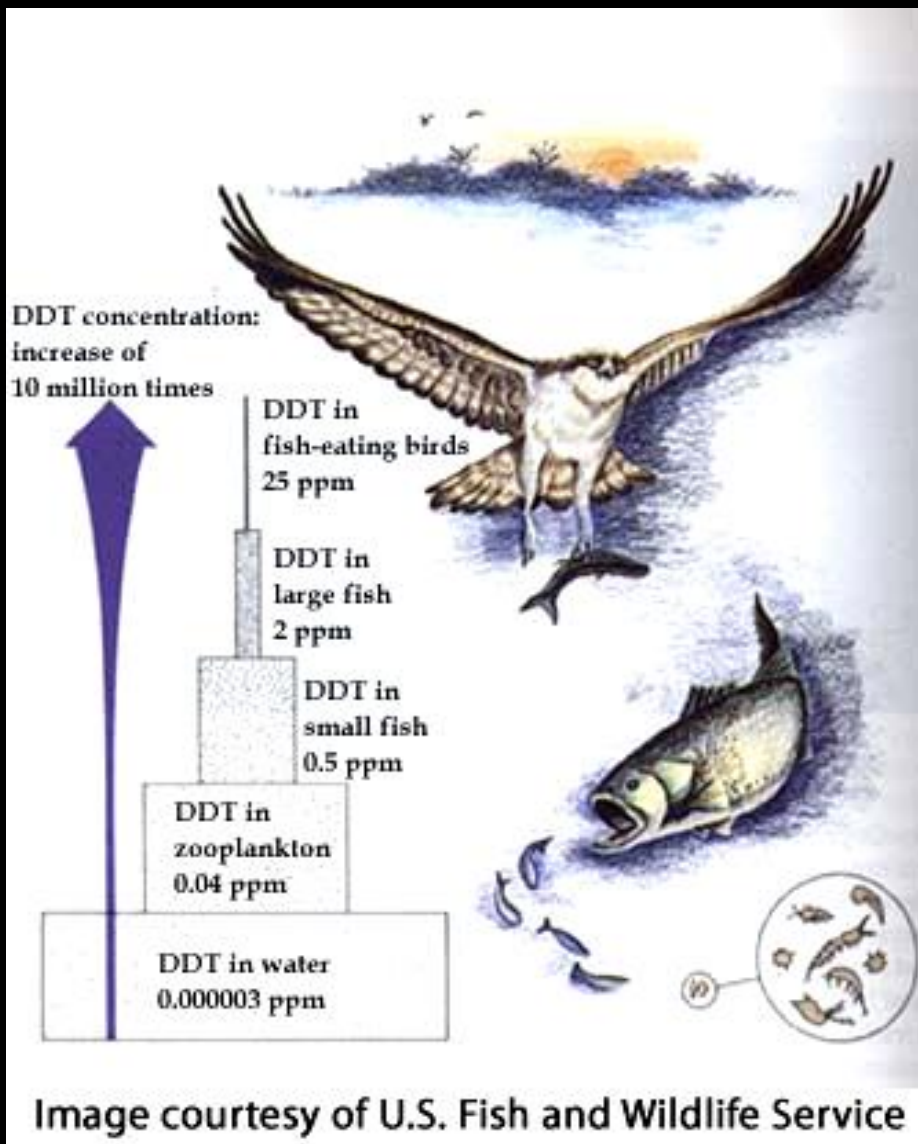
**EU WFD 32**

**USA EPA 129**

# Persistentní organické polutanty

- a. **Organochlorované pesticidy a jejich metabolity - DDT, HCH**
- b. **Dioxiny a dioxinu příbuzné sloučeniny**
  - polychlorované dibenzo p-dioxiny - PCDD**
  - polychlorované dibenzofurany - PCDF**
  - polychlorované bifenyly – PCB**
- c. **Polycyklické aromatické uhlovodíky - PAU**

# Bioobohacování



Výsledek procesů bioakumulace a biokoncentrace, při kterém tkáňová koncentrace látky vzrůstá průchodem více trofickými úrovněmi.

Koncentrace dioxinu v posledním článku potravinového řetězce je součtem všech dávek. Živočich obsahuje smrtelné dávky, které se nemusí vyskytovat v jeho životním prostředí.

# Biologická dostupnost (bioavailability)

- podíl volného, metabolizovatelného polutantu limitující faktor bioremediačních technik.

Polutant v prostředí není volný, ale vázaný (a často velice pevně) na částice, např. prachové, jílové. Organismus není schopen takto vázaný polutant metabolizovat a ten pak zůstává v prostředí.

## *Biologická dostupnost souvisí :*

- s rozdělovacím koeficientem  $K_{ow}$  - hydrofilnější látky jsou dostupnější.
- s časem kontaminace - vznik pevnější vazby s půdou snižuje množství biodostupného podílu

**Vysoká koncentrace polutantu může být toxická i pro degradační mikroorganismy a zastavit bioremediační proces.**



# Bioremediace, bioakumulace, biomonitoring

1) jak ovlivnit rostliny, aby vůbec rostly i na kontaminovaných stanovištích

2) jak ovlivnit rostliny, aby přijímaly z půdy co nejméně těžkých kovů (potravin)

3) jak ovlivnit rostliny, aby přijímaly z půdy co nejvíce těžkých kovů (bioakumulace)

→ sklízení rostlin → likvidace (*fytořemediace*)



# Halogeny v houbách – bioakumulace, biomonitoring

- v přírodě 2600 organických látek s atomem halogenu (nejčastěji chlór)
- nejběžnějším plynným halogenderivátem v atmosféře je  $\text{CH}_3\text{Cl}$
- přirozená produkce 5 mil. tun ročně (2,5 mil. z dekompozice pektinu a ligninu)

- známo asi 70 druhů

= hlavně s

x *Mollisia*



# Organické kontaminanty

**Organické látky** výrazně ovlivňují kvalitu životního prostředí, tedy povrchových i podzemních vod, půd i troposféry (atmosféry).

Existují tisíce druhů těchto látek a není tedy možné je všechny analyzovat. Proto se vždy stanoví pořadí důležitosti a provádějí se skupinové analýzy nebo se analyzují jen látky očekávané.

- Karcinogeny
- Mutageny
- Teratogeny

Konkrétní látky uvedeny v normách pro pitné vody, půdy, ovzduší, pracovní prostředí, potraviny, hračky atd. atd. atd.

# 16 tříd organických látek

Domenico and Schwartz (1998)

System org. chemie upravený pro potřeby posuzování vod.

System založený na na tzv. funkčních skupinách v molekule a jejich strukturního vztahu k ostatním atomům v molekule.

**Každý z vás ví co to je:**

Atom

Molekula

**Funkční skupina** – jednoduchá kombinace dvou nebo více atomů C, H, O, S, N, P (trj. Skupina hydroxylová, karboxylová ...)

Každá tato skupina znamená jiné fyzikální a chemické vlastnosti.

Dále jsou uvedeny jen informace související s náplní tohoto předmětu.

# 16 tříd organických látek

## 1. Alkany, alkeny, alkiny

Podstatná součást výrobků z ropy.

Alkany = metan, etan, propan, butan, atd. (jednoduchá vazba)

Cykloalkany = cyklopropan, cyklohexan atd. (uzavř. řetězec)

Alkeny = ethen, propen, buten, penten atd. (dvojitá vazba C)

Alkiny = etnin, propin, butrin (trojitá vazba C)

Alkadieny = 1,3-butadien (střídání jednoduché a dvojně vaz.)

Alkeny a alkiny - v surové ropě nejsou obsaženy, ve výrobcích jen malé konc., samostatné sur. chem. prům.

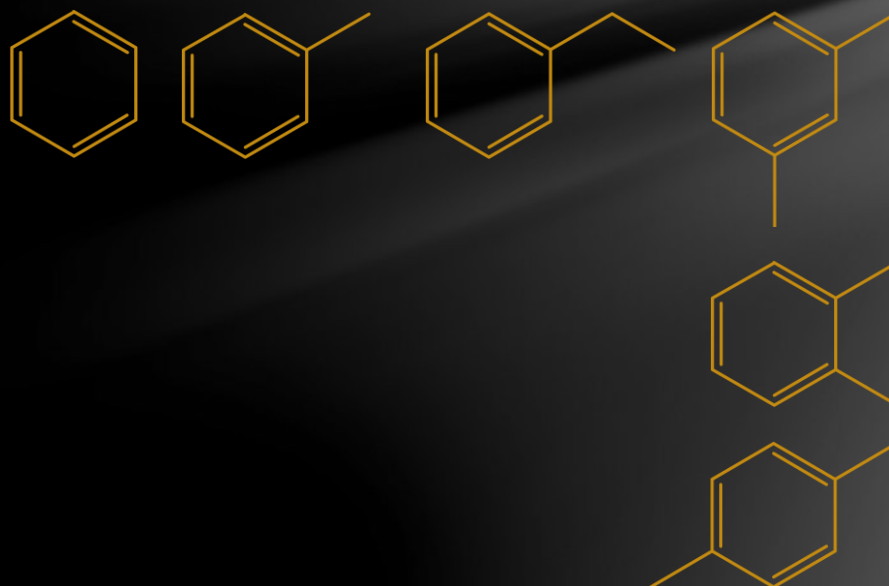
# 16 tříd organických látek

## 2. Aromatické uhlovodíky (areny)

Základ je benzenové jádro.

Významná součást benzínů, nafty a dalších výrobků.

= benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny, styren, kumen, atd.



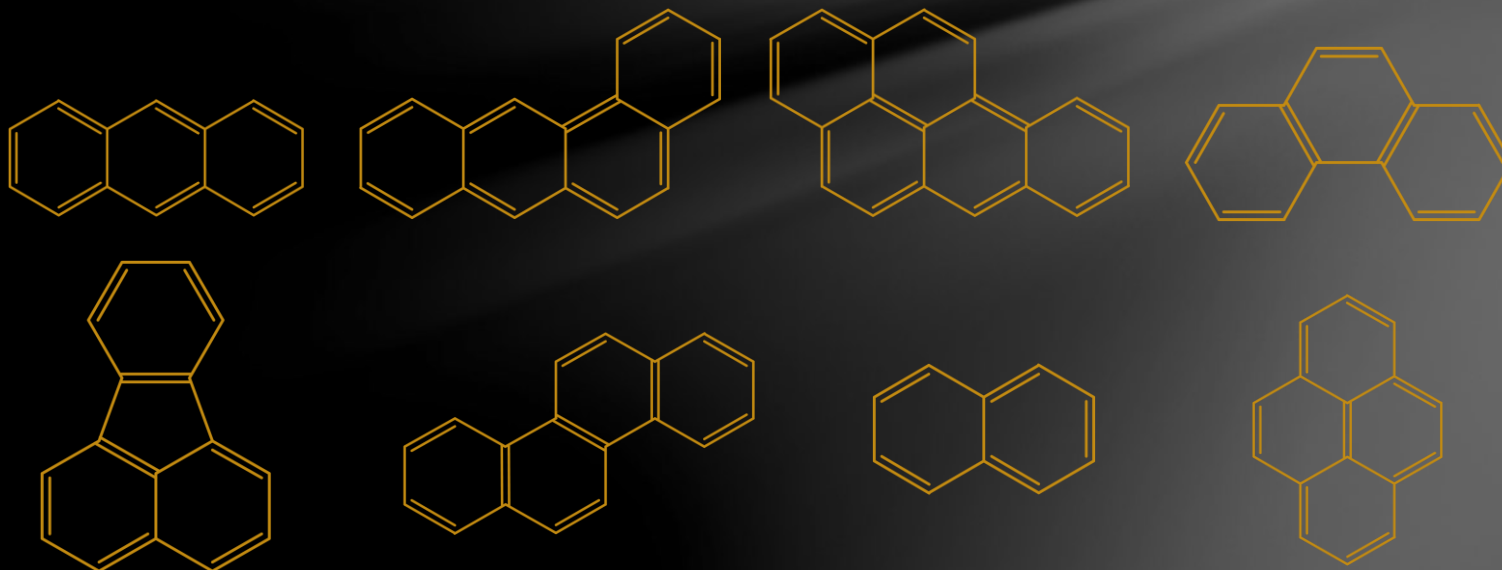
# 16 tříd organických látek

## 3. Polyaromatické uhlovodíky (PAU)

Několik benzenových jader různě spojených.

Součást ropy, uhlénoho dehtu i výrobků.

= antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)pyren, fenantren, fluranten, chrysen, naftalen, pyren atd.



# 16 tříd organických látek

## Další:

4. Halogenované uhlovodíky (pesticidy)
5. Aminy (herbicidy)
6. Alkoholy
7. Etery
8. Karboxylové kyseliny (sklárky!)
9. Estery (také pesticidy)
10. Aminokyseliny
11. Ketony
12. Aldehydy
13. Fenoly (pesticidy)
14. Fosforové sloučeniny
15. Organokovové sloučeniny (tetraethylolovo, diethylrtuť)
16. Netěkavé org. látky (huminové kys, fulvokyseliny)



# Souhrnná stanovení

Obzvláště rozšířeny jsou metody instrumentálního nepřímého stanovení organických látek.

Běžně používaná stanovení:

Chemická spotřeba kyslíku – CHSK (*angl. COD*)

Biologická spotřeba kyslíku – BSK (*angl. BOD*)

Celkový organický uhlík – C<sub>org.</sub> (*angl. TOC*)

Organicky vázaný chlor veškerý – TOCl (*angl. TOCl*)

Veškeré org. vázané halogeny – TOX (*angl. TOX*)

Extrahovatelné org. vázané halogeny – EOX (*angl. EOX*)

Adsorbovatelné org. vázané halogeny – TOX (*angl. AOX*)

Při překročení souhrnných ukazatelů se přistupuje k dalším analýzám, tzn. opakované, četnější, detailní.

# Příznaky kontaminace vod

Kontaminace vod ropnou látkou je zjistitelná vizuálně a organoleptickými zkouškami. Nejvíce zřetelný vizuální projev zamoření povrchové vody ropnou látkou je známý film s duhovým spektrem na hladině. Vrstva ropné látky s barevným efektem je mocná 0,3 mikrometru, v silnějších vrstvách, kdy se již barvy ztrácí, je tloušťka 1-2 mikrometru. Přítomnost volné ropné látky ve vodě lze zjistit odběrem vzorku vody do čistého odměrného válce nebo skleněné baňky. Po odsátí vzorku vyplouvá volná ropná látka na hladinu. Organoleptickými zkouškami se zjišťuje přítomnost ropné látky pod hodnoty 0,1 mg l<sup>-1</sup>.



*Ropná skvrna v okolí těžební plošiny*

U.S., NOAA –

# Příznaky kontaminace vod

Zkouškou chutí lze podrobit pouze vodu bakteriologicky nezávadnou, je určující pachová zkouška. Čichem se rozeznávají řádově nižší koncentrace než chutí.

Metoda pachové zkoušky je založena na postupném ředění vzorku kontaminované vody stejným objemem vody nezávadné a zkoumání pachu čichem. Jde o metodu subjektivní, kterou musí provádět nekuřáci, osoby s citlivým čichem a vždy minimálně dvě osoby. Postupným ředěním dojde k prahové hodnotě pachu (to je minimální koncentrace ropné látky ve vodě, kterou lze čichem postihnout). Počet ředění na prahovou hodnotu udává hodnotu míry pachu. Jednotná (normovaná) pachová zkouška není dosud stanovena. Proto jednotliví autoři zkušební metodiky uvádějí i rozdílné jednotky pro stanovení intenzity pachu.

Pachovou zkoušku je nutno provádět v terénu ihned po odebrání vzorku vody, neboť nejobektivnější výsledky lze dosáhnout při pachových testech čerstvě kontaminované vody. Při kontaktu vzorku se vzduchem klesají po 1-2 dnech prahové hodnoty pachu

# Příznaky kontaminace hornin (půd)

Úniky a odkapy olejů, motorové nafty a leteckého petroleje na půdu bez rostlinného krytu a betonové plochy jsou zřetelně viditelné (tmavší mastné skvrny), méně zřetelně se v tomto smyslu projevují úniky benzinů. Na asfaltových plochách zasažených úniky jsou též viditelné tmavší skvrny, působením ropných látek se plochy rozpouštějí. Na asfaltu je naopak výraznější působení benzinů, méně zřetelné jsou projevy narušení oleji. Úniky na travnaté plochy a prostory s rostlinným krytem se postupně projeví vadnutím rostlin, zpomalením růstu, eventuálně změnami tvaru listů. Zpomalení růstu rostlin a deformace listů však při menších znalostech botaniky většinou provozovatelé a obsluhy nezjistí. Pachově jsou úniky ropných látek na půdu ve volném prostoru téměř nepostřehitelné. Při příznacích charakteristického pachu v uzavřených prostorách strojoven a skladů je vždy účelné zjistit příčinu zvýšeného pachu a to nejen z hlediska ochrany životního prostředí, ale též z hlediska obecné bezpečnosti.

# Formy výskytu

Ve vodě i v horninách se RL vyskytují v různých formách:

- ❑ **Rozpuštěné** – Rozpustnost závisí na složení směsi; délce uhlíkového řetězce, teplotě, tlaku aj. Rozpustnost se často výrazně mění.

Rozdílná je i u jednotlivých složek (mg.l<sup>-1</sup>, 25 °C), např.:

Minerální oleje	< 1	(mg.l <sup>-1</sup> , 25 °C)
Chrysen	0,002	
Toluen	520	
Benzen	1 780	
Chlorid sodný	358 600	(mg.l <sup>-1</sup> , 20 °C)

**Rozpustnost je malá, i přesto stačí k znehodnocení vody.**

# Formy výskytu

Ve vodě i v horninách se RL vyskytují v různých formách:

## □ Rozpuštěné

Rozpustnost některých směsí (mg.l<sup>-1</sup>, 25 °C), např.:

Automobilový benzin	20-150
Letecký petrolej	40
Petrolej	10
Motorová nafta	6
Topné oleje	1-12
Ložiskové oleje	0,3-2,4

# Formy výskytu

Ve vodě i v horninách se RL vyskytují v různých formách:

## □ Rozpuštěné

V příznivých případech ryby přežívají, ale jejich maso se stává nepoužitelným. Již za jeden den dostává rybí maso příchut' ropy při koncentraci ropných látek  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ ; při koncentraci  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$  dostává rybí maso příchut' ropy za deset dní. Nechuťné a nepoužitelné je i maso domácích kachen a hus, které se dlouhodobě dostávají do styku s vodou znečištěnou ropnými látkami.

# Formy výskytu

Ve vodě i v horninách se RL vyskytují v různých formách:

## □ Nerozpuštěné

Rozptýlené – emulze

Samostatná fáze (vrstva, film). U olejů již při konc.  $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Migrující nesaturovanou zónou k hladině podz. vody.

Adsorbované na povrchu částic horniny

Pevná fáze vyplňující prostor (těžké frakce)



# Formy výskytu

Ve vodě i v horninách se RL vyskytují v různých formách:

- **Plynné**

Nejlehčí frakce se vyskytují v plynné fázi.

# Migrace

Pro migraci v horninovém prostředí je rozhodující vlastností měrná hmotnost, která je vždy nižší než voda. RL se tedy kumulují v úrovni hladiny (povrchové i podzemní vody).

V anglické literatuře:

LNAPL, LNAPLs (*Light Non-Aqueous Phase Liquids*)

# Únik

Ropná látka uniklá ze skladové, přepravní nádrže, potrubních rozvodů či jiného zdroje má v zasaženém prostoru více negativních vlivů (komplexní negativní působení). Rozsáhlost zamoření vegetace a půdy, eventuálně podzemní vody a technických zařízení, závisí na viskozitě a objemech uniklé škodliviny, propustnosti terénu a retenční schopnosti hornin (půdy). Propustnost a retenční schopnost hornin ovlivňují při konstantním objemu úniku množství kontaminované horniny a rozsah potřebných asanací (dekontaminací).