

Fytoindikace organochlorovaných polutantů v podzemní vodě

Pavel Hrabák

6.11.2024





Poděkování

Ing. Klára Lísková

Ing. Vojtěch Antoš, PhD.

Ing. Tereza Sázavská, PhD.

RNDr. Stanislava Vrchovecká

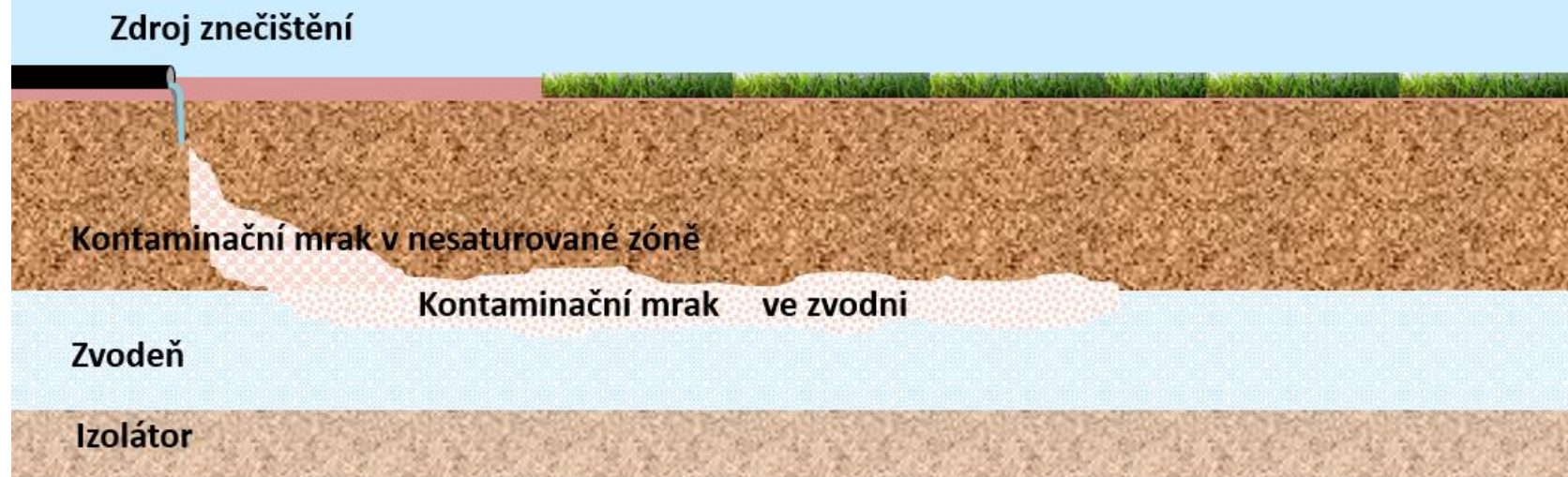
MSc. Adai Amirbekov, PhD.

Projekt AMIIGA (Interreg CE)

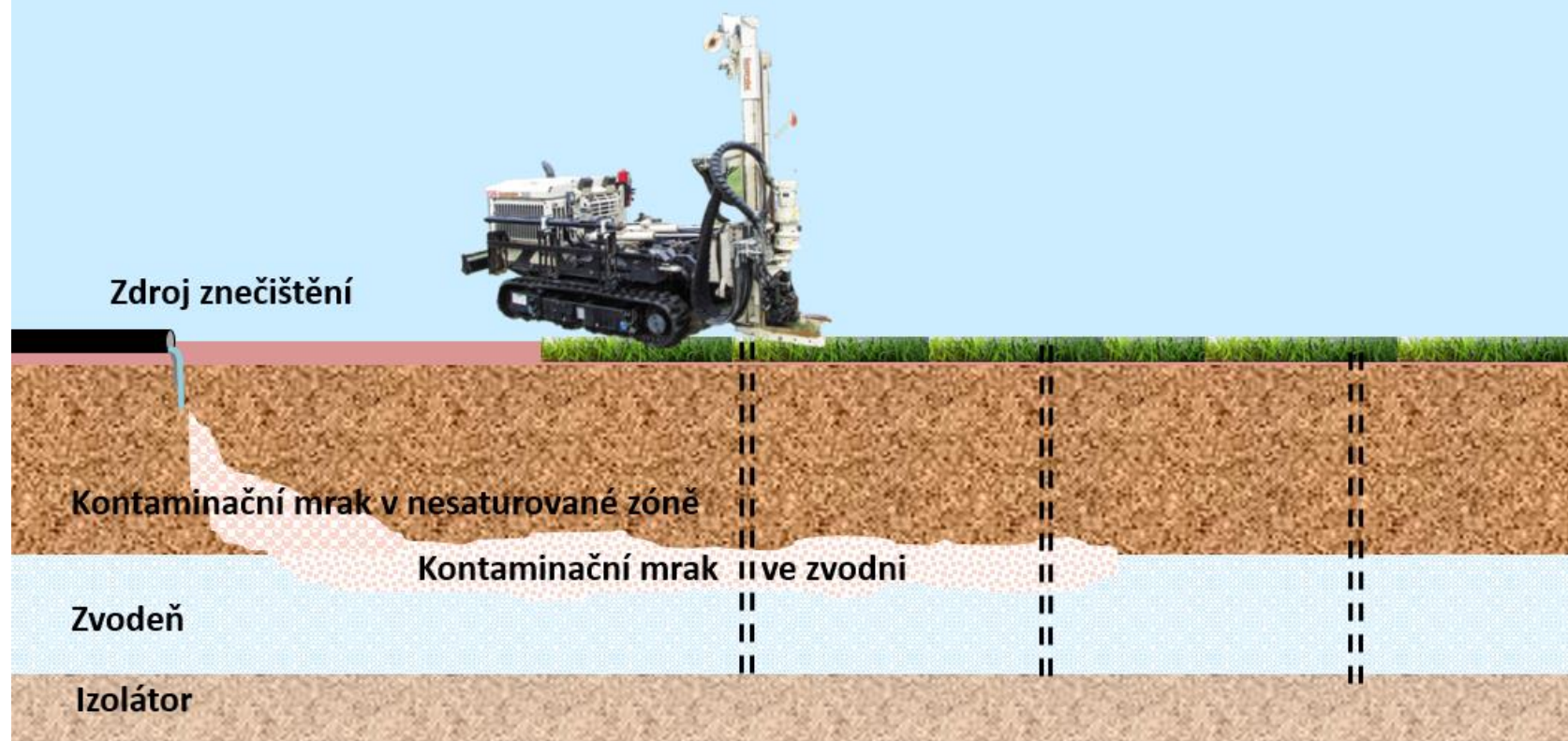
Projekt LIFEPOPWAT



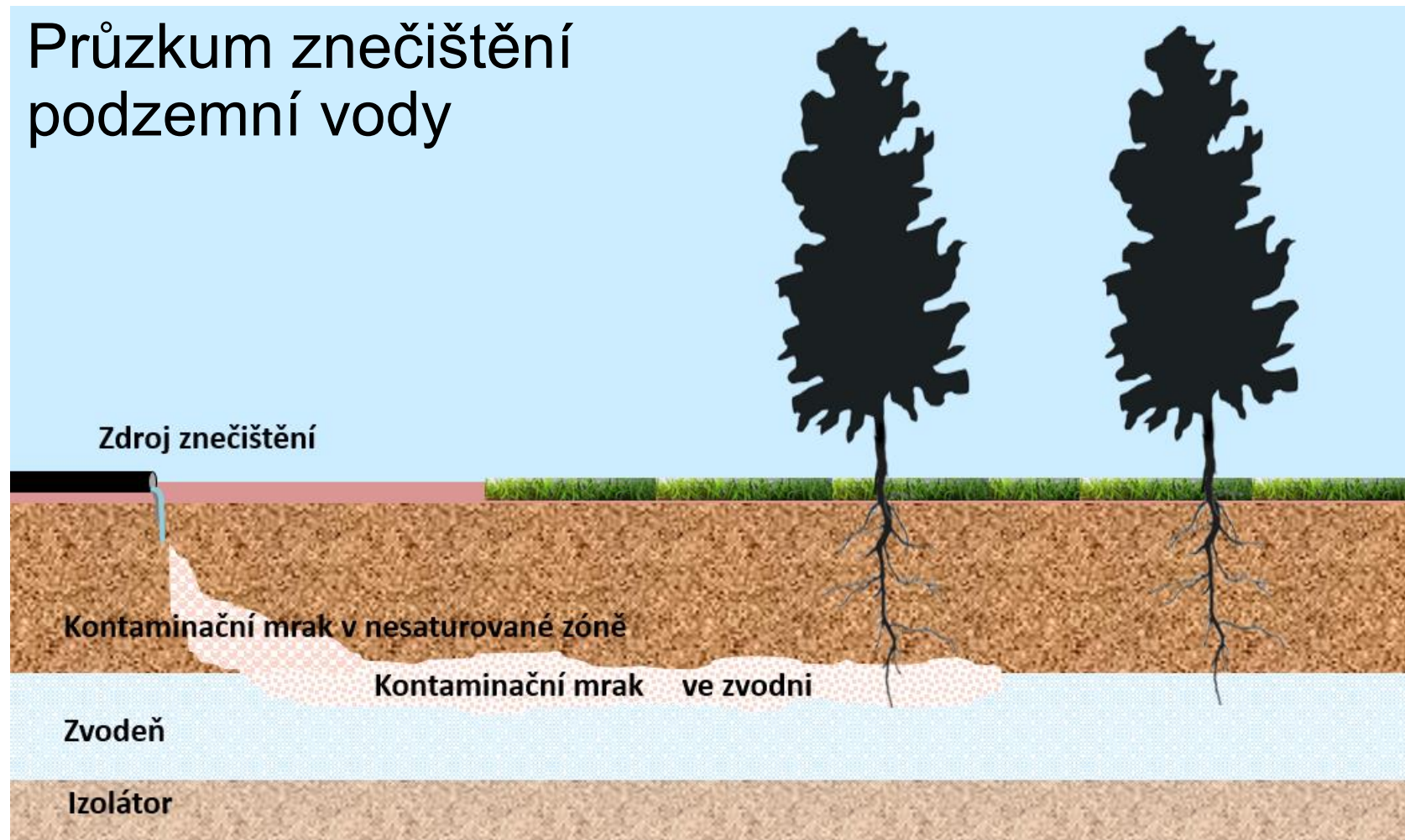
Průzkum znečištění podzemní vody



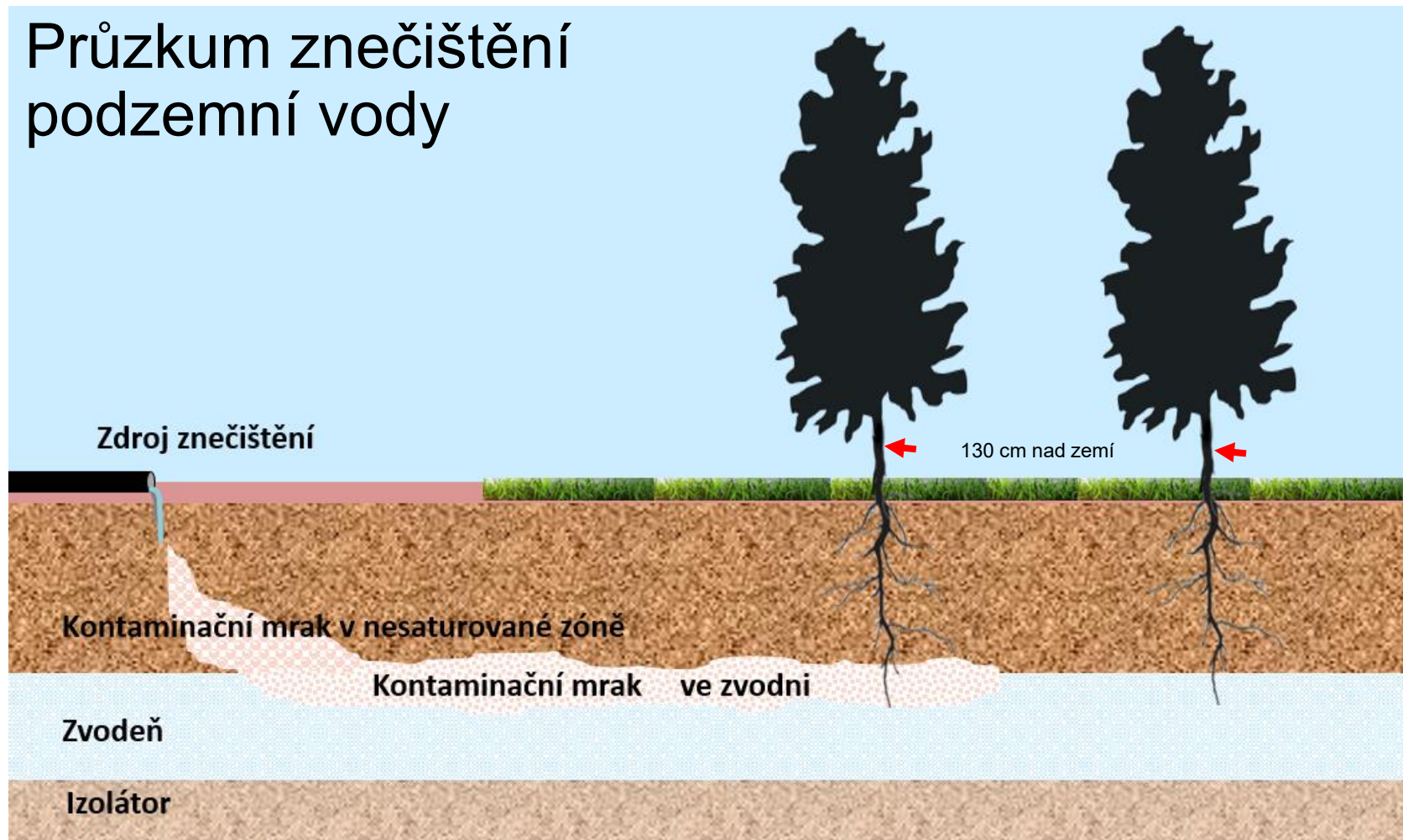
Průzkum znečištění podzemní vody



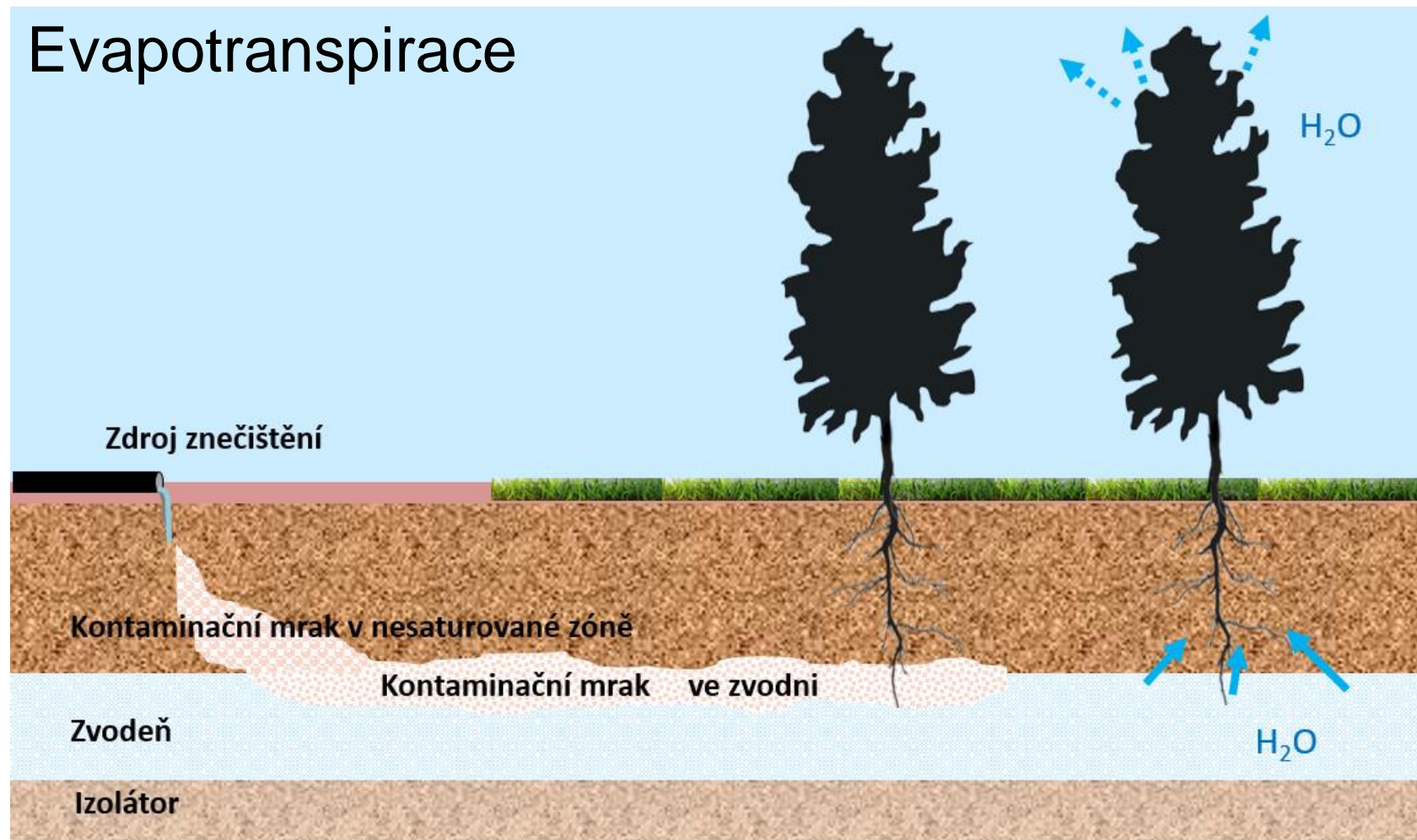
Průzkum znečištění podzemní vody



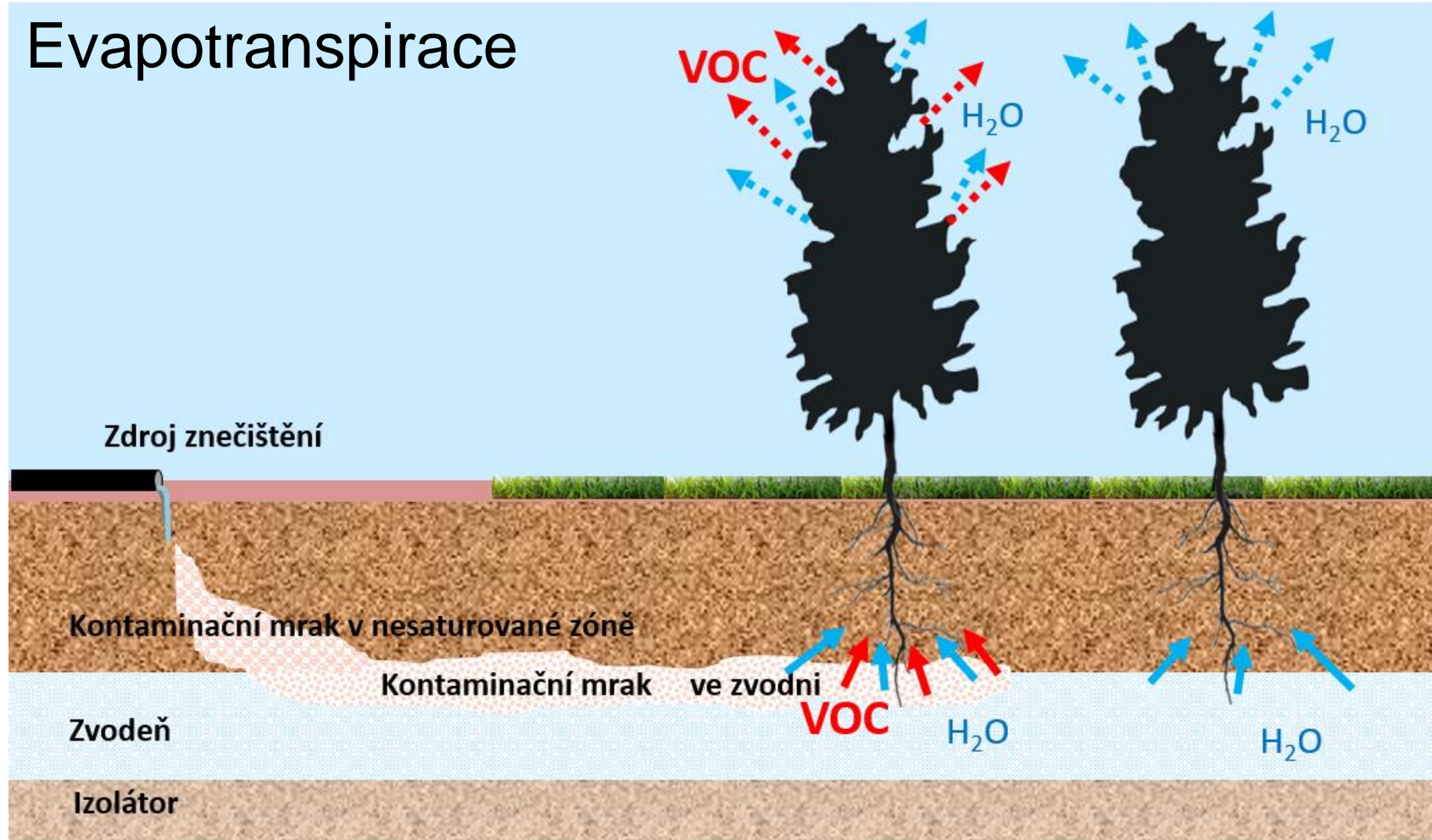
Průzkum znečištění podzemní vody



Evapotranspirace









Evapotranspirace









PŘEHLED

-  Historický exkurz – fytoindikační literatura
-  Příjem HCH dřevinami
-  Metodologie fytoindikačních studií
-  „Green“ chemická analytika
-  Laboratorní vs terénní studie
-  Fytoremediace?



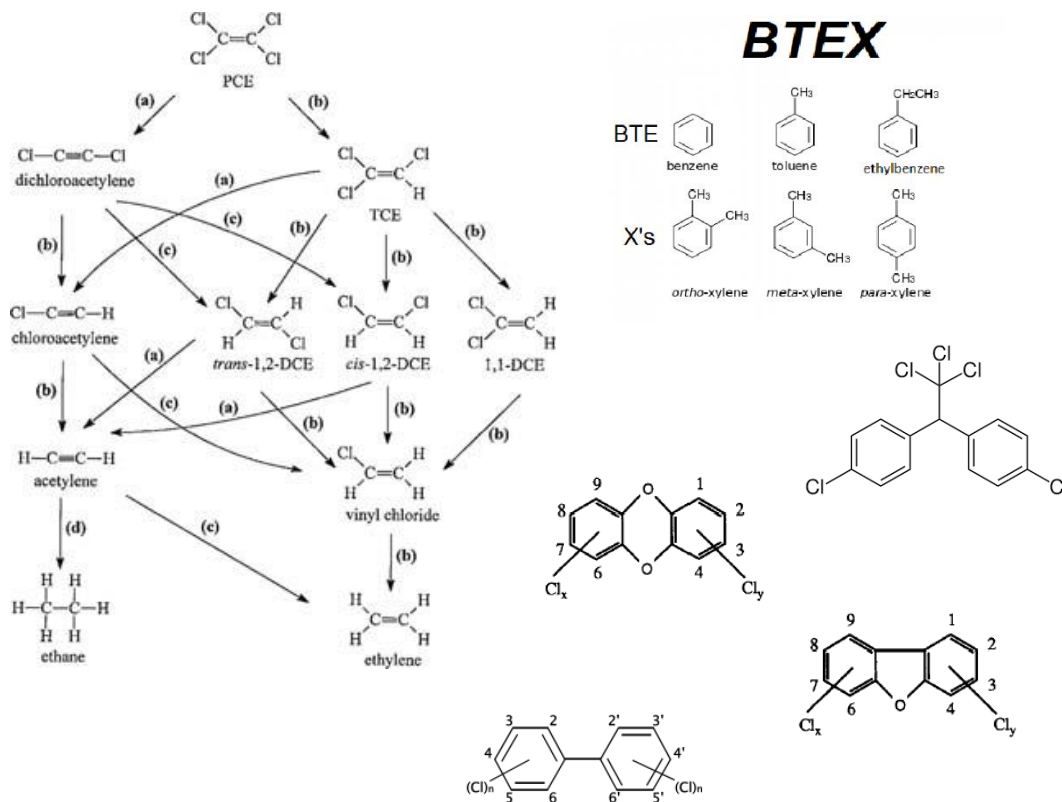


Historie fytoindikací začíná u VOC

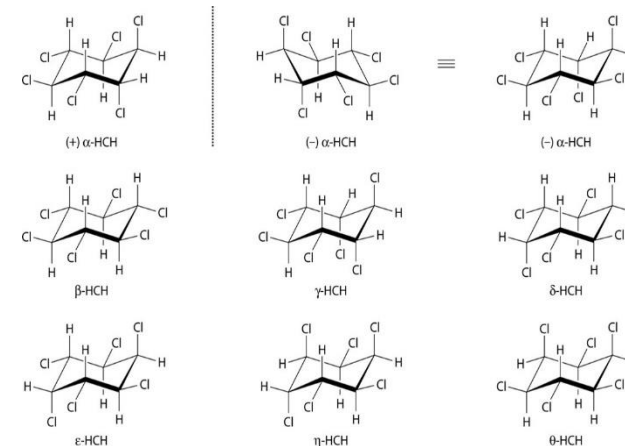
-  J. G. Burken a J. L. Schnoor, „Predictive Relationships for Uptake of Organic Contaminants by Hybrid Poplar Trees“, Environ. Sci. Technol., roč. 32, č. 21, s. 3379–3385, lis. 1998. (700 citations)
-  D. A. Vroblesky, C. T. Nietch, a J. T. Morris, „Chlorinated Ethenes from Groundwater in Tree Trunks“, Environ. Sci. Technol., roč. 33, č. 3, s. 510–515, úno. 1999 (164 citations)
-  A. Sorek et al., „Phytoscreening“: The Use of Trees for Discovering Subsurface Contamination by VOCs“, Environ. Sci. Technol., roč. 42, č. 2, s. 536–542, led. 2008 (82 citations)
-  Více než 30 dalších studií se věnuje fytoindikaci (angl. phytoscreening) VOC (M. Limmer, S. Trap, ...)



INDIKOVANÉ POLUTANTY



HCH izomery hexachlorcyklohexanu

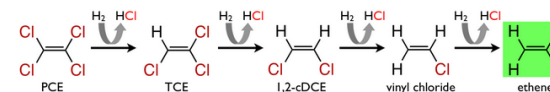


+19 chlorfenolů
 2-chlorfenol; 3-chlorfenol; 4-chlorfenol, v2,3-diCLF; 2,4-diCLF; 2,5-diCLF; 2,6-diCLF; 3,4-diCLF; 3,5-diCLF; 2,3,4-triCLF; 2,3,5-triCLF; 2,3,6-triCLF; 2,4,5-triCLF; 2,4,6-triCLF; 3,4,5-triCLF; 2,3,4,5-tetraCLF; 2,3,4,6-tetraCLF; 2,3,5,6-tetraCLF, Pentachlorfenol

+12 chlorbenzenů
 benzen, chlorbenzen, 1,3-diCLB; 1,4-diCLB; 1,2-diCLB, 1,3,5-triCLB; 1,2,4-triCLB; 1,2,3-triCLB, 1,2,4,5-tetraCLB; 1,2,3,5-tetraCLB; 1,2,3,4-tetraCLB, pentachlorbenzen, hexachlorbenzen



Odborná literatura VOC



Polutanty PCE/TCE: detailní znalosti příjmu stromy – celkem 24
impaktovaných publikací s klíčovým slovem „phytoscreening“:

- Environmental Science & Technology, IF 7,25: 2 ks (2008 – 2014)
- Chemosphere, IF 4,5: 2 ks (2014, 2017)
- Environmental Science and Pollution Research, IF 3,7: 2 ks (2013, 2016)
- Science of the Total Environment, IF 1,2: 2 ks (2017, 2018)
- Environmental Science and Water Research, IF 3,6: 1 ks (2015)

Q1 + Q2 = 14 publikací

Joel Burken, 13 publikací, H-index 32

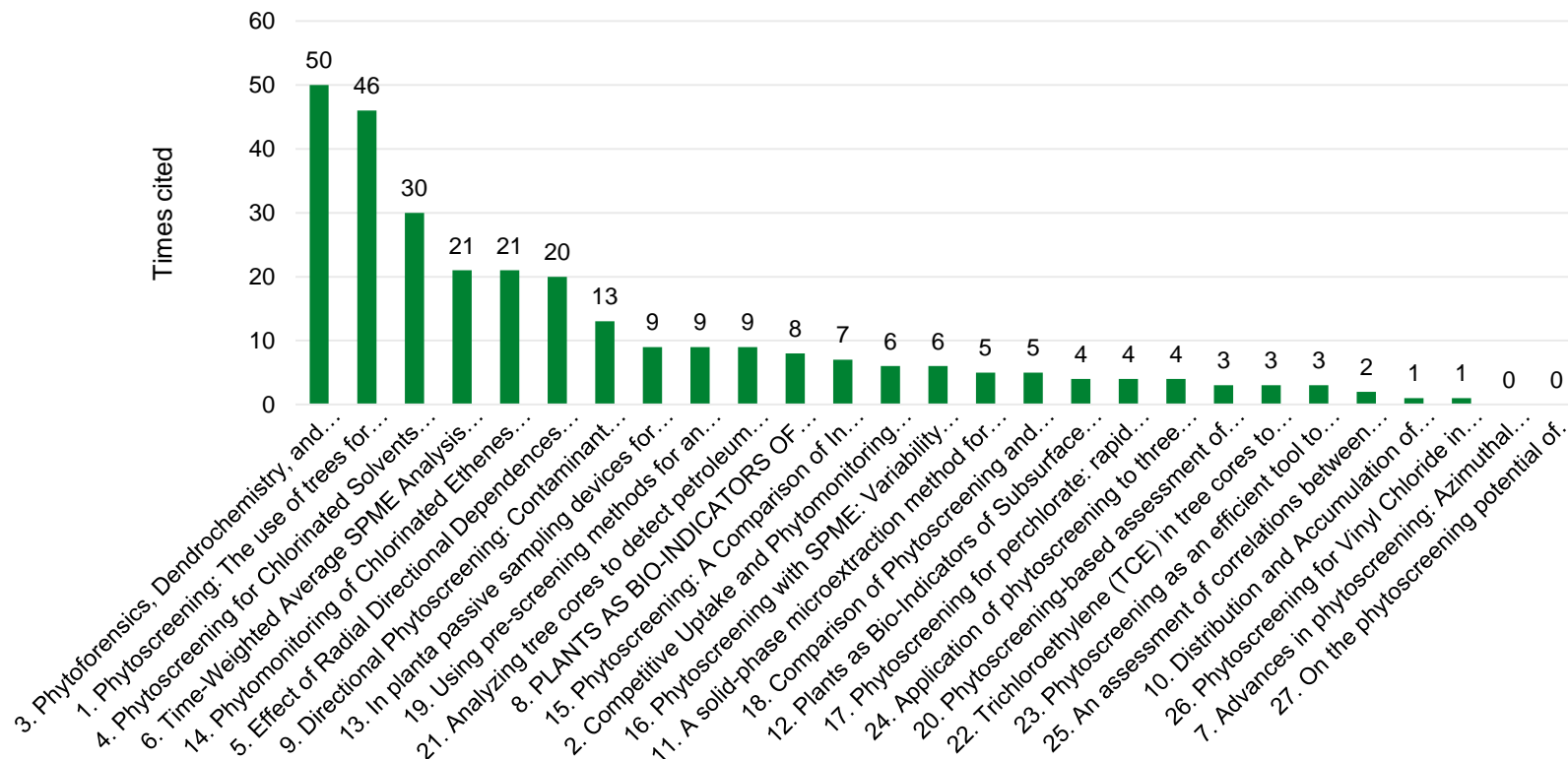
Matt Limmer, 12 publikací, H-index 10

- Groundwater Monitoring and Remediation, IF 1,4: 3 ks (2014 - 2018)
- International Journal of Phytoremediation, IF 0,5: 1 ks (2011 - 2015)
- Environmental Monitoring and Assessment, IF 2,0: 1 ks (2016)
- Journal of Environmental Engineering, IF 1,5: 1 ks (2013)

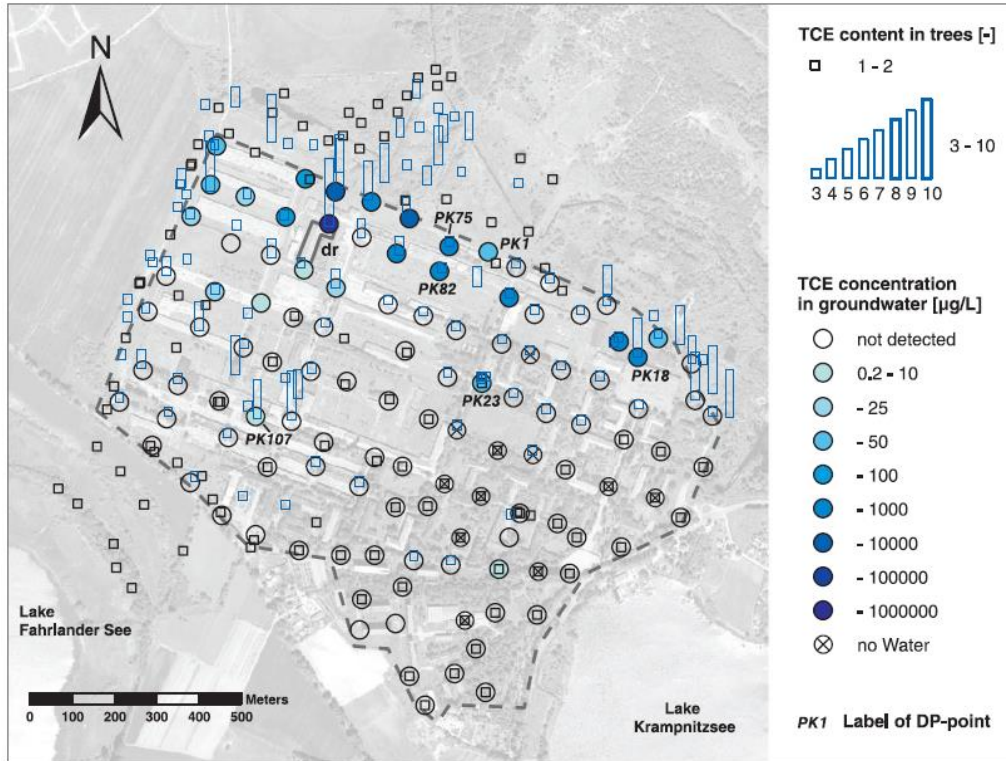
Q2 + Q3 = 9 publikací

Odborná literatura VOC

Citace WOS - "Phytoscreening,, (přes 35 publikací celkem)



Odborná literatura VOC



Rein at all, 2015, *Groundwater Monitoring & Remediation* 35 (4): 45–56.

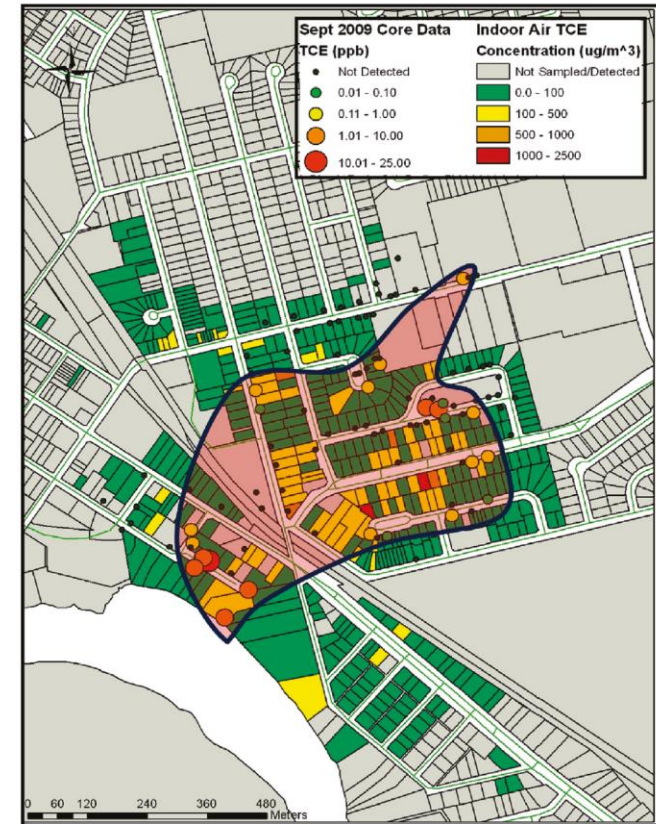


Figure 2. Phytoscreening data via tree cores and relation of measured indoor concentrations from Cambridge Ontario, Bishop Street Site. Trees sampled were of widely ranging species, age, and size. Shaded area outlines the tree cores positive for TCE and covers the majority of homes with indoor concentrations above action levels. (Figure prepared by Matt Limmer at Missouri S&T and Camilo Martinez with the Ontario Ministry of the Environment).

Matt Limmer and Camilo Martinez














Odborná literatura VOC

Korelace biomasa/podzemní voda? Nehezká...



Důvody:

-  Heterogenita kolektoru podzemních vod (preferenční cesty proudění, puklinové prostředí)
-  Reliéf terénu – navážky, variabilní mocnost nesaturevané zóny
-  Mezidruhové rozdíly v příjmu a bioakumulaci polutantů stromy
-  Věkové rozdíly v příjmu a bioakumulaci polutantů
-  Sezónní rozdíly v příjmu a bioakumulaci polutantů (během vegetačního klidu se neakumuluje)
-  Kvalitativní rozdíl mezi vodivým a opěrným dřevem

Finesy:

-  Azimutová závislost
-  Používání „green“ analytických postupů
-  Využití mízy jarních bříz (vzorkuje se míza po navrtání, ne biomasa)

Fytoremediační studie:

-  Expozice rostlin v laboratoři, distribuce polutantů kořen/kmen/listy
-  Pokus o bilanci polutantů – přijato, transformováno, volatilizováno, akumulováno





TUL studia fytoindikace HCH

☞ Korelace biomasa/podzemní voda? Nehezká...

☞ Důvody:

- ☞ Heterogenita kolektoru podzemních vod (preferenční cesty proudění, puklinové prostředí)
- ☞ Reliéf terénu – navážky, variabilní mocnost nenasycené zóny
- ☞ Mezidruhové rozdíly v příjmu a bioakumulaci polutantů stromy
- ☞ Věkové rozdíly v příjmu a bioakumulaci polutantů
- ☞ Sezónní rozdíly v příjmu a bioakumulaci polutantů (během vegetačního klidu se neakumuluje)
- ☞ Kvalitativní rozdíl mezi vodivým a opěrným dřevem

☞ Finesy:

- ☞ Azimutová závislost
- ☞ Používání „green“ analytických postupů
- ☞ Výšková závislost obsahu polutantu v biomase stromů
- ☞ Rozdíly v příjmu a bioakumulaci jednotlivých izomerů HCH
- ☞ Studium profilů u zamražených veteránských stromů (pokácených před výstavbou mokřadu)
- ☞ Využití mízy jarních bříz (vzorkuje se míza po navrtání, ne biomasa)

☞ Fytoremediační studie v laboratoři a klimakomoře:

- ☞ Arteficiální expozice rostlin, distribuce polutantů kořen/kmen/listy
- ☞ Pokus o bilanci polutantu – přijato, transformováno, volatilizováno, akumulováno
- ☞ Porovnávání kultivarů
- ☞ Hledání souvislostí mezi fytoremediačním efektem stromů a bakteriálním mikrobiomem v půdě



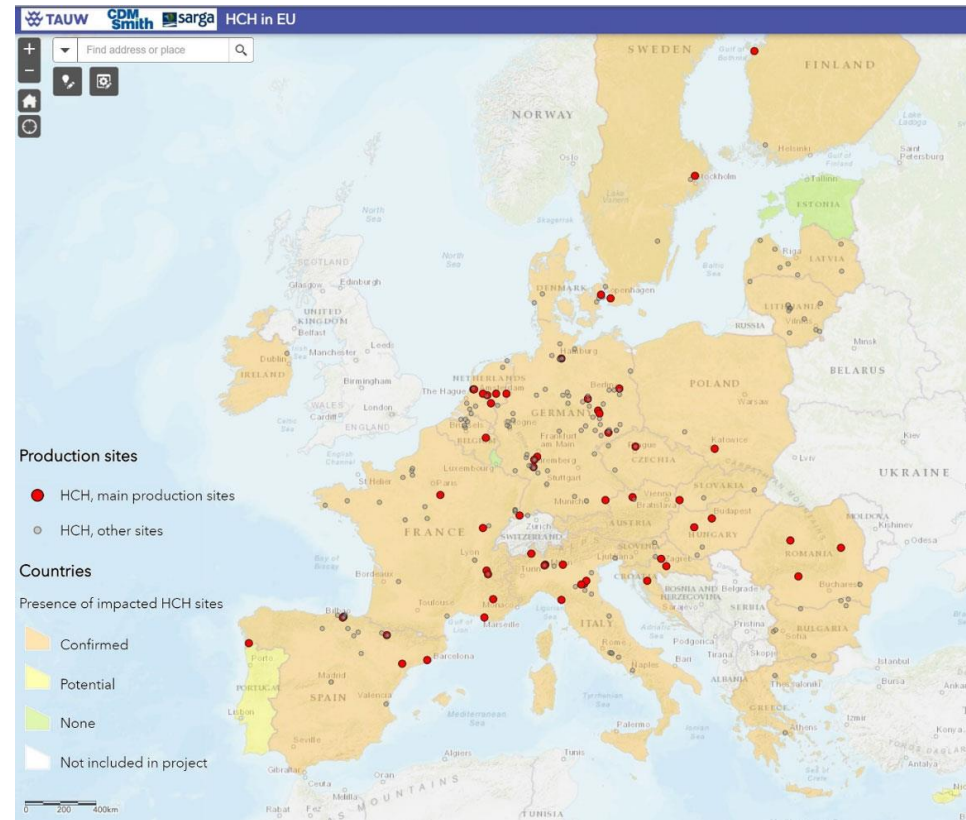
TUL studia fytoindikace HCH

The screenshot shows a web map interface with a sidebar on the right. The map displays Central Europe with two red location markers. The sidebar, titled "My own POIs", lists two points of interest:

- 1 Hájek**
Karlovarský kraj
N 50°15.57968'E 12°39.50318'
- 2 Jaworzno**
Dąbrowa-Górnica
N 50°18.94905'E 19°17.64772'

At the bottom of the sidebar, there are links for "Logout", "Help", "Legend", "Mobile", "Commercial", and "Čeština".

TUL studia fytoindikace HCH



LITERATURA – fytoakumulace HCH

Lokality ve Španělsku a Itálii, stromy

Populus sp.: R. Bernini *et al.*, „Dendrochemical investigation on hexachlorocyclohexane isomers (HCHs) in poplars by an integrated study of micro-Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography“, *Trees*, roč. 30, č. 4, s. 1455–1463, srp. 2016.

Juglans sp.: S. Battisti *et al.*, „Measurements of β and α hexachlorocyclohexane in Juglans regia and Prunus spinosa trees in a contaminated area, central Italy“, *Environ Sci Pollut Res Int*, roč. 24, č. 26, s. 20876–20882, 2017.





LITERATURA – fytoakumulace HCH

 Lokality ve Španělsku a Itálii, keře

Cynara and Erica sp.: Calvelo Pereira, R. et. all, 2008. Distribution pathways of hexachlorocyclohexane isomers in a soil-plant-air system. A case study with *Cynara scolymus* L. and *Erica* sp. plants grown in a contaminated site. *Environmental Pollution* 155, 350–358.

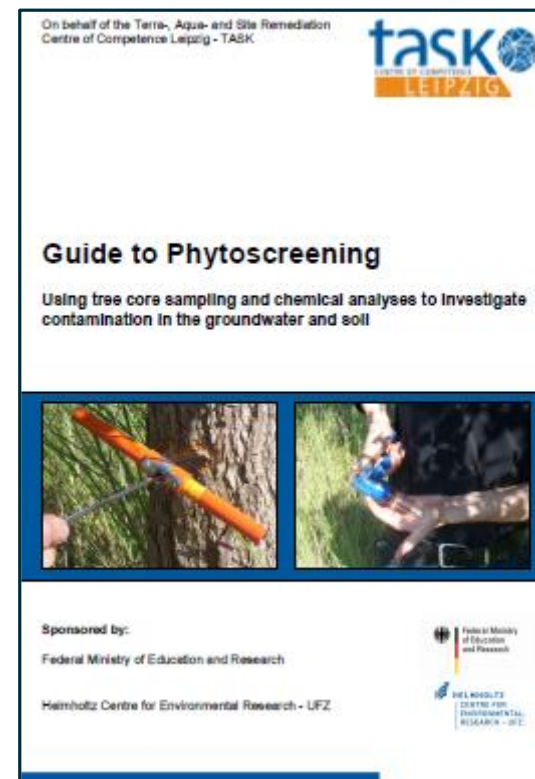
Cytisus striatus: Becerra-Castro, C. et all, 2013. Phytoremediation of hexachlorocyclohexane (HCH)-contaminated soils using *Cytisus striatus* and bacterial inoculants in soils with distinct organic matter content. *Environmental Pollution* 178, 202–210.

Different species: H. E. Balázs *et al.*, „HCH phytoremediation potential of native plant species from a contaminated urban site in Turda, Romania“, *J. Environ. Manage.*, roč. 223, s. 286–296, 2018.






LITERATURA – phytoscreening HCH

- 📖 Guide to Phytoscreening nedoporučuje jeho provádění pro HCH
- 📖 R. Karthikeyan et al., „Potential for Plant-Based Remediation of Pesticide-Contaminated Soil and Water using Nontarget Plants such as Trees, Shrubs, and Grasses", Crit. Rev. Plant Sci., roč. 23, č. 1, s. 91–101, led. 2004. – Phytoscreening HCH je možný



Vzorkování ve fytoindikacích HCH

Nedestruktivně in-situ návrtý

-  přírůstkovým vrtákem
-  akuvrtačkou
-  odběr biomasy nebo mízy



Vzorkování ve fytoindikacích HCH

- ☛ Destruktivně – in situ sklizeň + laboratorní zpracování



Vzorkování ve fytoindikacích HCH

- ☞ Destruktivně – in situ sklizeň + laboratorní zpracování



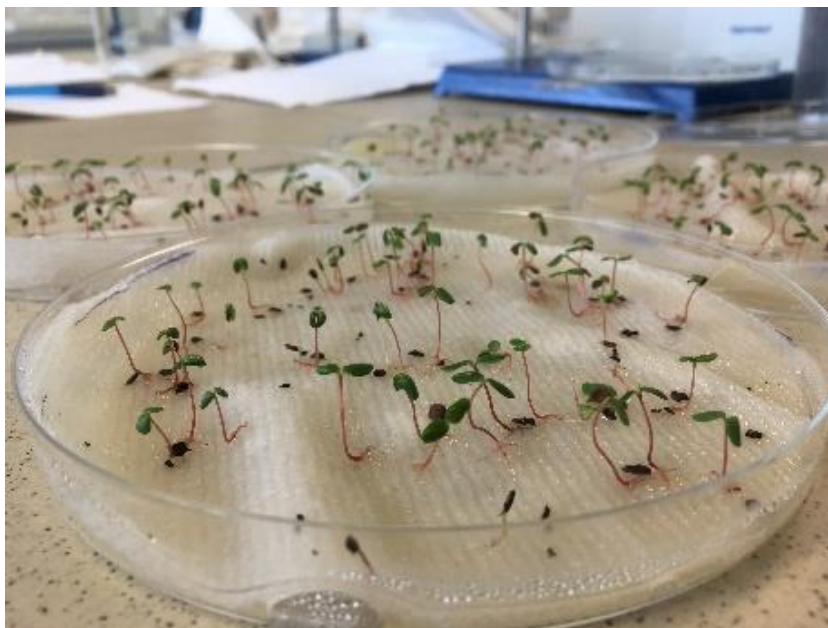
Vzorkování ve fytoindikacích HCH

- ☛ Destruktivně – in situ sklizeň + laboratorní zpracování



Vzorkování ve fytoindikacích HCH

- ☞ Destruktivně – in situ sklizeň + laboratorní zpracování



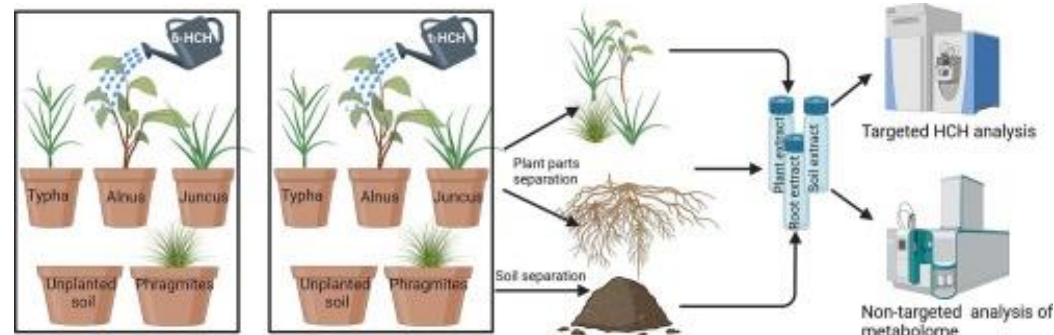
Vzorkování ve fytoindikacích HCH

- ☛ Destruktivně – in situ sklizeň + laboratorní zpracování



Vzorkování ve fytoindikacích HCH

- ☞ Destruktivně – in situ sklizeň + laboratorní zpracování




Vzorkování ve fytoindikacích HCH

- 🔧 Zpracování biomasy na různou zrnitost
- 🔧 Extrakce směsí aceton:hexan, 1:1 nebo SPME




Extrakce

- Kapalná extrakce

- Extrakce kapalinou (aceton:hexan 1:1)
 - Přibližně 0,5-1 g vzorku
 - + 10 ml acetonu
 - Třepání
 - Vysušení
 - Přídavek (D) (B)
 - Klasická kan
 - Kapalný nástřik na GC/MS-MS
- 

- Mikroextrakce tuhou fází SPME

- Extrakce na sorbent
 - Přibližně 0,5-1 g vzorku
 - + 10 ml acetonu
 - Třepání
 - Vysušení
 - Přídavek (D) (CIB)
 - Matrix-matchovaná extrakce
 - Tepelně desorpční nástřik na GC/MS-MS
- 

Analytická koncovka – GC/MS-MS a LC/HRMS



5 HCH isomerů a 13 CIB analogů s LOQ $0,1 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{suš.}}$

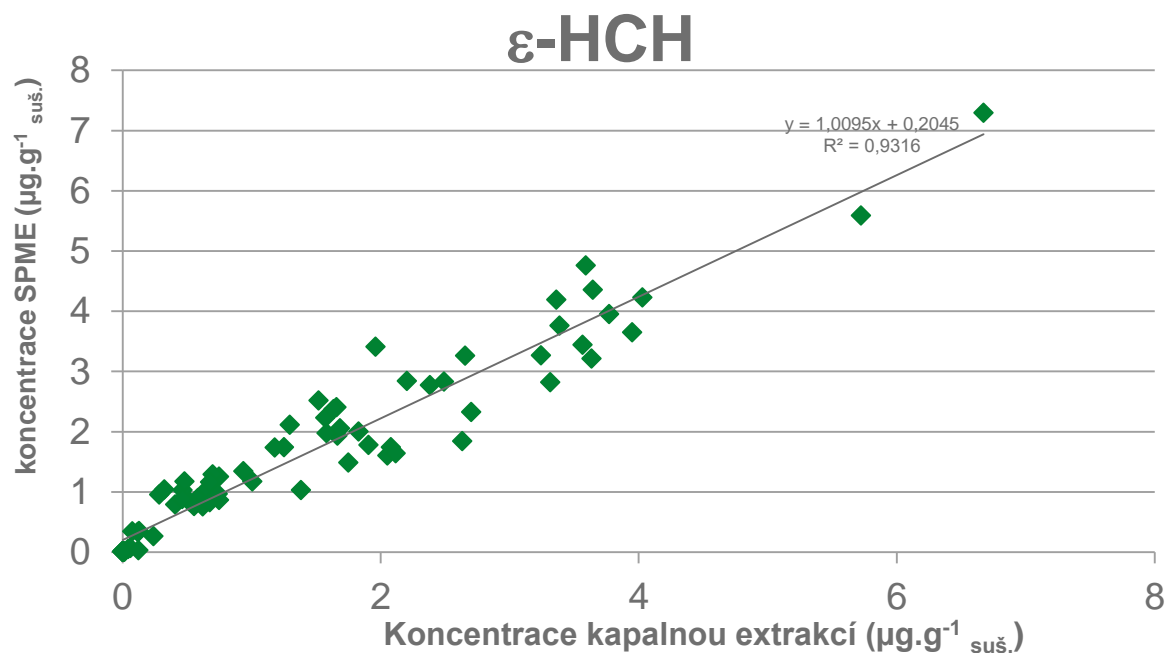


Necílová analytika – hledání metabolitů

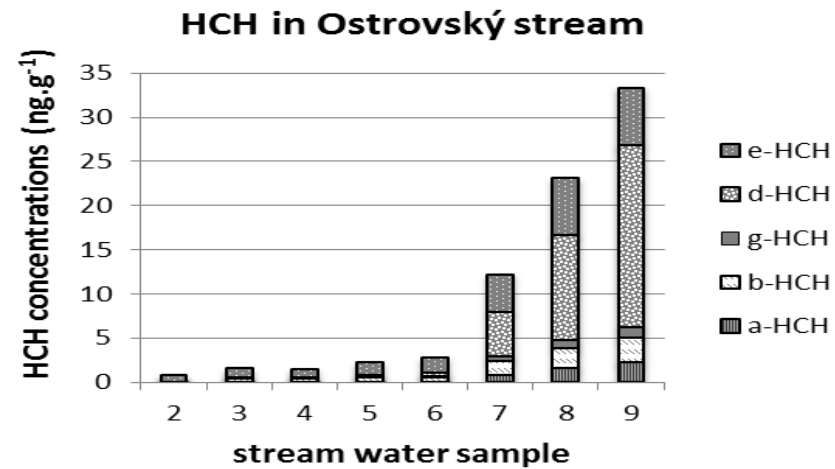
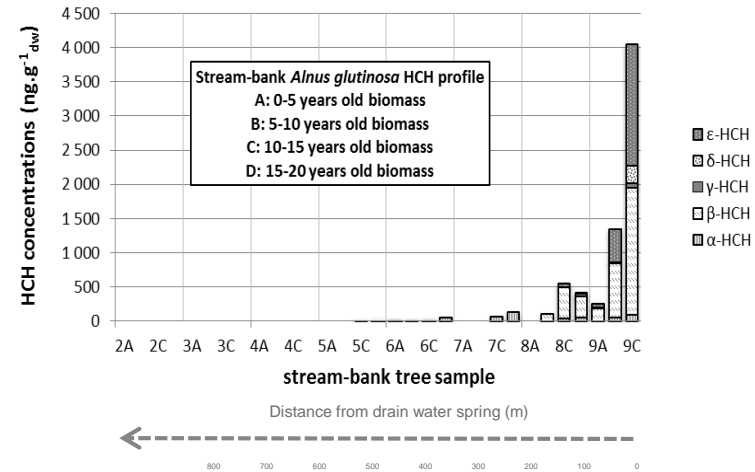


Výsledky

Srovnání extrakčních metod, hrubá zrnitost biomasy

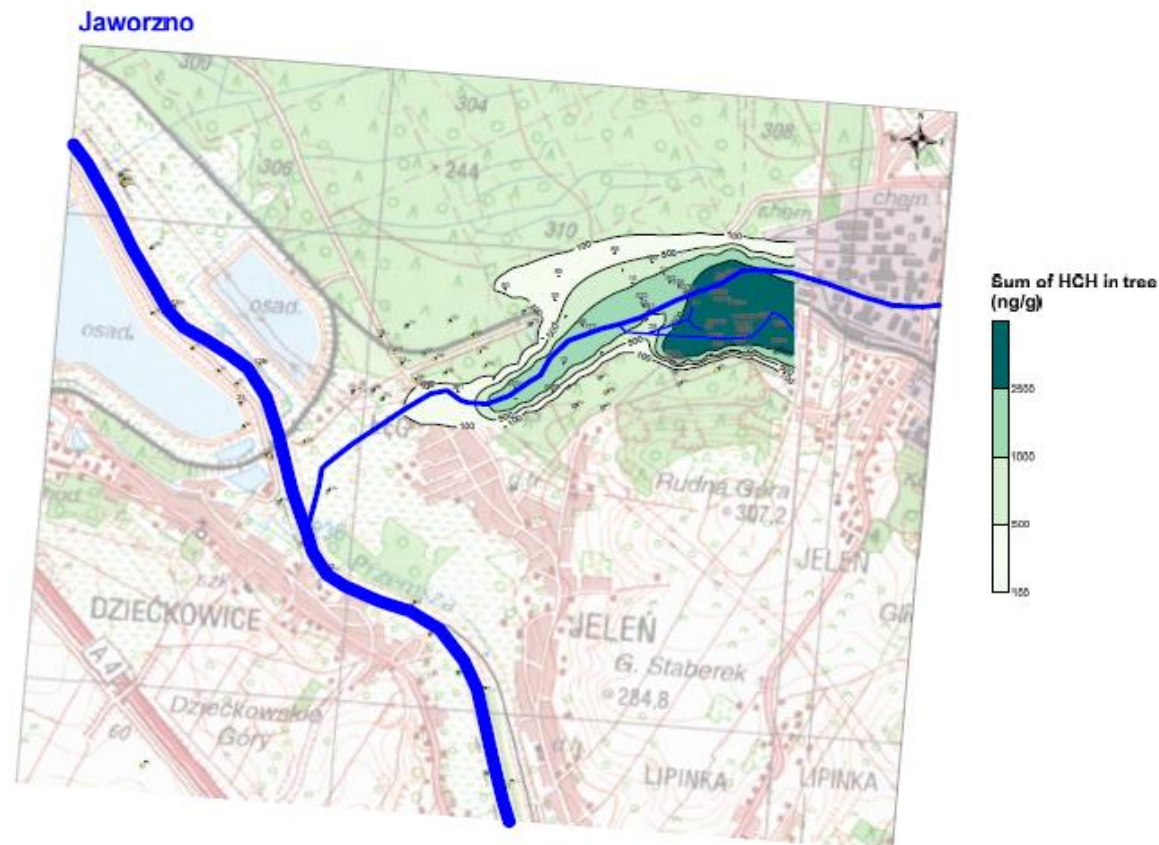
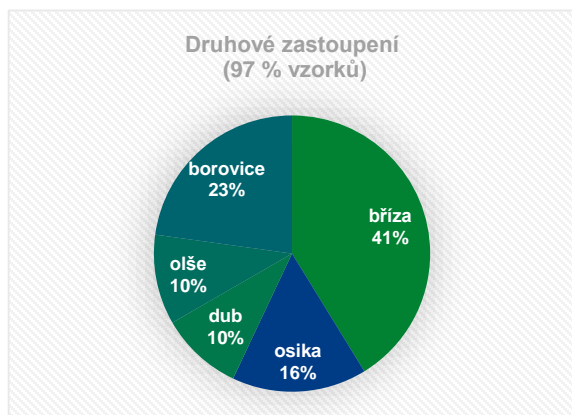


Výsledky Profilování



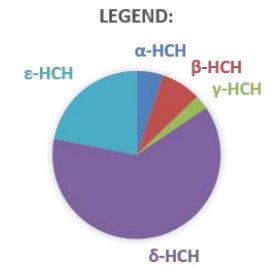
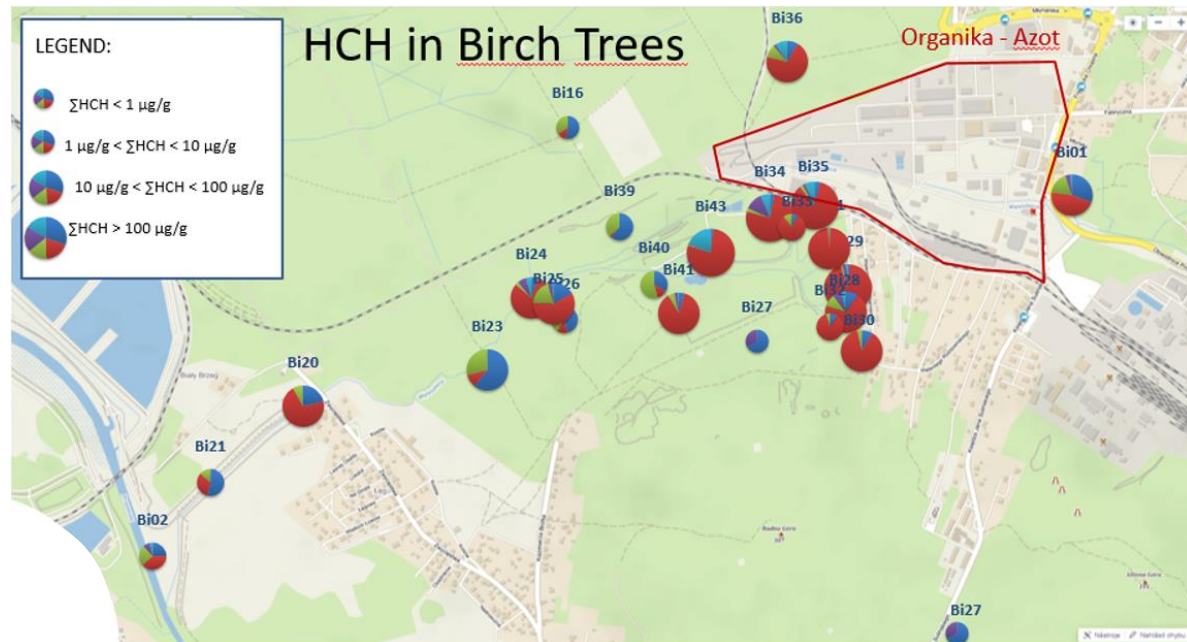
Výsledky

Mapování 2017, Jaworzno



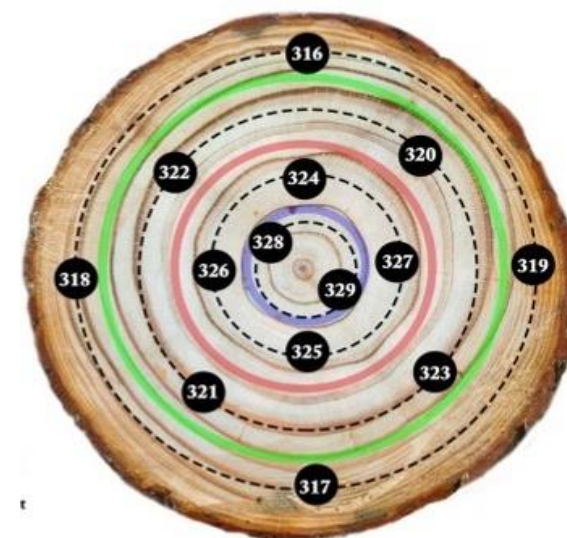
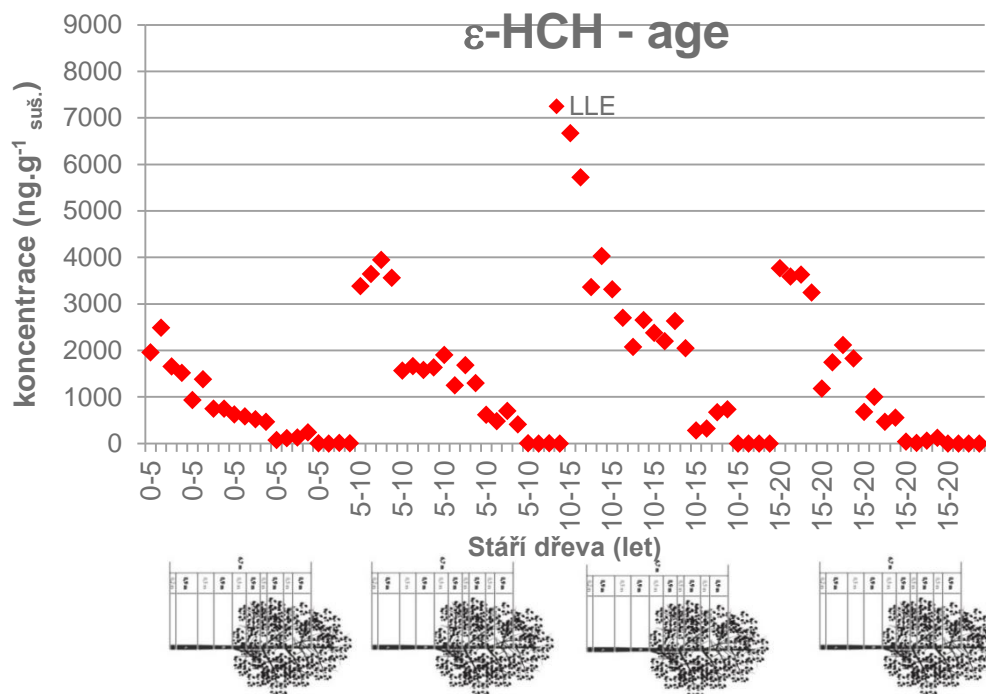
Výsledky

Mapování 2020, Jaworzno



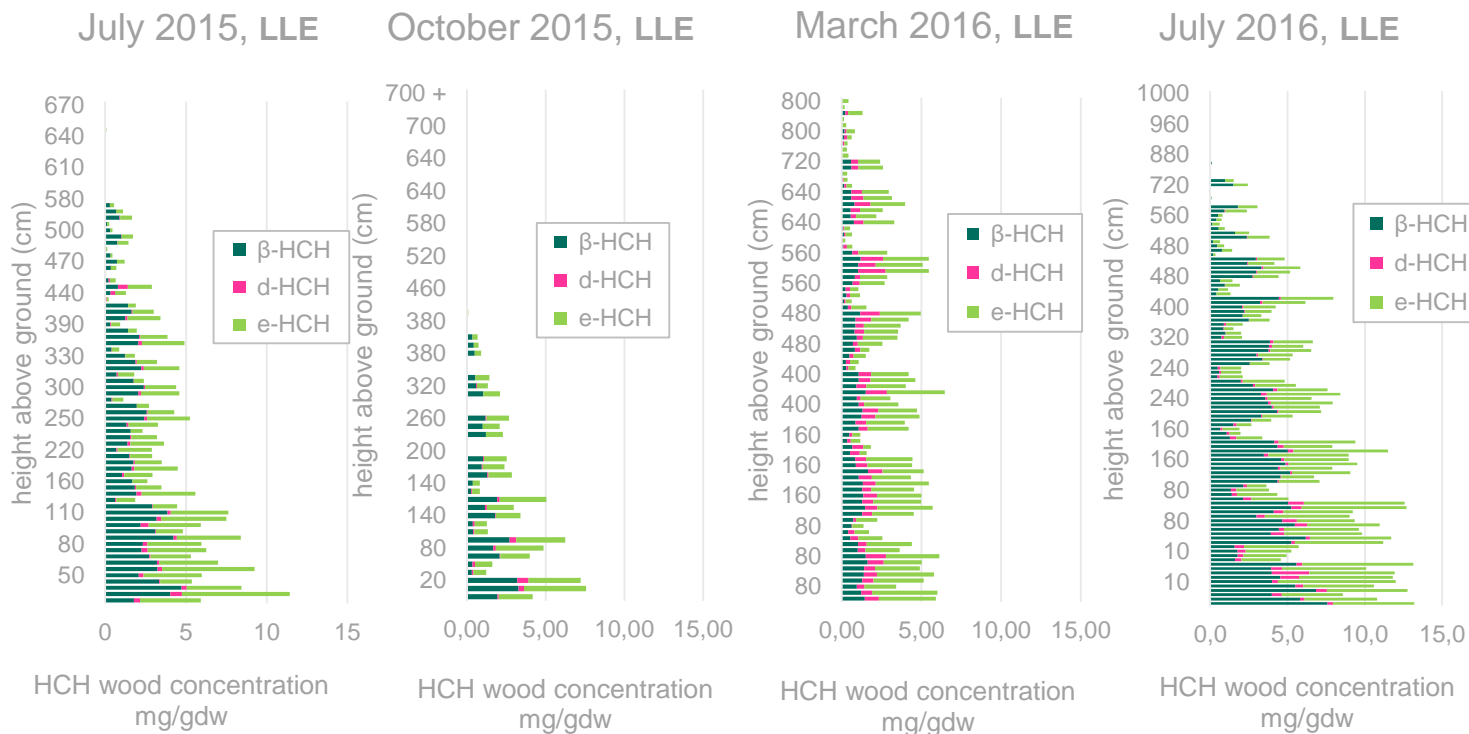
Výsledky

Výšková distribuce, olše, Hájek, 2018



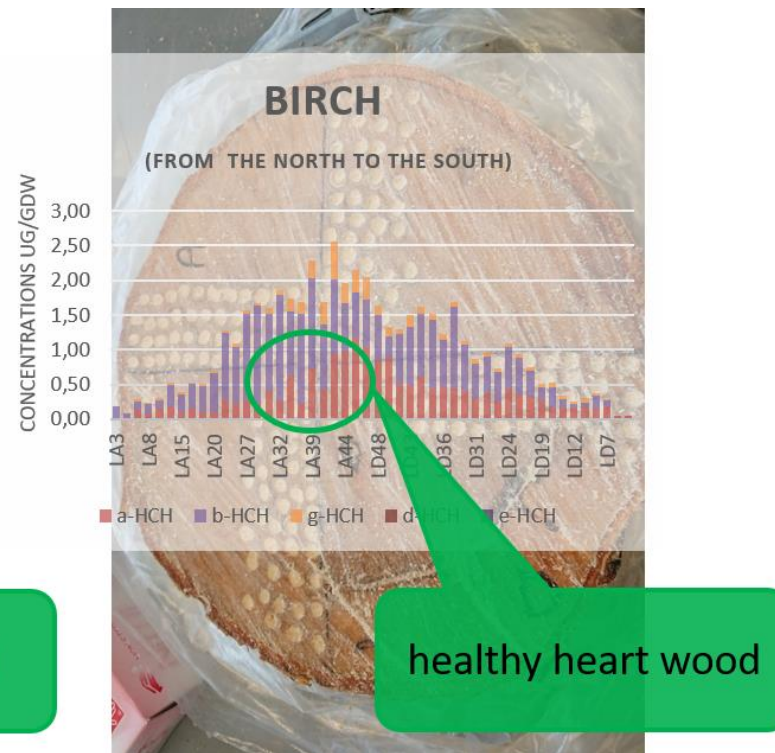
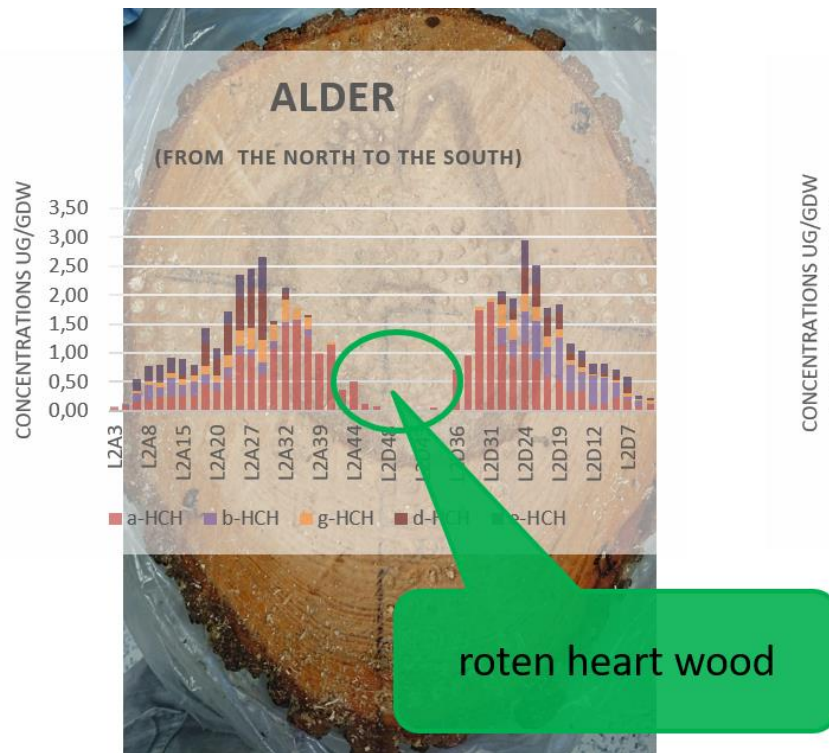
Výsledky

Sezonalita, olše, Hájek



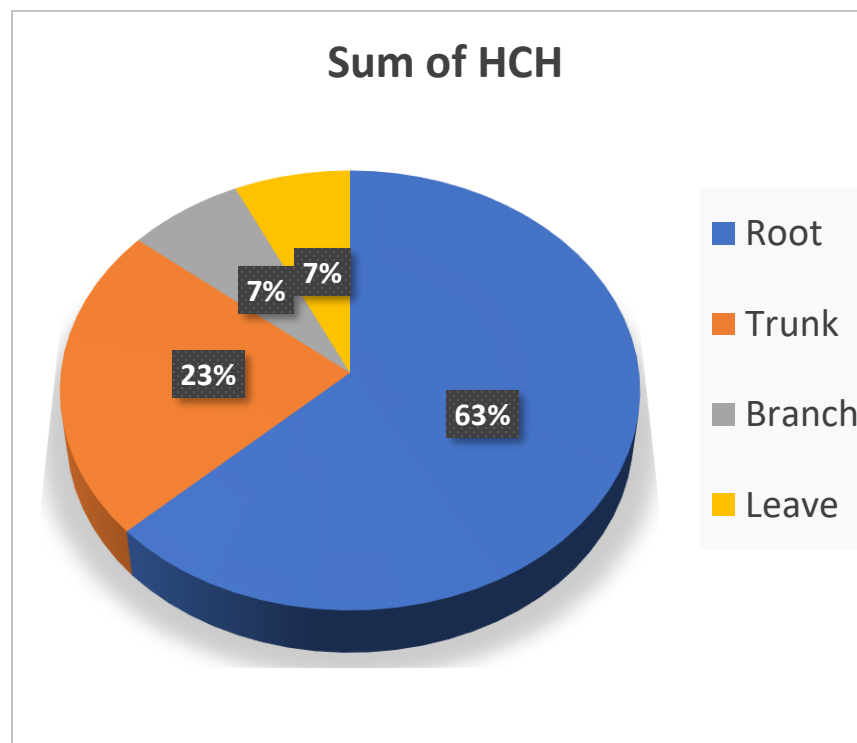
Výsledky

Veteránské stromy, Hájek



Výsledky

**Olše, 2 letá sazenice,
expozice v exteriéru
po dobu 3 měsíců**





Závěry

- Extrakce na tuhou fázi (SPME) je u stanovení HCH v biomase rostlin spolehlivou a „zelenější“ alternativou ke klasickým extrakčním metodám
- Jehličnaté dřeviny bioakumulují HCH řádově méně než listnaté
- Březová míza obsahuje pouze stopy HCH
- Fytoindikace HCH poskytuje vodítko pro umístování vrtů a sond
- Většina HCH je u mladých, laboratorně exponovaných rostlin, obsažena v kořenech
- V dřevinách se vyskytují také metabolity HCH – chlorbenzeny a chlorfenoly, není ale jasné, jestli vznikly až v rostlinách nebo už v půdě
- Fytoindikace poskytuje orientační informace o kontaminaci podzemní vody, pokud jsou zohledněny sezónní výkyvy, výšková distribuce, stáří a mezidruhové rozdíly
- Při terénních odběrech je nutné striktně dodržovat zásady pro zamezení cross-kontaminace odběrového náčiní
- Fytoremediace jsou dobrá alternativa k nulovým variantám. Pokud není po ruce ekonomická varianta uložení kontaminované biomasy na místě (např. do anaerobních sektorů konstruovaných mokřadů), těžko mohou být konkurenceschopné.
- DDT bylo v biomase stromů stopově detekováno tam, kde v podzemní vodě bylo na své maximální rozpouštělnosti
- Nalezené metabolity – konjugáty chlorfenolů s glukózou a malonátem





Publikační výstupy

Vrchovecká, Stanislava, et al. "Chemical analysis of wetland plants to evaluate the bioaccumulation and metabolism of hexachlorocyclohexane (HCH)." *Science of The Total Environment* 921 (2024): 171141.

Košková, Stanislava, et al. "Influence of delta-hexachlorocyclohexane (δ -HCH) to *Phytophthora*× *alni* resistant *Alnus glutinosa* genotypes– Evaluation of physiological parameters and remediation potential." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 247 (2022): 114235.

Amirbekov, Aday, et al. "Biodiversity in wetland+ system: A passive solution for HCH dump effluents." *Water Science & Technology* 88.12 (2023): 3095-3109.

Amirbekov, Aday, et al. "Assessing HCH isomer uptake in *Alnus glutinosa*: implications for phytoremediation and microbial response." *Scientific Reports* 14.1 (2024): 4187.

Amirbekov, Aday, et al. "HCH removal in a biochar-amended biofilter." *Water* 13.23 (2021): 3396.

