



POSOUZENÍ ZNEČIŠTĚNÍ ABIOTICKÝCH SLOŽEK ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ PO POŽÁRECH

**Milada Vávrová, Josef Čáslavský, Helena Zlámalová
Gargošová**

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická

ÚVOD

Důsledkem lidské činnosti je i zvýšené riziko vzniku požárů

V České republice došlo za první čtvrtletí roku 2010 k nárůstu požárů o 36 %, v porovnání s rokem 2009

Ochrana proti požárům

- ➔ protipožární krizové řízení**
- ➔ vývoj nových látek snižujících hořlavost**
- ➔ zabránit vzniku požáru na rizikových pracovištích**

ÚVOD

Otázky???

Jak posuzovat zeminu zkontaminovanou hašením po požárech?

Lze se domnívat, že v zemině budou detekovány retardéry hoření a složky hasebních prostředků?

Lze považovat kontaminovanou půdu za pevné odpady?

CO JSOU PBDE A BROMOVANÉ RETARDÁTORY HOŘENÍ?

Skupina “nových” persistentních halogenovaných polutantů
Používají se v celé řadě různých produktů, protože zpomalují hoření

Bromované retardátory hoření (BFR)

Reaktivní

- Začleněny do polymerní matrice
- Tetrabromobisfenol A

Aditivní

- Pouze přidány k matrici
- Polybromované difenyl ethery (PBDE)

ZDROJE PBDE

Primární zdroje vstupu do ŽP:

- Izolace, kabely, pojistky, vypínače
- Lamináty, koberce, imitace dřeva
- PC, TV
- Autodíly
- Nátěrové hmoty

Sekundární zdroje vstupu do ŽP:

- Revolatilizace ze sedimentů
- Odpařování z nátěrů

**ŽIVOTNÍ
PROSTŘEDÍ**

ZDROJE A VÝSKYT PBDE

ZDROJE

Vznik
polymerního prachu

Vyluhování

Odpařování

Přechod do vody,
půdy, sedimentů
a organismů

Adsorpce na
částičky prachu

Vznik
atmosférických
polutantů

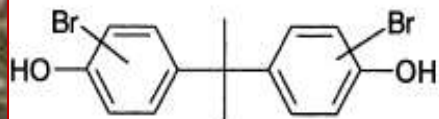
Kontaminace
ovzduší v uzavř.
prostorech

Kontaminace
systému
voda/půda

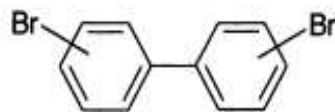
Bioakumulace

ÚVOD

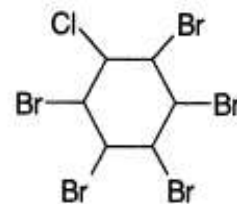
Retardéry hoření



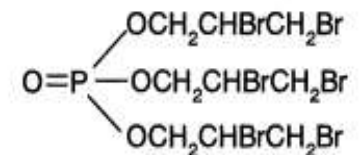
Tetrabromobisphenol A



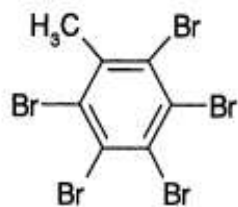
Polybrominated biphenyl



Pentabromochlorocyclohexane



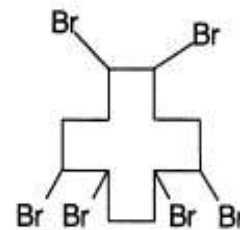
Tris(2,3-dibromopropyl)phosphate



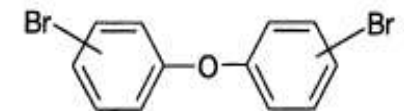
Pentabromotoluene



Tetrabromophthalic anhydride

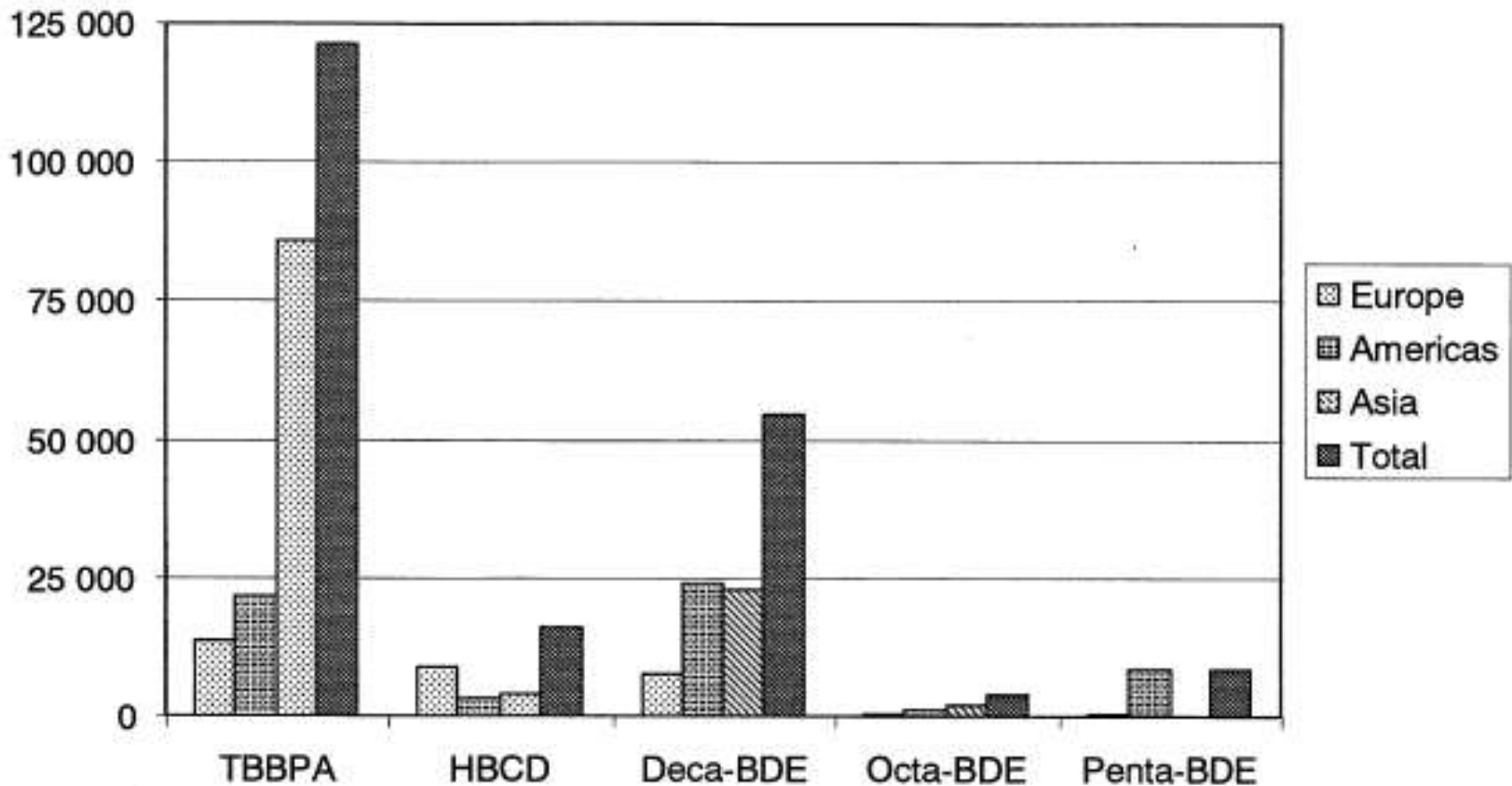


Hexabromocyclododecane



Polybrominated diphenyl ether

ÚVOD



Základní charakteristiky reálných vzorků

Název vzorku	Matrice	Obsah sušiny (%)	Lokalita	Věc požáru
Vzorek 1	Půda z požářiště	99,98	Brandýs nad Labem	Historická budova, stodola u zámku
Vzorek2		99,97	Brandýs nad Labem	Bývalý průmyslový objekt strojíren a sléváren, dnes výkupna europalet
Vzorek 3		99,99	Brandýs nad Labem	Byt panelového domu
Vzorek 4		99,96	Brandýs nad Labem	Krb v restauraci Melicharka
Vzorek 5		99,96	Malšice	Srub
Vzorek 6		99,99	Radostovice	Zemědělský objekt
Vzorek 7		99,95	Velmovice	Les
Vzorek 8		99,99	Malšice	Sběrný dvůr
Vzorek 9		99,99	Dolní Hrachovice	Zemědělský objekt
Vzorek 10		99,99	Brno	Autovrakoviště
Vzorek 11		99,96	Zvolen SK	Uměle připravený požár-HZS
Vzorek 12		99,97	Zvolen SK	Uměle připravený požár-HZS

ÚPRAVA VZORKŮ

Matrice

- odebraná půda, sediment, kal

Izolace analytu

různé extrakční techniky

PSE – tlaková extrakce rozpouštědlem

(H:PE; H:Ac)

MAE – mikrovlnná extrakce

(H:Ac; H:voda; DCM:Ac; Toluen:MeOH)

Ultrazvuková extrakce

(H:Ac; H:PE)

Čištění vzorku

Kolonová chromatografie

Gelová permeační chromatografie

Identifikace a kvantifikace stanovovaných analytů

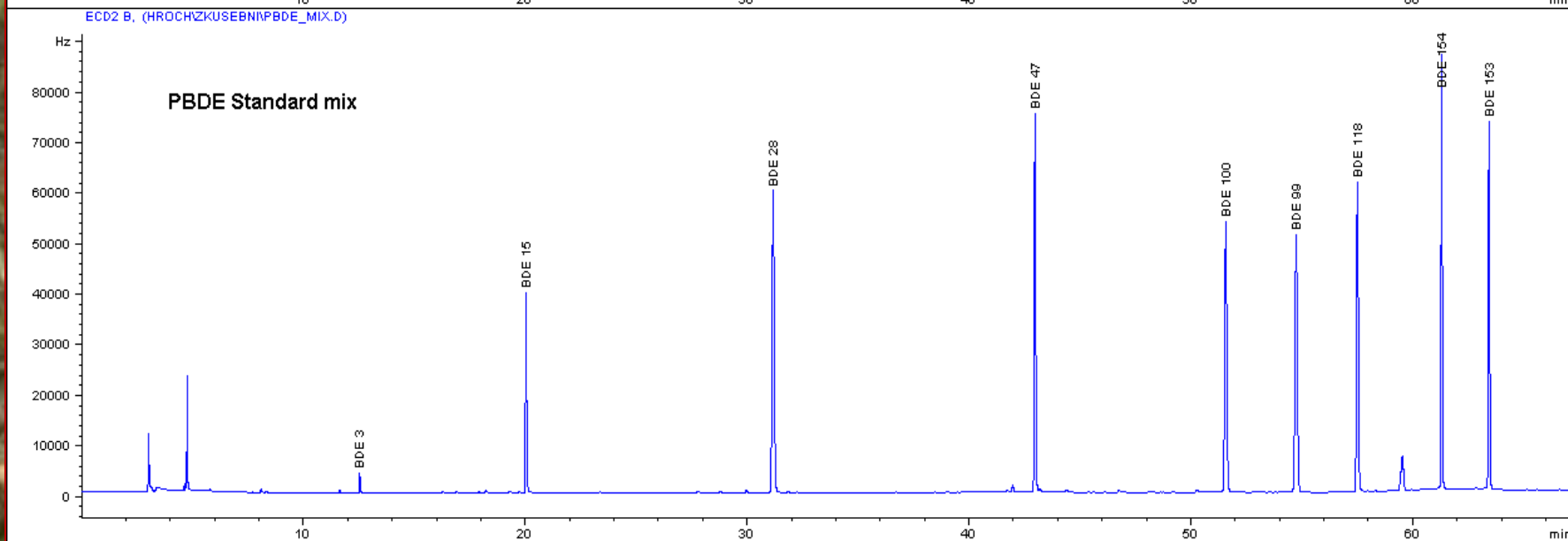
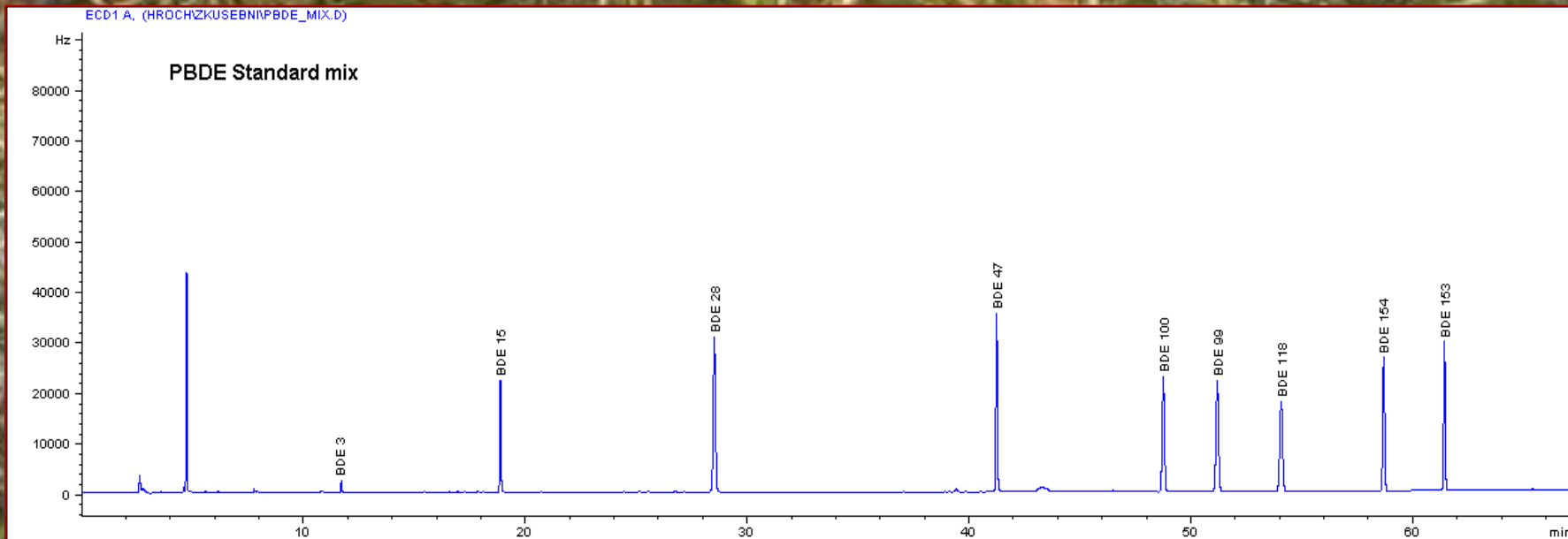
GC-ECD

- ➔ Standardy stanovovaných analytů
- ➔ Dvě kolony o rozdílné délce a rozdílné stacionární fázi

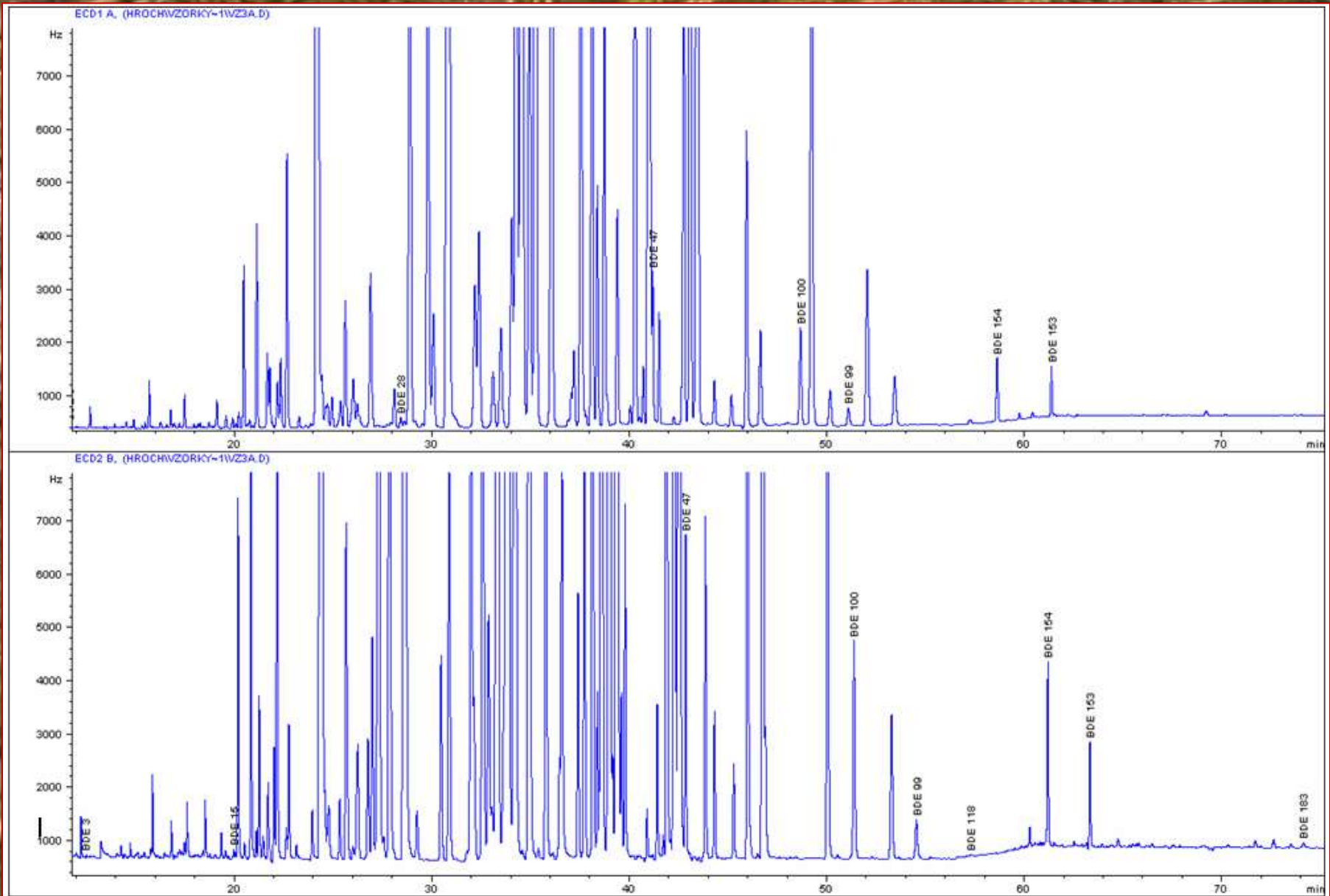
GC-MS

- ➔ NCI – negativní chemická ionizace

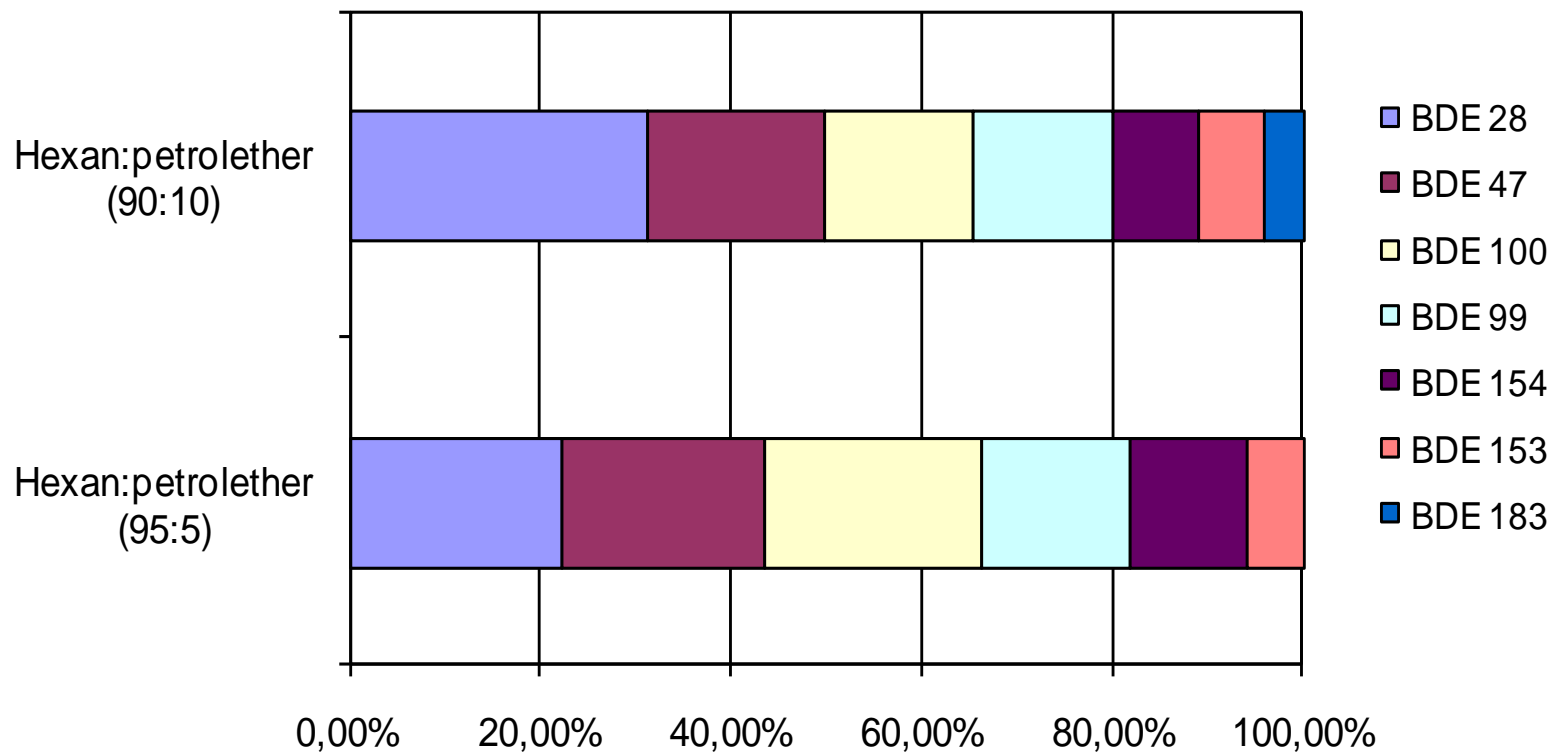
Chromatogram – PBDE standard mix



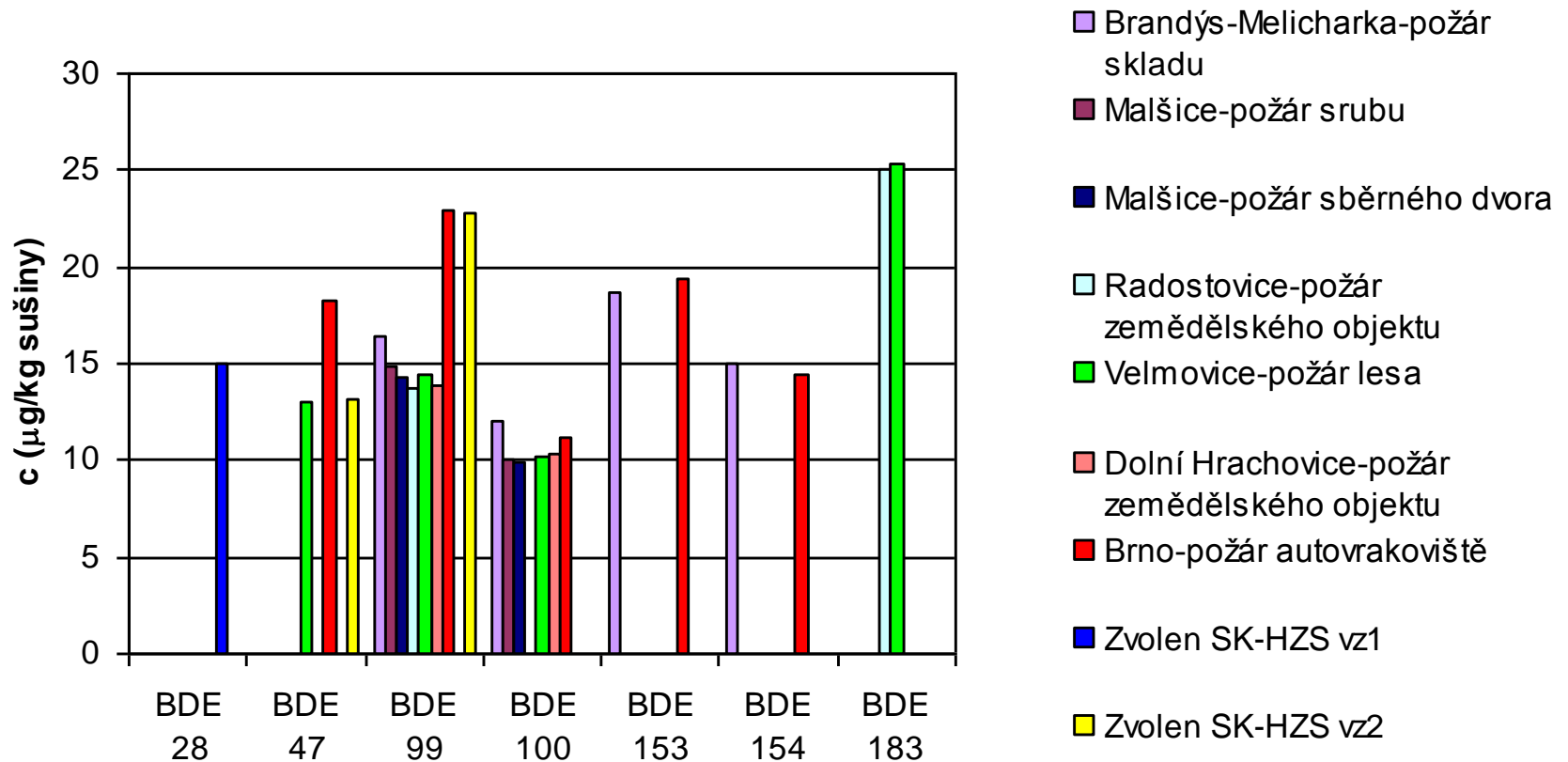
Chromatogram – reálný vzorek



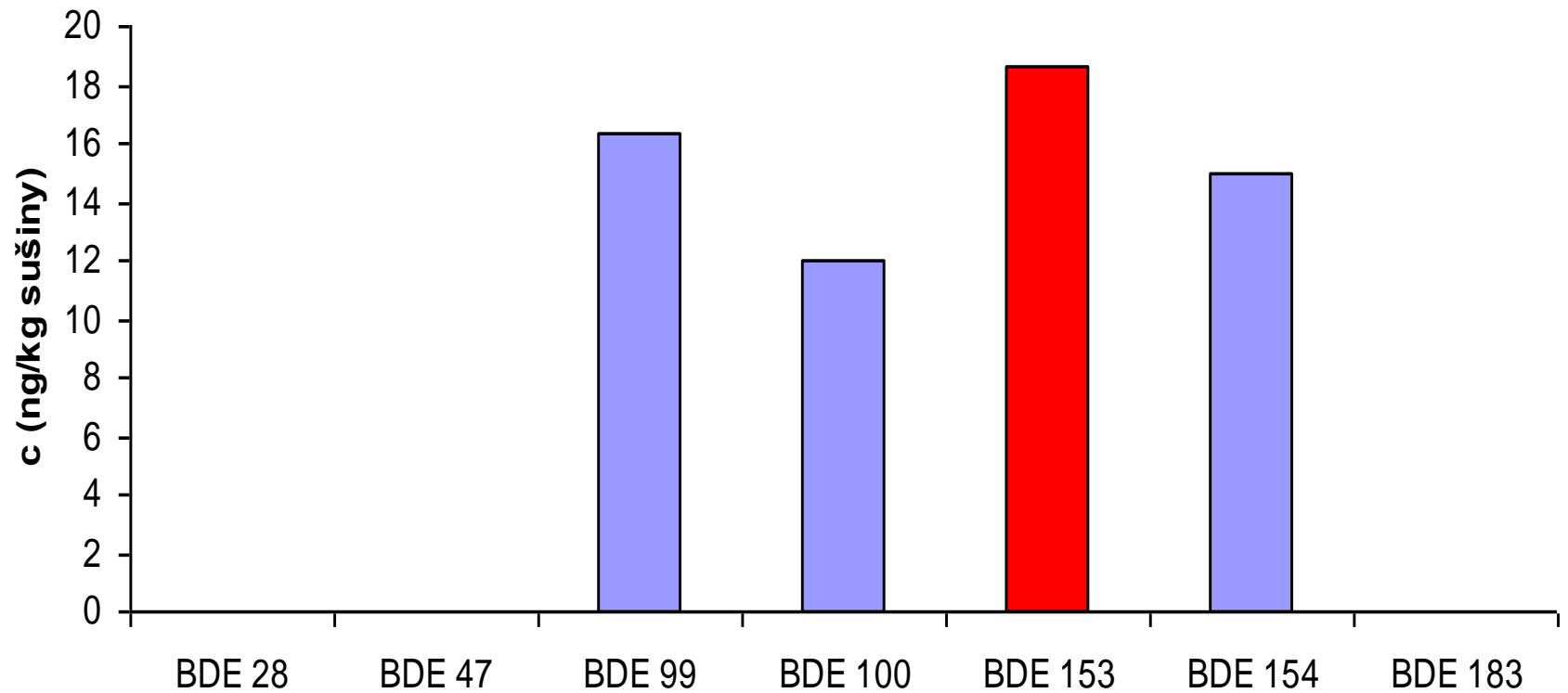
Poměrné zastoupení sledovaných kongenerů při použití dvou různých extrakčních činidel



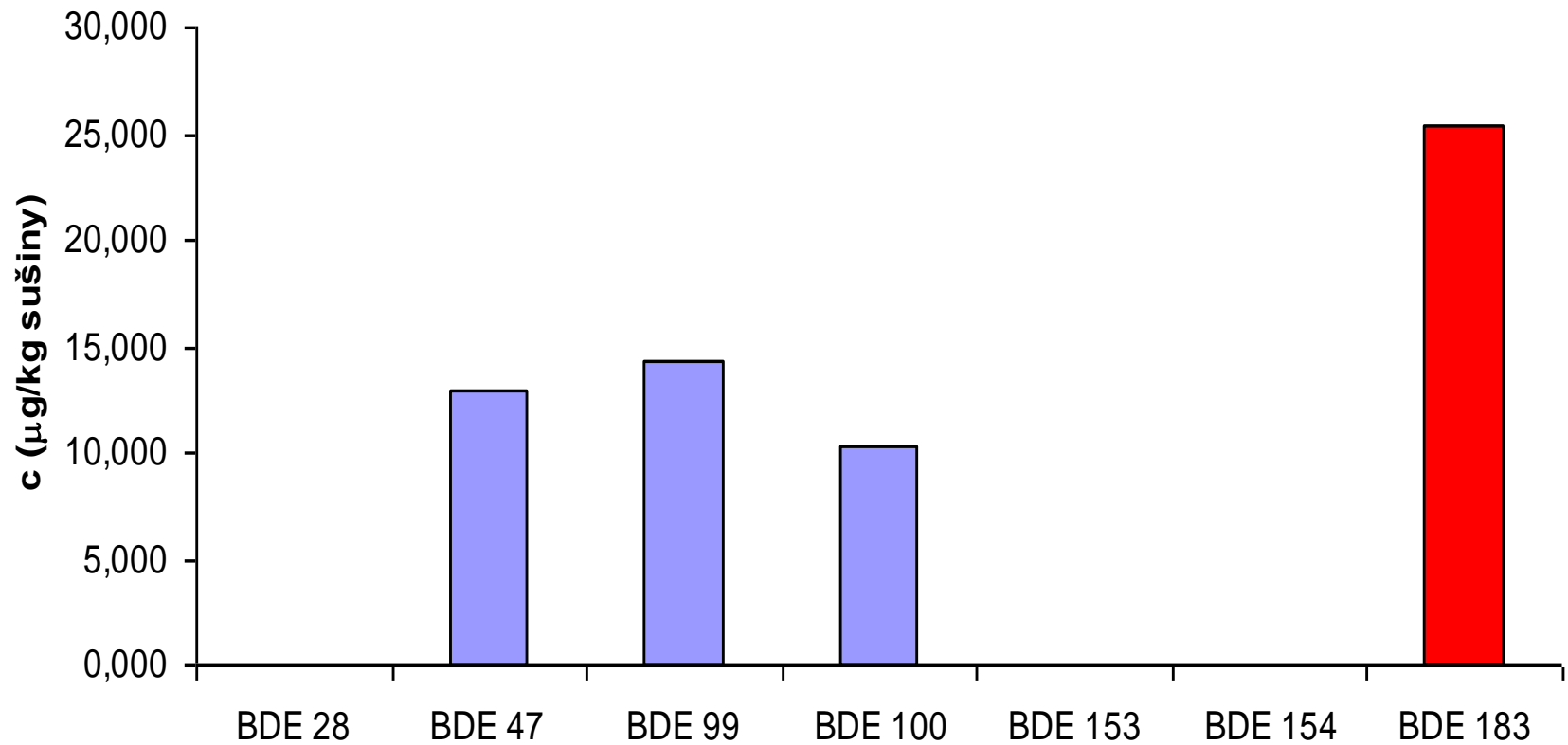
Zastoupení kongenerů v jednotlivých vzorcích



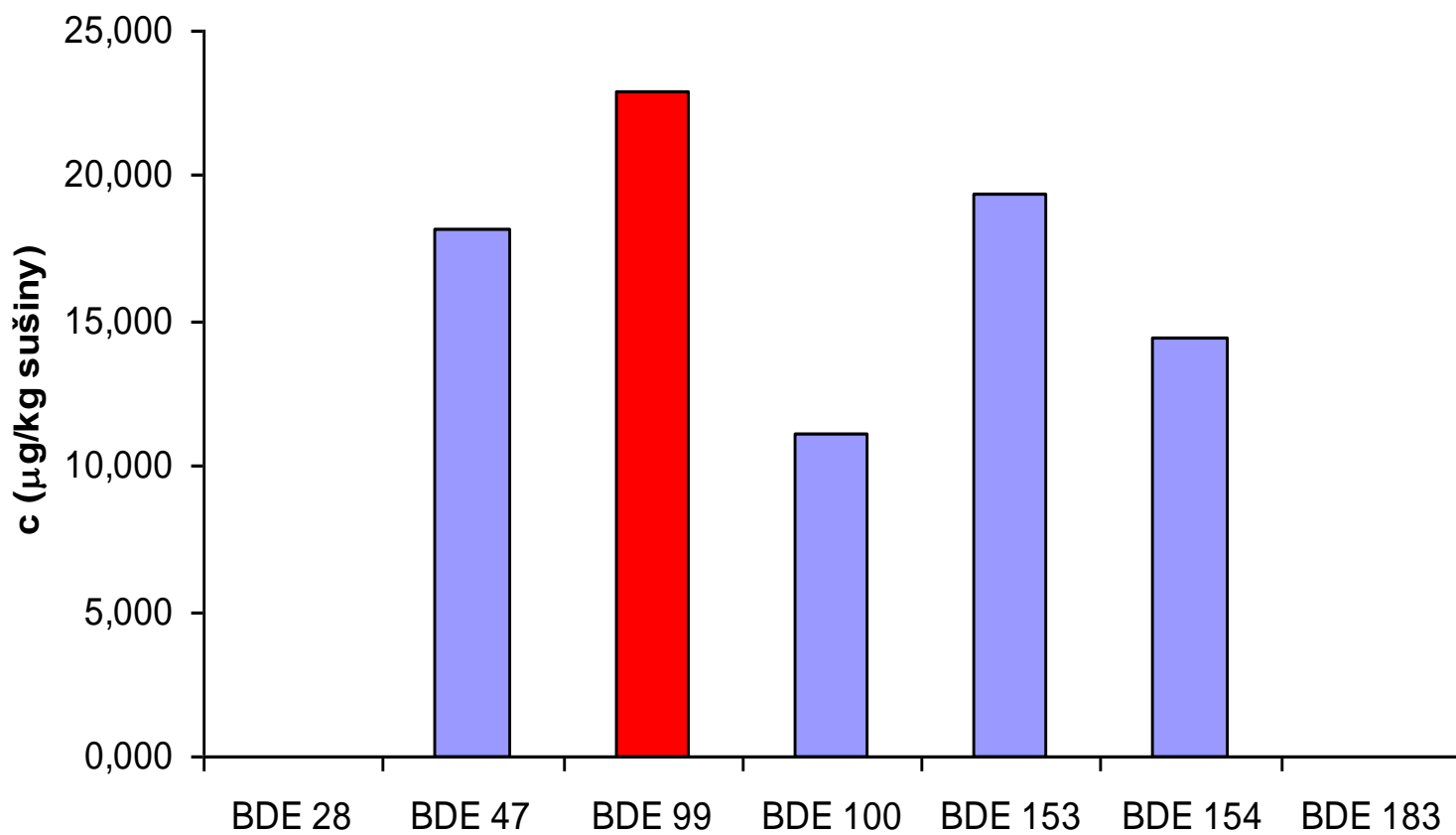
Brandýs nad Labem-Melicharka-požár skladu



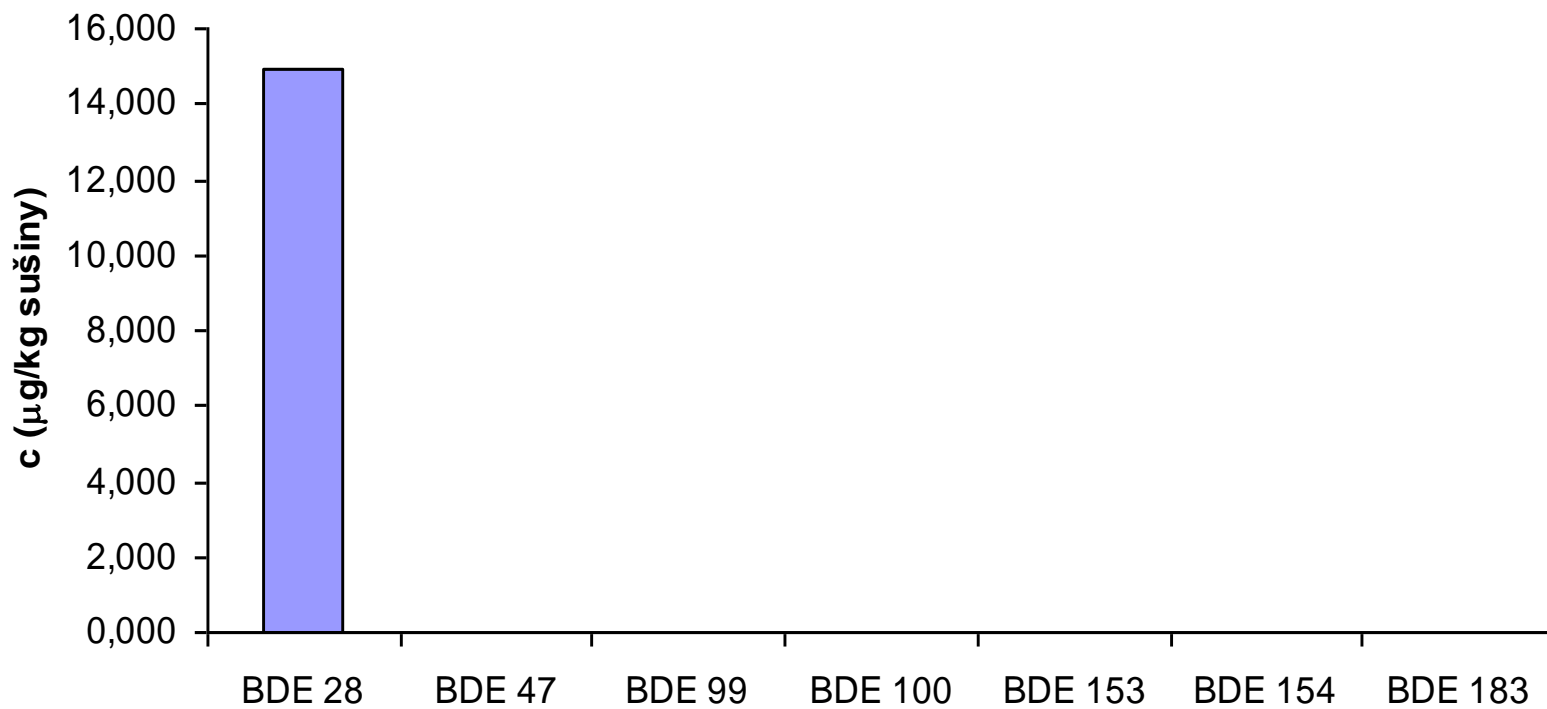
Velmovice-požár lesa



Brno- požár autovrakoviště



Zvolen SK- HZS vz.1



EKOTOXIKOLOGICKÉ HODNOCENÍ



○ **Hodnocení vzorků odebraných vzorků z požáříšť**

Hodnoceny výluhy



- **Metodický pokyn odboru odpadů Ministerstva životního prostředí ke stanovení ekotoxicity odpadů H - 14**
- **Metodický pokyn odboru odpadů Ministerstva životního prostředí k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů**

- **Hrotnatka velká** dle ČSN EN ISO 6341 Jakost vod. Zkouška inhibice pohyblivosti *Daphnia magna* Straus (*Cladocera, Crustacea*) – Zkouška akutní toxicity
- **Ryby** dle ČSN EN ISO 7346-2 Jakost vod. Stanovení akutní letální toxicity pro sladkovodní ryby [*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan (*Teleostei, Cyprinidae*) - část 2: Obnovovací metoda
- **Řasy** dle ČSN EN 28692 Jakost vod. Zkouška inhibice růstu sladkovodních řas *Desmodesmus subspicatus*, *Pseudokirchneriella subcapitata* (ISO 8692; 1989);
- **Semena hořčice bílé** - zkouška inhibice růstu kořene hořčice bílé (*Sinapis alba*). Metodický pokyn Ministerstva životního prostředí ZP 11/2007 ke stanovení ekotoxicity odpadů



Experimentální část

Použité testovací organismy živočišné

24h, 48h(EC, LC)50

- *Daphnia magna* - Alternativní test toxicity
 - Daphtoxkit F TM
- *Thamnocephalus platyurus* – alternativní test toxicity
 - Thamnotoxkit F TM



Daphnia magna



Thamnocephalus platyurus

Experimentální část

Použité testovací organismy rostlinné 72hIC50, 168hEC50



- ***Lemna minor*** - ČSN EN ISO 20079 Jakost vod – stanovení toxických účinků složek vody a odpadní vody na okřehek (*Lemna minor*) – Zkouška inhibice růstu okřešku.
- ***Sinapis alba*** – zkouška inhibice růstu kořene hořčice bílé (*Sinapis alba*). Metodický pokyn Ministerstva životního prostředí ZP 11/2007 ke stanovení ekotoxicity odpadů



- **Thamnotoxkit FTM**

- Testovací organismus: *Thamnocephalus platyurus*
- Doba trvání testu: 24 hodin
- Teplota: 25 °C

- **Daphtoxkit FTM**

- Testovací organismus: *Daphnia magna*
- Doba trvání testu: 48 hodin
- Teplota: 20 °C

- **Test inhibice růstu kořene hořčice bílé *S. alba***
 - **Testovací organismus: *Sinapis alba***
 - **Doba trvání testu: 72 hodin**
 - **Teplota: 20 °C**

- **Test inhibice růstu okřehku menšího *L. minor***
ČSN EN ISO 20079
 - **Testovací organismus: *Lemna minor***
 - **Doba trvání testu: 168 hodin**
 - **Teplota: 25 °C**

Experimentální část – testovaný materiál

vzorku		požáru
I	ul. Nad Pisárkami, Brno	Požár nepovolené skládky odpadu
II	ul. Havránkova, Brno	Požár dřevěné zahradní budovy
III	ul. Žižkova, Brno	Požár budovy
IV	ul. Olomoucká, Brno	vietnamská tržnice ¹
V	ul. Olomoucká, Brno	vietnamská tržnice ²
VI	ul. Vinohrady – Staré Brno	Požár zahradní chaty

¹ vzorek materiálu odebraný z nepropustného podkladu – asfaltová silnice

² vzorek materiálu odebraný z propustného půdního podkladu

Experimentální část - Příprava vodného výluhu

$$M = \frac{M_T}{DR} \cdot 100$$

Hmotnost analytického vzorku (M)

M hmotnost analytického vzorku pro přípravu VV (kg)

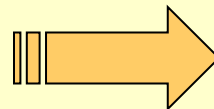
DR podíl sušiny v analytickém vzorku (%)

M_T teoretická navážka sušiny analytického vzorku (kg)

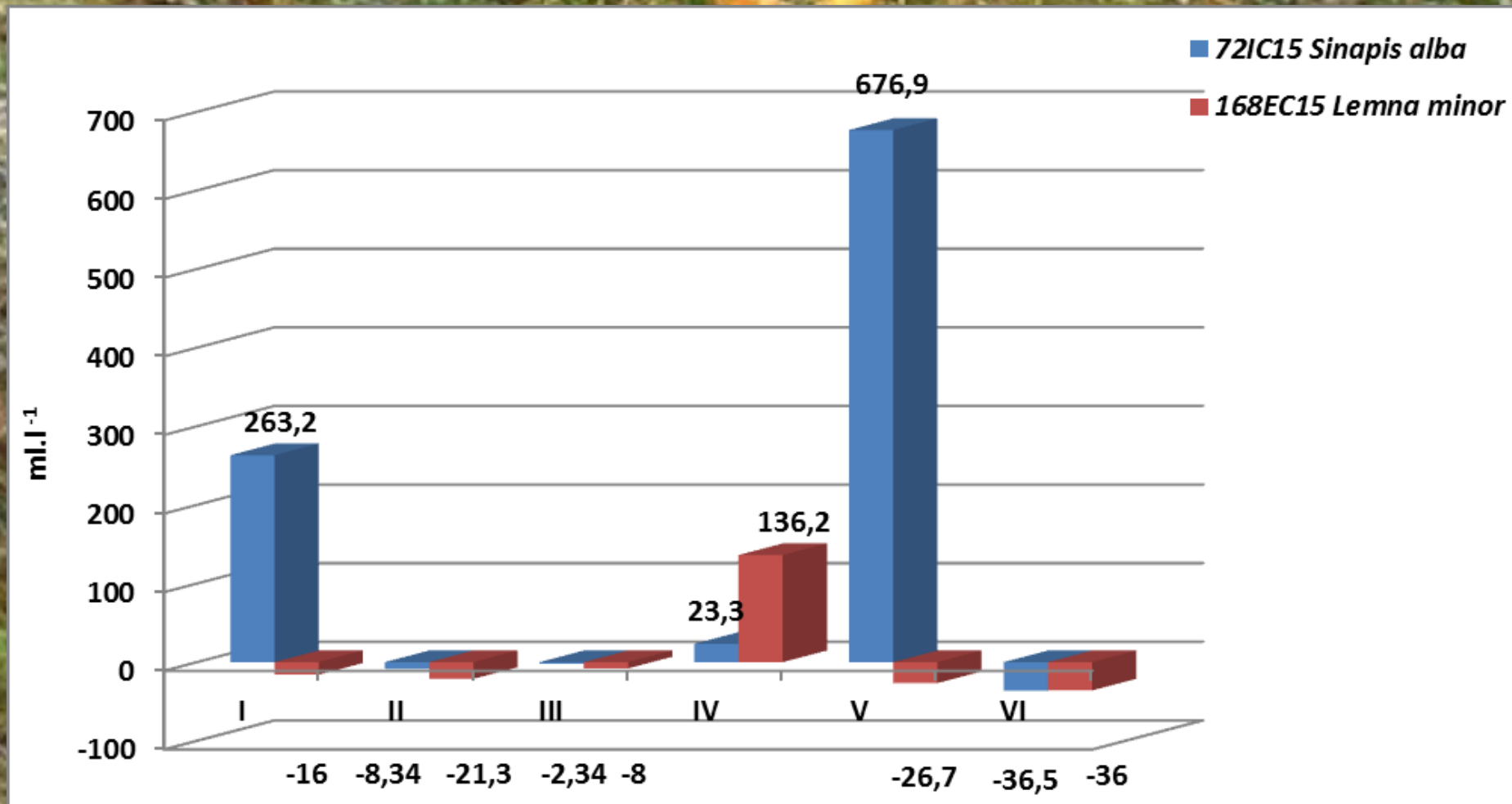


Objem kapaliny (L_A)

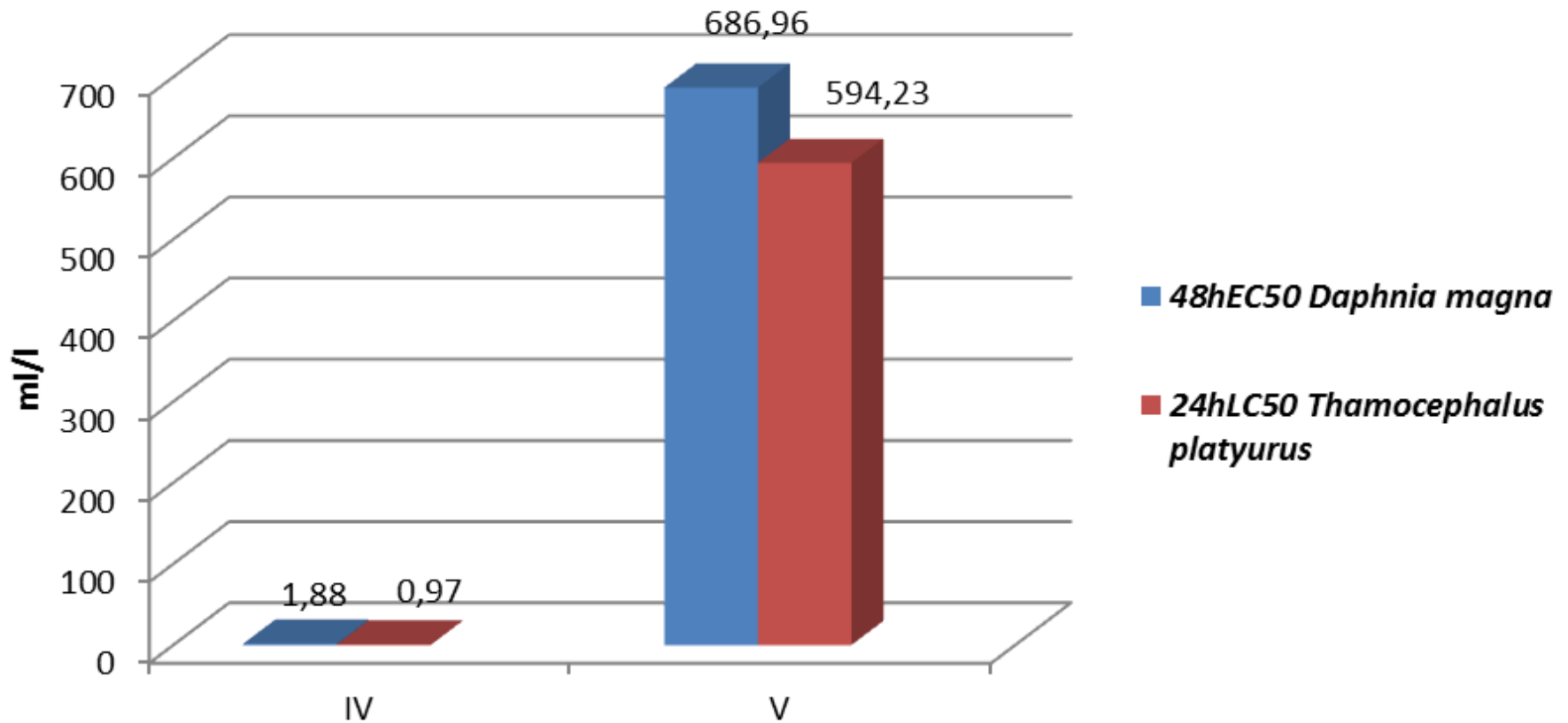
$$L_A = M_T \cdot \frac{100 - 100 / DR}{\rho_{H_2O}}$$



Experimentální část – výsledky



Experimentální část - výsledky



Ekotoxikologie – souhrn výsledků

Tabulka 1. Hodnoty LC(EC)50 vypočtené pro vybrané testovací organismy

číslo vzorku	ekotoxikologická hodnota (ml.l ⁻¹)			
	rostlinné testovací organismy		živočišné testovací organismy	
	<u><i>Sinapis alba</i></u> 72hIC50	<u><i>Lemna minor</i></u> 168hIC50	<u><i>Daphnia magna</i></u> 48hEC50	<u><i>Thamnocephalus platyurus</i></u> 24hLC50
IV	79,24	435,60	1,88	0,97
V	n	n	636,96	594,23

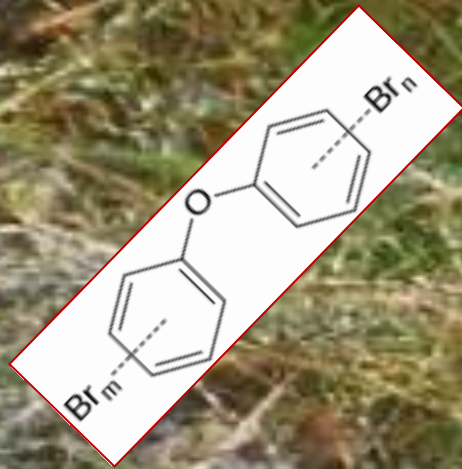
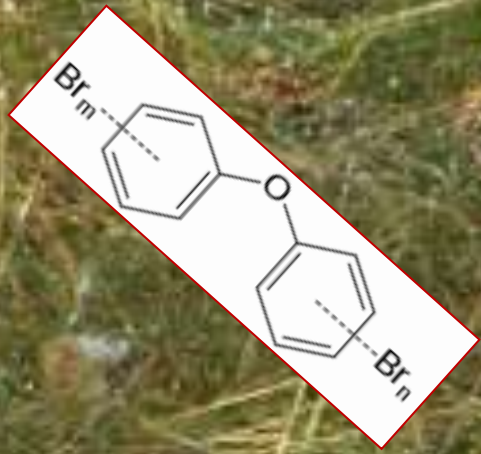
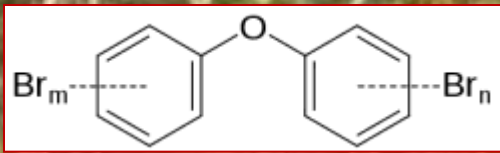
n – nelze vzhledem k nízkým inhibičním efektům vypočítat

Detekce kongeneru BDE 99 v jednotlivých vzorcích

Lokalita	Věc požáru	BDE 99 v $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny
Brandýs nad Labem	Melicharka - sklad	16,36
Malšice	srub	14,90
Malšice	sběrný dvůr	14,23
Radostovice	zemědělský objekt	13,72
Velmovice	les	14,36
Dolní Hrachovice	zemědělský objekt	13,93
Brno	autovrakoviště	22,90
Zvolen, SK	fiktivní požár Vz2	22,74

ZÁVĚR - analýzy

- **Byla provedena studie za účelem zjištění obsahu PBDE v zemině z požáříšť**
- **Byla vypracována a optimalizována metoda pro jejich stanovení**
- **Hodnoceny byly kongenery PBDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 a 183, které jsou součástí většiny komerčních přípravků na bázi PBDE**
- **Nejvíce kontaminovanou lokalitou byla oblast Brna, kde byly vzorky půdy odebírány na autovrakovišti**
- **Maximální koncentrace všech kongenerů dosahovala hodnoty 86,01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny**



Děkuji za pozornost

