



CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ II

Chemie technosféry a atmosféry

(II_02)

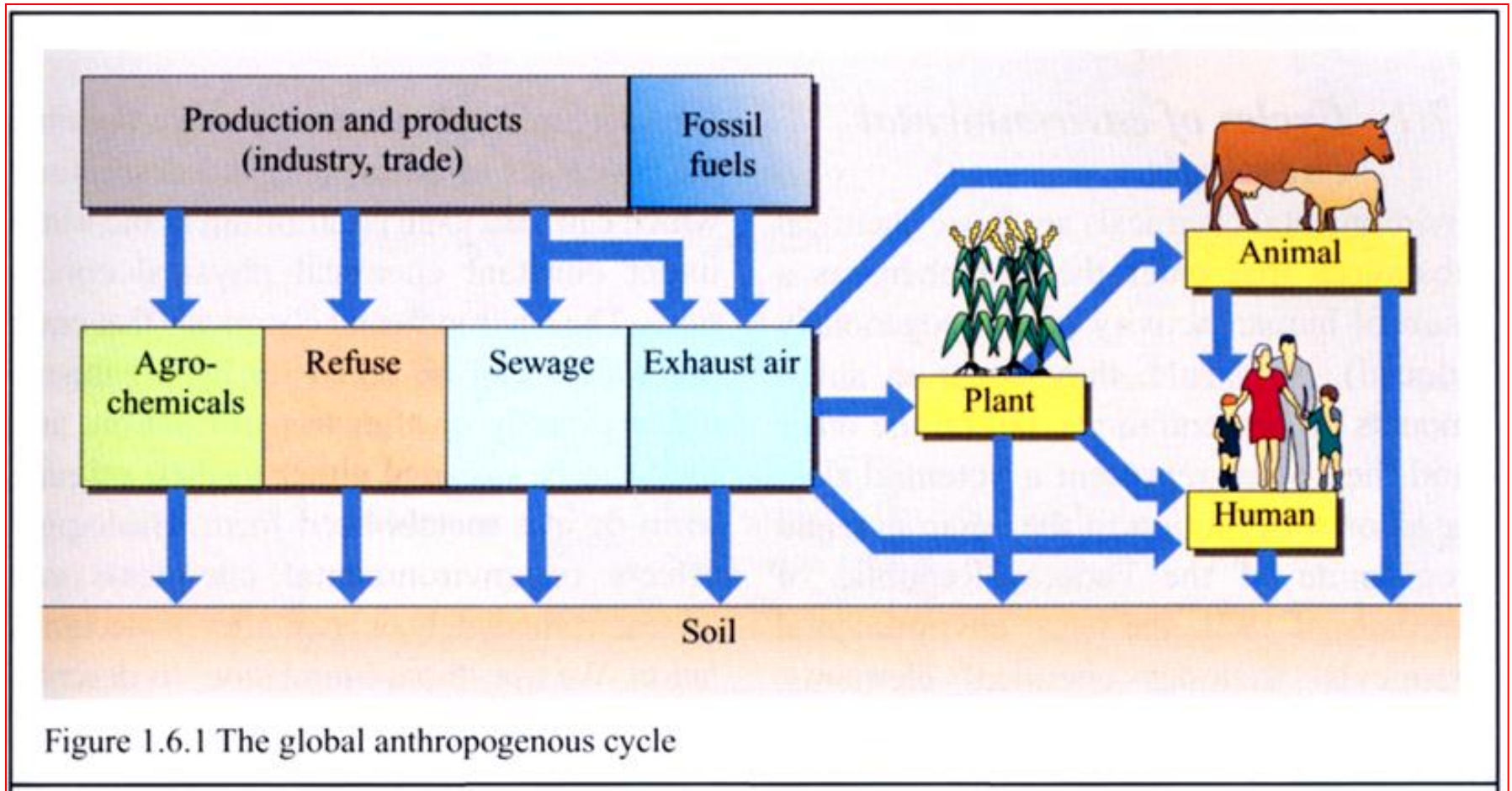
Technosféra - Zdroje chemických látek

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

Globální antropogenní cyklus



Cyklus environmentálních chemikálií

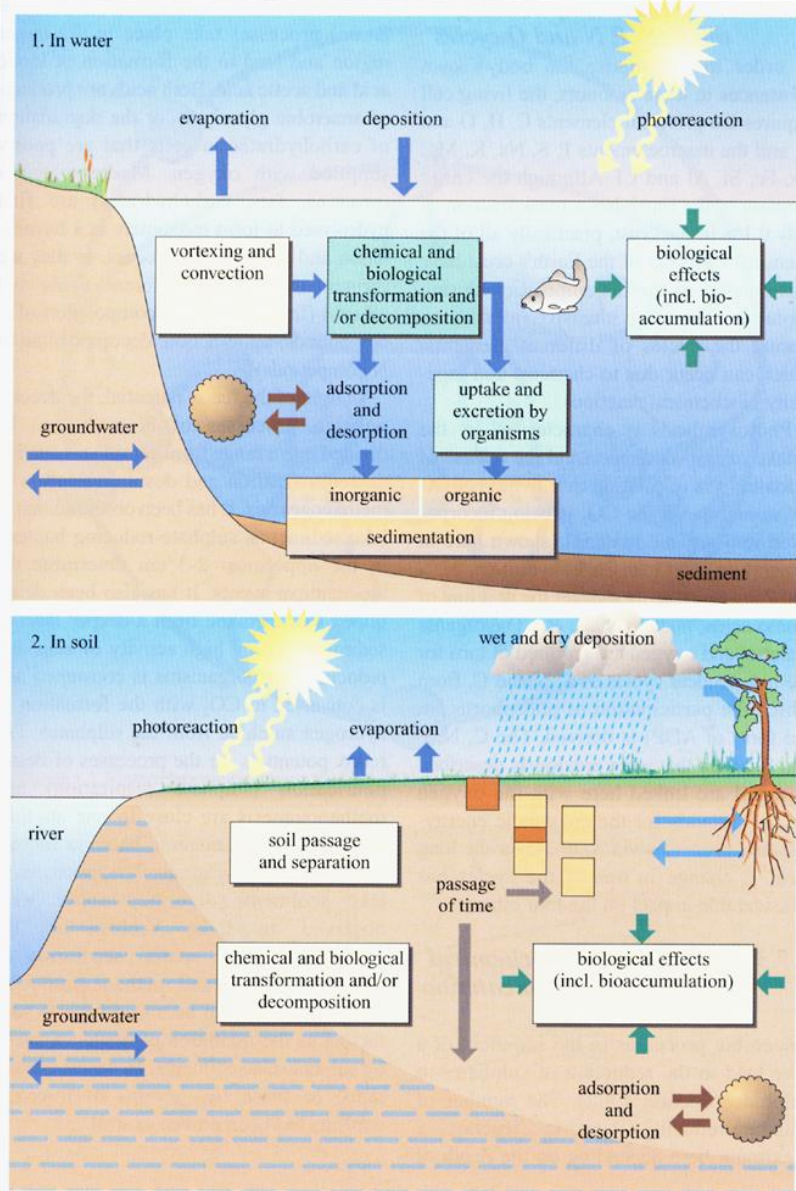


Figure 1.7.1 Cycles of environmental chemicals

Osud polutantů v ekosystémech

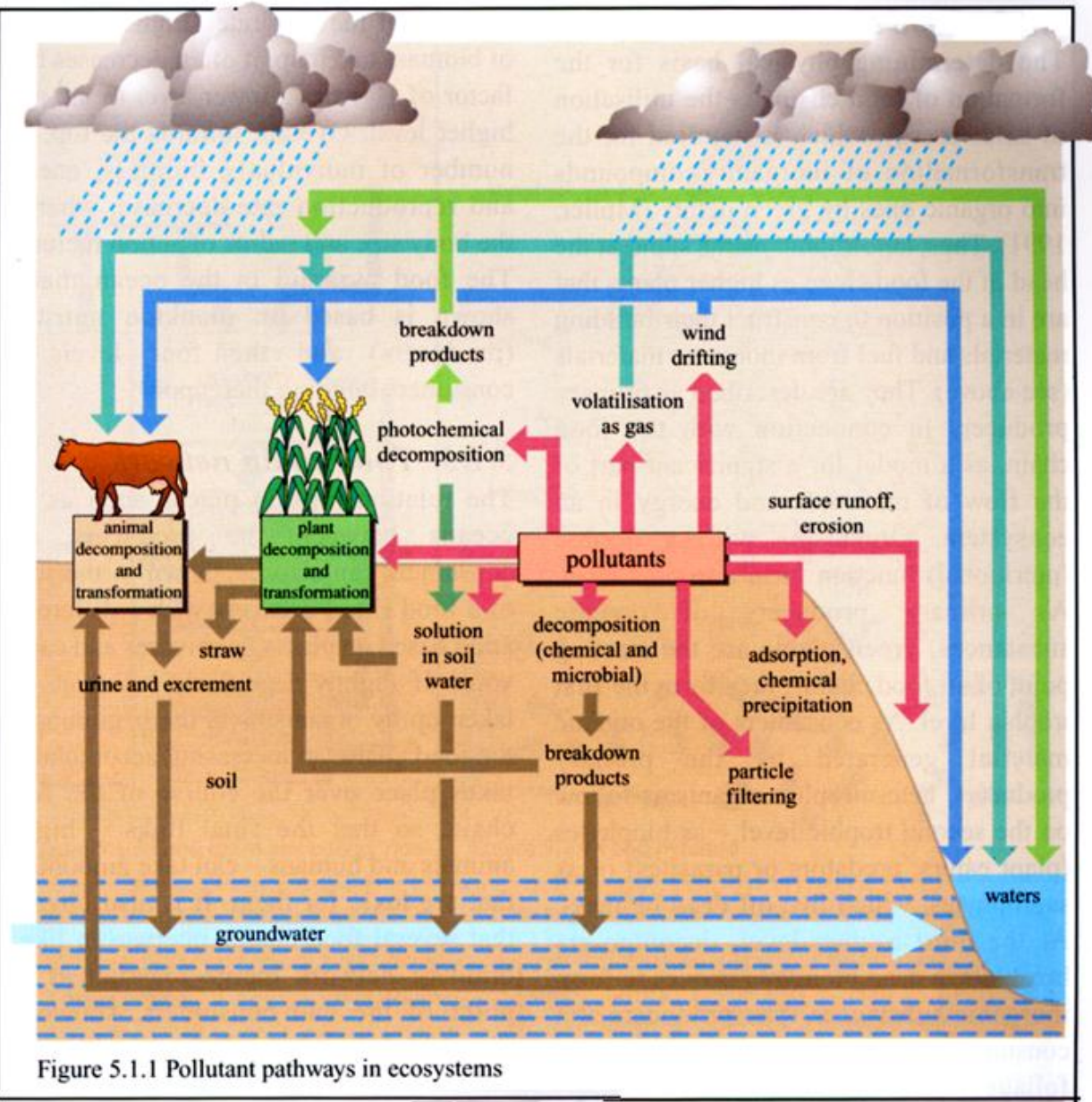
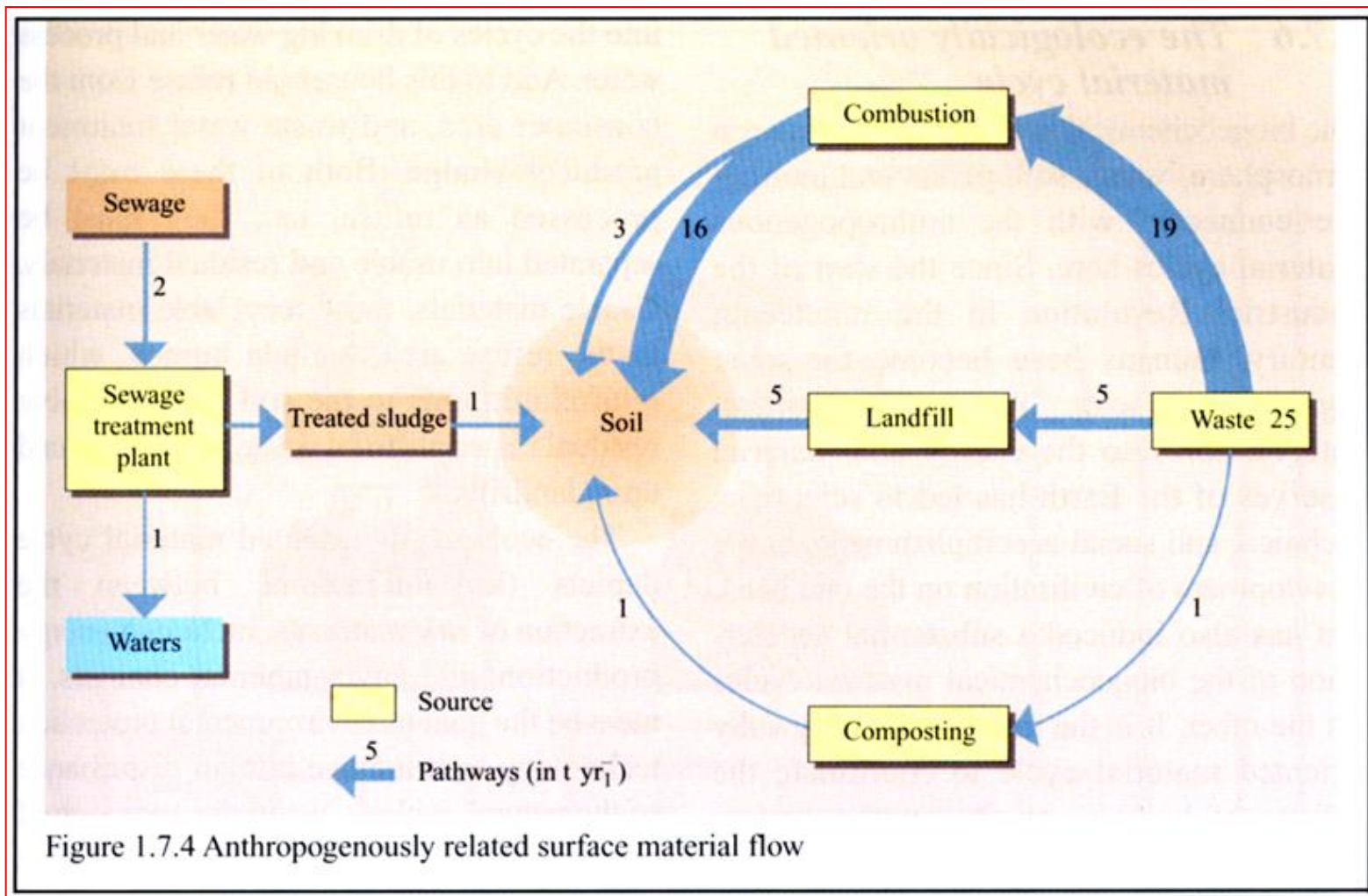


Figure 5.1.1 Pollutant pathways in ecosystems

Antropogenní povrchový tok látek



Cykly hmoty spojené s prostředím

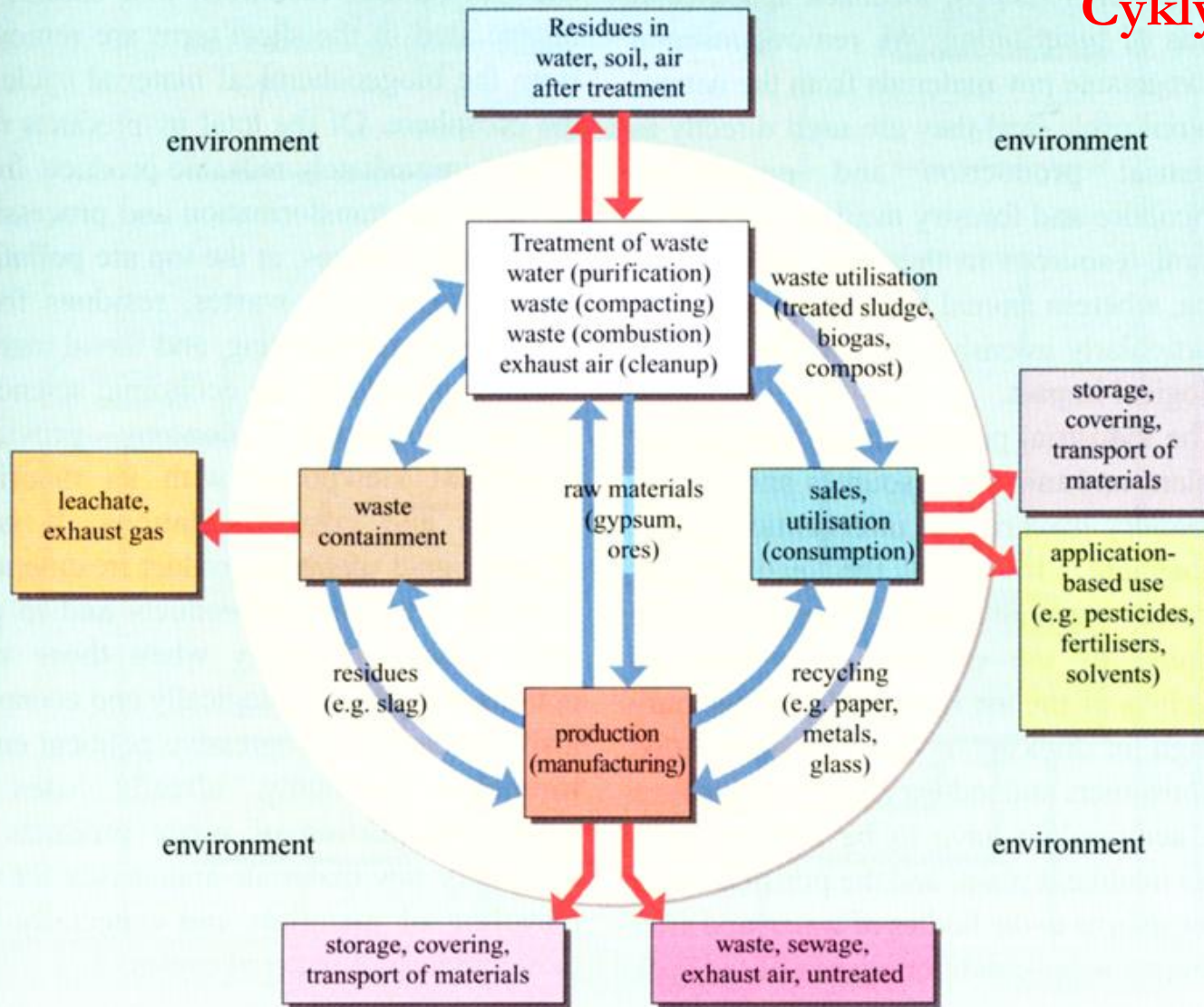


Figure 1.7.5 Material cycles with links to the environment

Chemické látky

Chemické látky

↪ Anorganické

↪ Organické

Anorganické

↪ Kovy

↪ Polokovy

↪ Nekovy

↪ Jejich sloučeniny

Chemické látky

Organické

- ↪ Uhlovodíky
- ↪ Deriváty uhlovodíků
- ↪ Organokovové sloučeniny

Stabilita chemických látek

Chemické látky dle stability/reaktivity

Definice stability a reaktivity

Doba setrvání v prostředí vs. travel distance

Čím stabilnější tím delší TD

Definovat potenciál k DT

Stabilita chemických látek

Závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech

Stabilita

- ↪ Nedegradabilní
- ↪ Degradabilní – obtížně – persistentní
- ↪ Snadno rozložitelné (biologicky snadno rozložitelné – problém ve vodách – v komentáři k tomuto dělení)
- ↪ Netečné plyny

Reaktivita

- ↪ Nereaktivní
- ↪ Reaktivní

Stabilita chemických látek

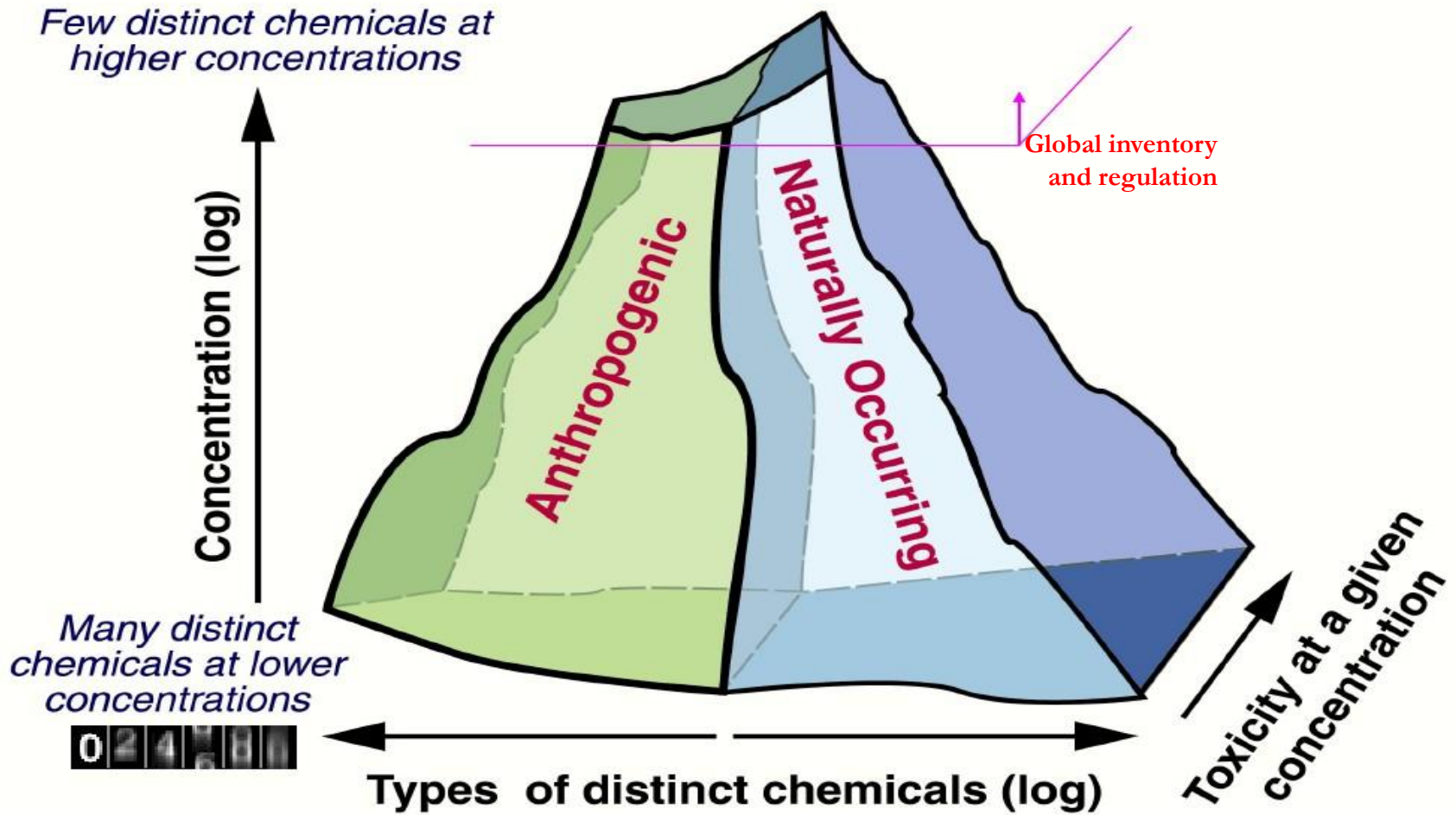
Rozložitelné – dle doby života

Definice dle SC

Chemické látky v prostředí

- ↪ Esenciální, nezbytné pro různé životní procesy (vitamíny, aminokyseliny, biogenní prvky)
- ↪ Bez zjevných škodlivých účinků (argon, celulóza) nebo jsou snadno nahraditelné jinými (aminokyseliny, cukry)
- ↪ S nežádoucími, negativními vlivy pro některé nebo všechny formy života (těžké kovy – Hg, Pb, Cd, PCDDs/Fs, PCBs..)

Environmental pollution (> 56 000 000)



The Chemical Universe

The POTENCIAL Chemical Universe

- The **KNOWN UNIVERSE** of chemicals – more than 56 millions of chemical compounds
- The **Universe of POTENCIAL** chemicals
 - existed and identified compounds
 - existed and not been identified yet
 - compounds which could be possibly synthesized and added to a seemingly limitless, ever expanding chemical universe?
 10^{60} compounds (30 atoms just C, N, O, or S)
 - expanding to other heteroatoms (e.g., P a halogens), the number of possible structures defies our imagination

-chemical space -

The Chemical Universe

The KNOWN Chemical Universe

KNOWN CHEMICAL UNIVERSE

- more than **56 millions** chemical compounds (org. + inorg.)
- more than **62 million** sequences

indexed in CAS Registry

ca **12 000** compounds **!!!** daily

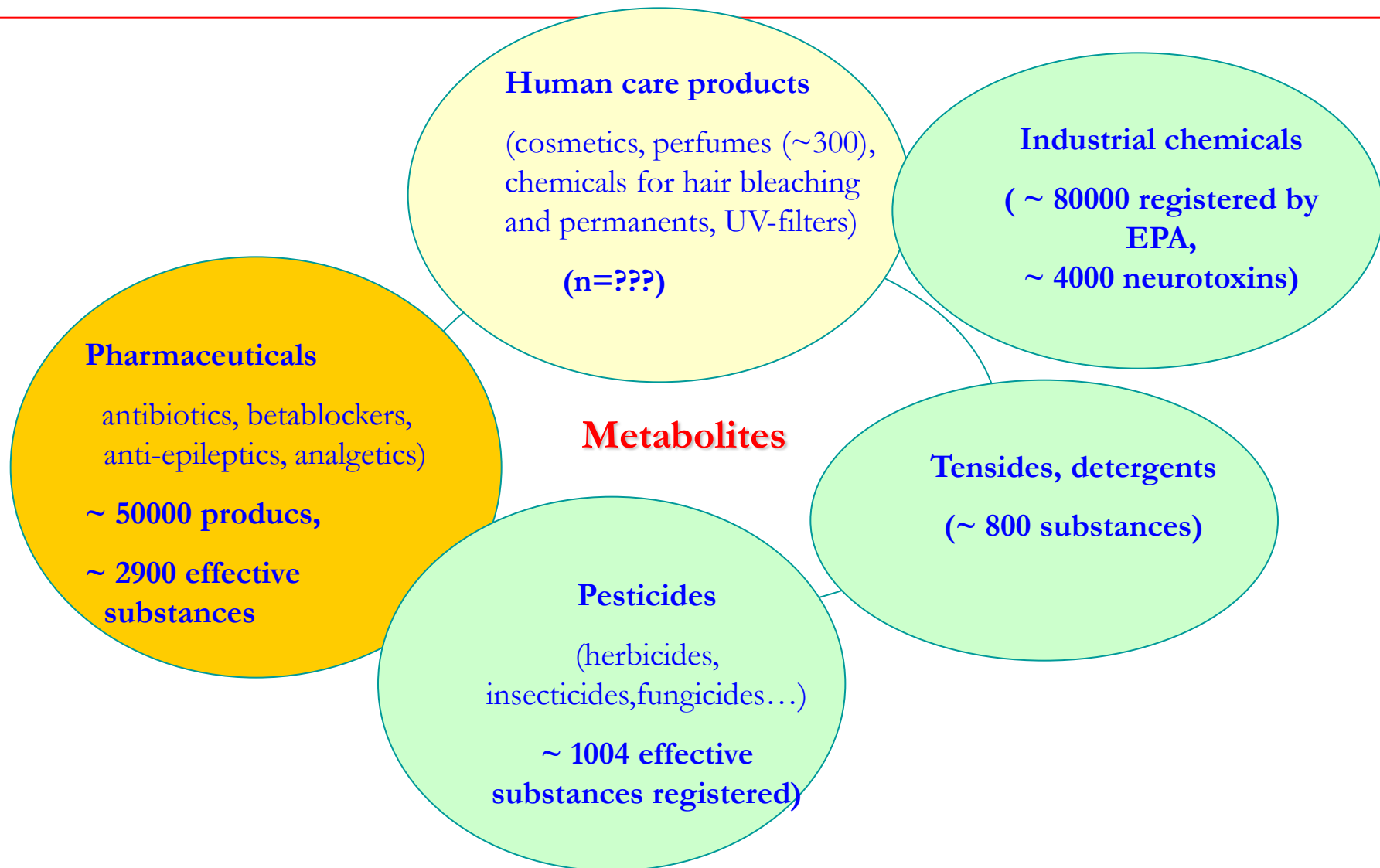
COMMERCIALY AVAILABLE chemicals - ca **14 millions**

ca **250 000** chemicals were regulated worldwide

only ca - **1.8 %** from commercially available compounds

less than - **0.5 %** of the known universe of chemicals

Chemické látky v prostředí



Chemické látky v prostředí

- ↪ Průmyslové chemikálie
- ↪ Zemědělské chemikálie
- ↪ Polutanty globálního dopadu – CFCs, POPs, těžké kovy, radionuklidy, částice
- ↪ Farmaceutika a prostředky osobní péče
- ↪ Látky modulující endokrinní systém
- ↪ Metabolity, degradační produkty
- ↪ Částice, nanočástice

Výskyt chemických látek v environmentálních fázích

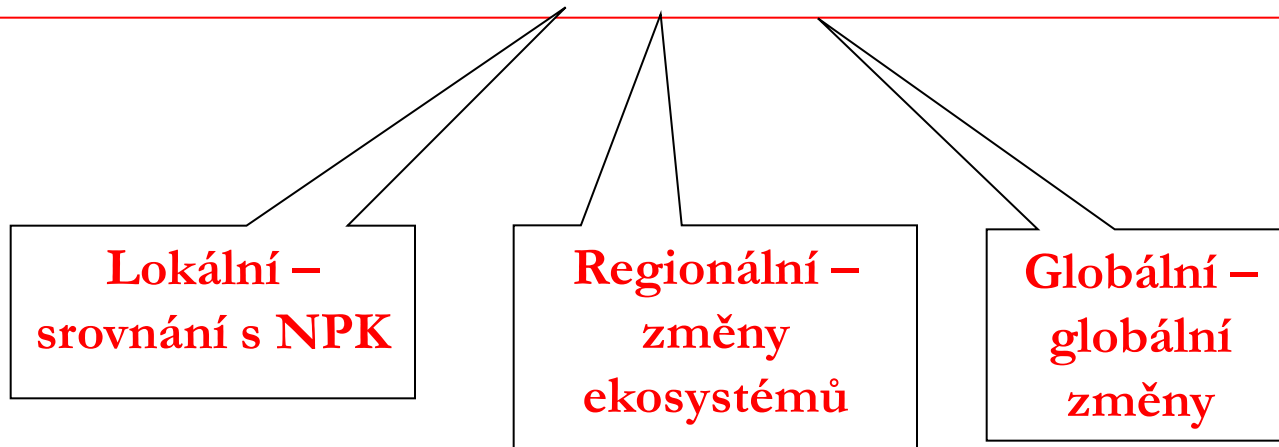
Atmosféra

- ↪ plynná fáze
- ↪ sorbované na tuhých částicích
- ↪ kapalná fáze (mokrú atmosférické depozice)
- ↪ sníh, led

Zdroje znečištění atmosféry

Přírodní	
Horniny a půdy	Těžké kovy – Cd, Mn, Hg
Vegetace	Se, Zn
Bažiny	H ₂ S, VOCs
Vulkanická činnost	Těžké kovy
Požáry (lesní, préríjní..)	PAHs, kovy
Antropogenní	
Chemická výroba	Kovy, OCs, pesticidy
Doprava	HCs, PAHs, hetero-PAHs
Likvidace odpadů	Kovy, organokovy, OCs
Spalovací procesy	Kovy, PAHs, PCCs

Znečištění atmosféry



Emise, imise, transport

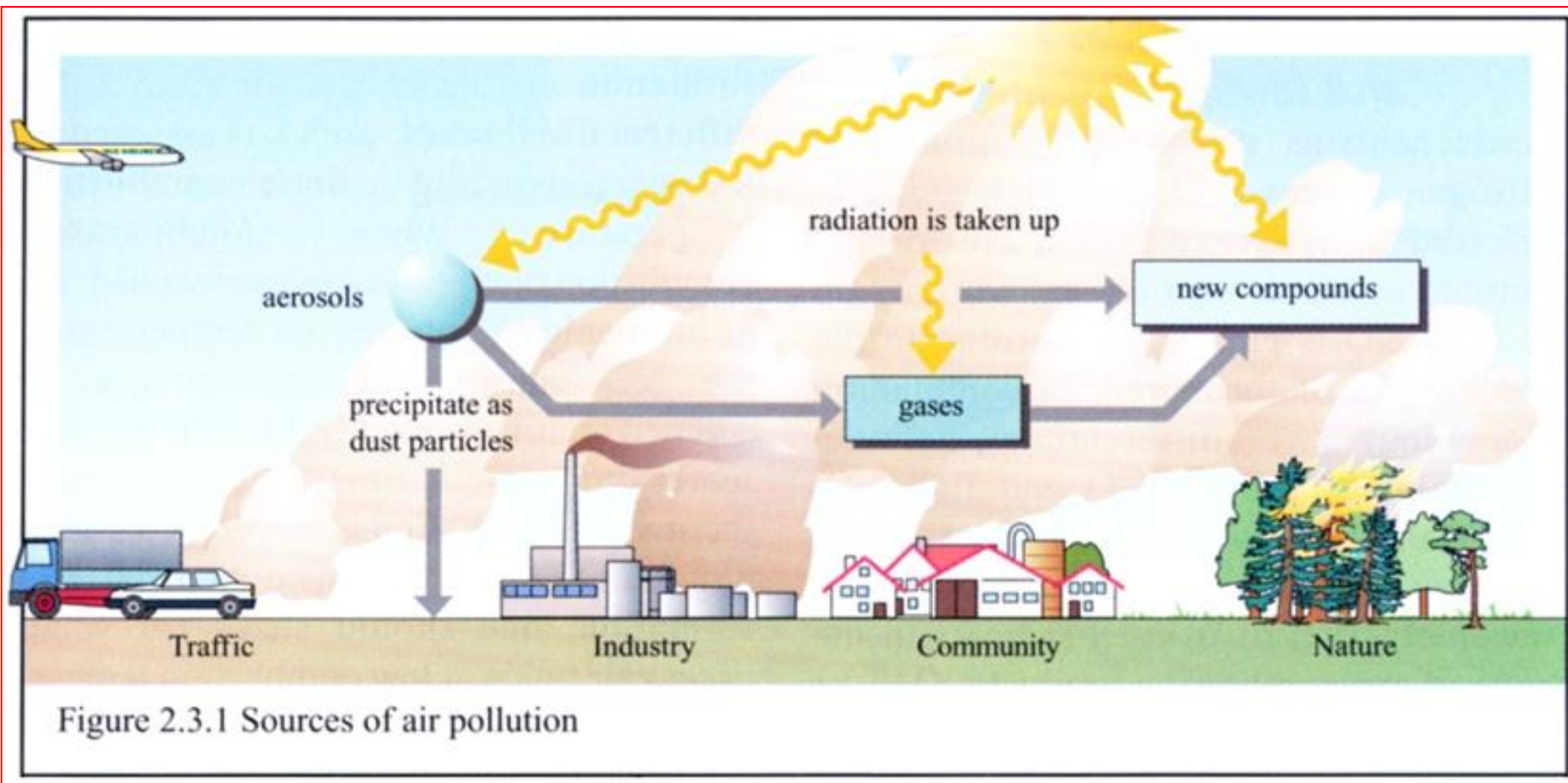
Emisní, imisní limity – dlouhodobé, krátkodobé

Intenzita zdroje – hmotnostní tok [g.h⁻¹, kg.h⁻¹]

Měrná emise – zatížení určité oblasti [g.m⁻².d⁻¹, t.km⁻².r⁻¹]

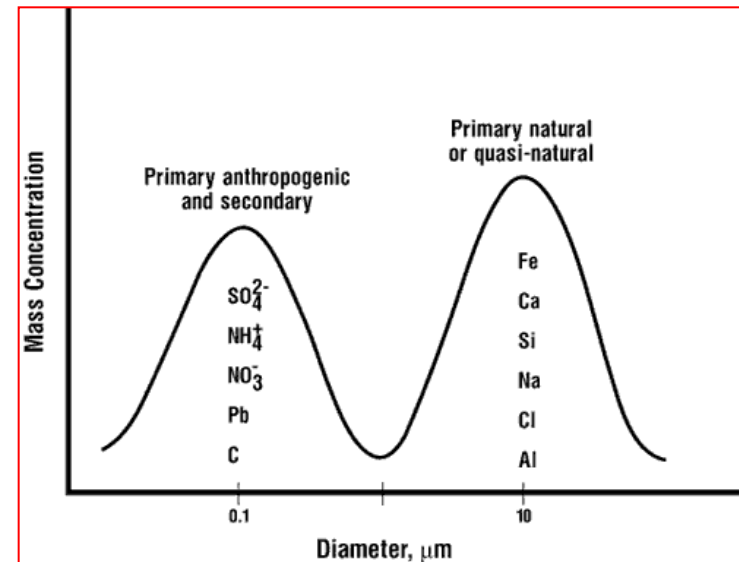
Střední doba setrvání

Zdroje znečištění atmosféry

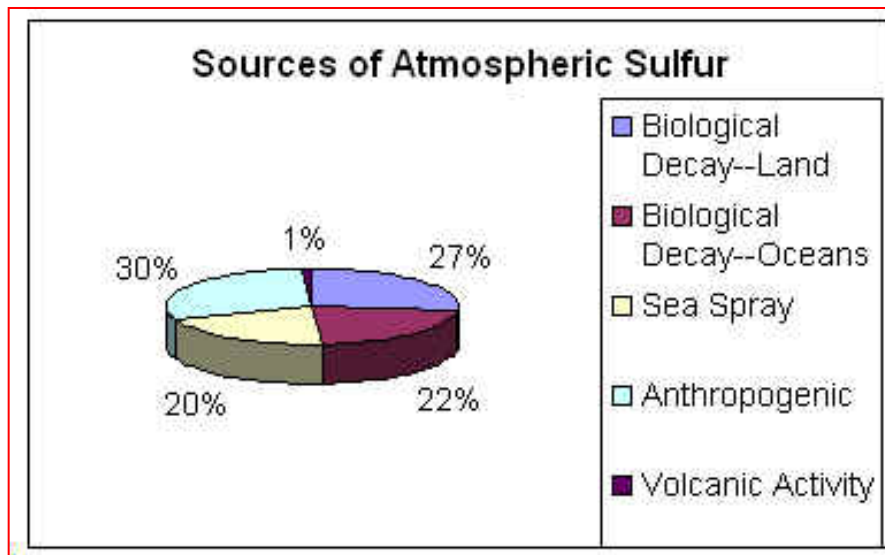


Ohrožení globální atmosféry

- ↻ Pevné částice
- ↻ Emise síry
- ↻ Emise NO_x
- ↻ Ozón
- ↻ Těkavé organické látky
- ↻ Kyselá dešť
- ↻ Emise oxidu uhličitého



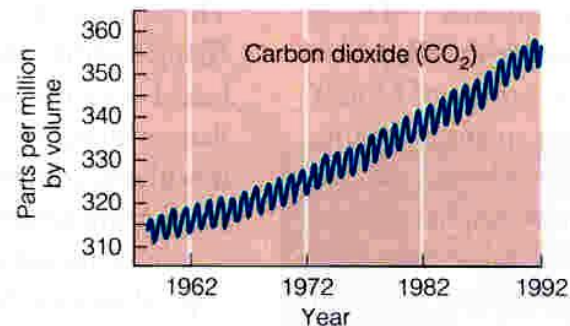
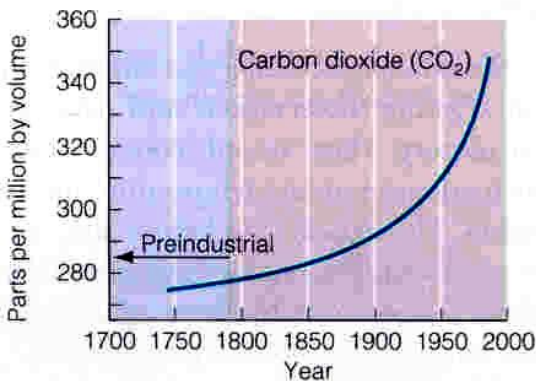
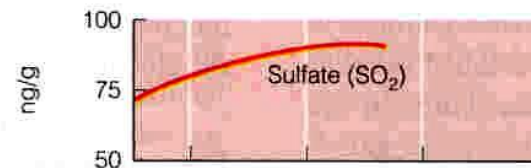
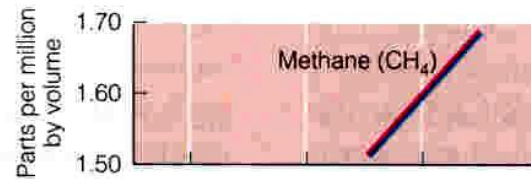
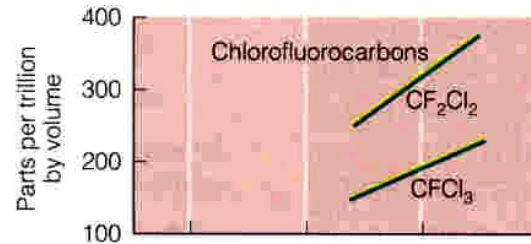
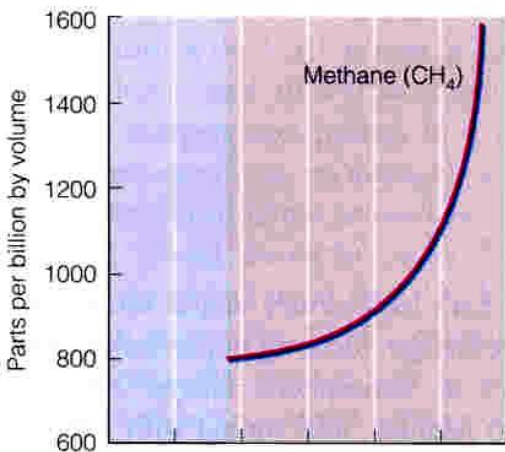
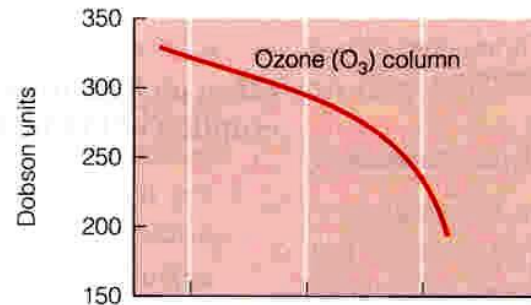
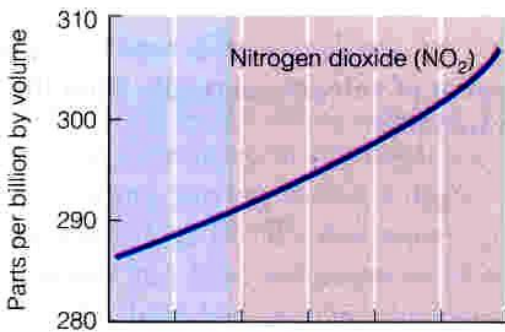
Pevné částice



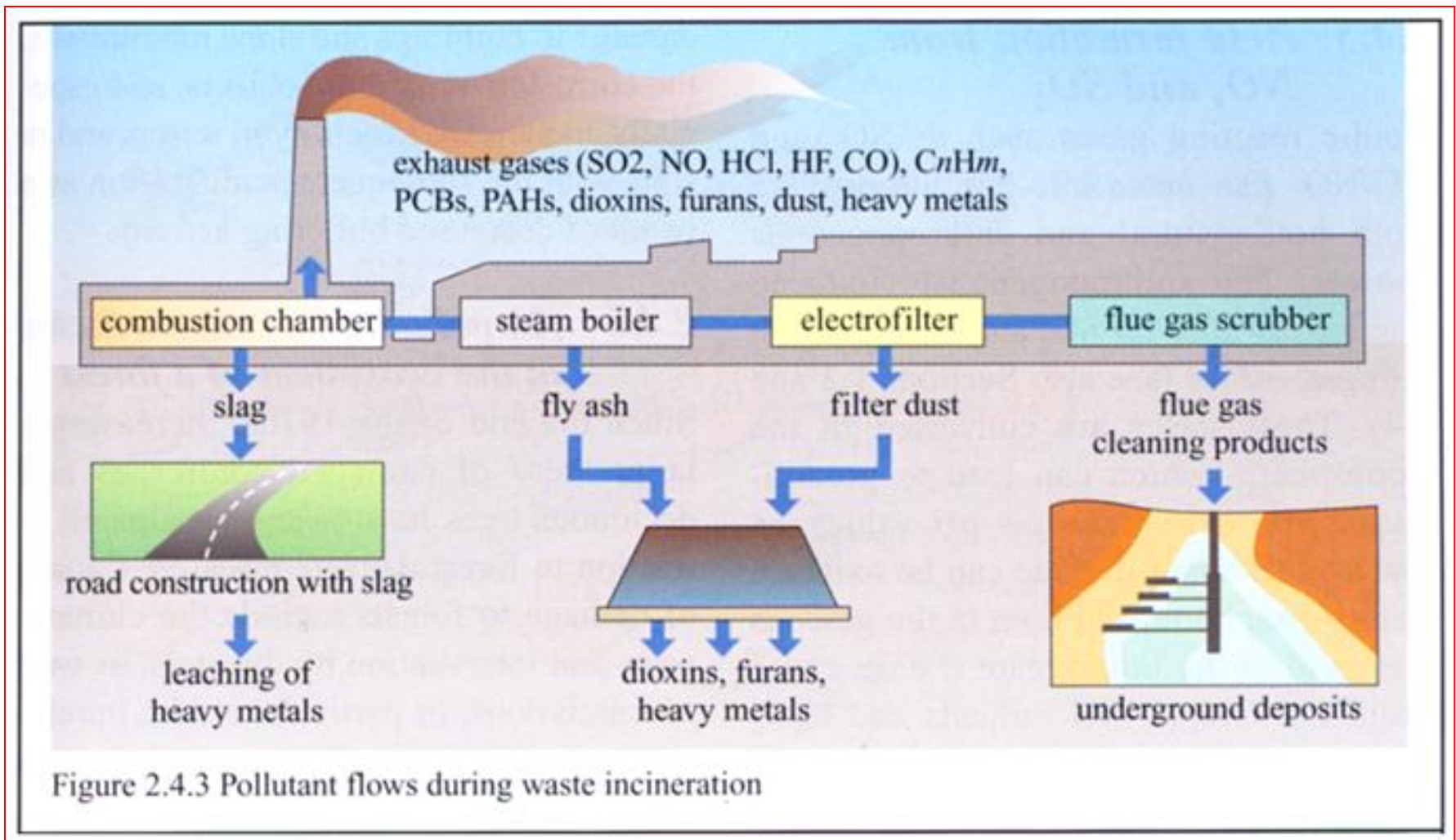
Emise síry

Antropogenní vlivy

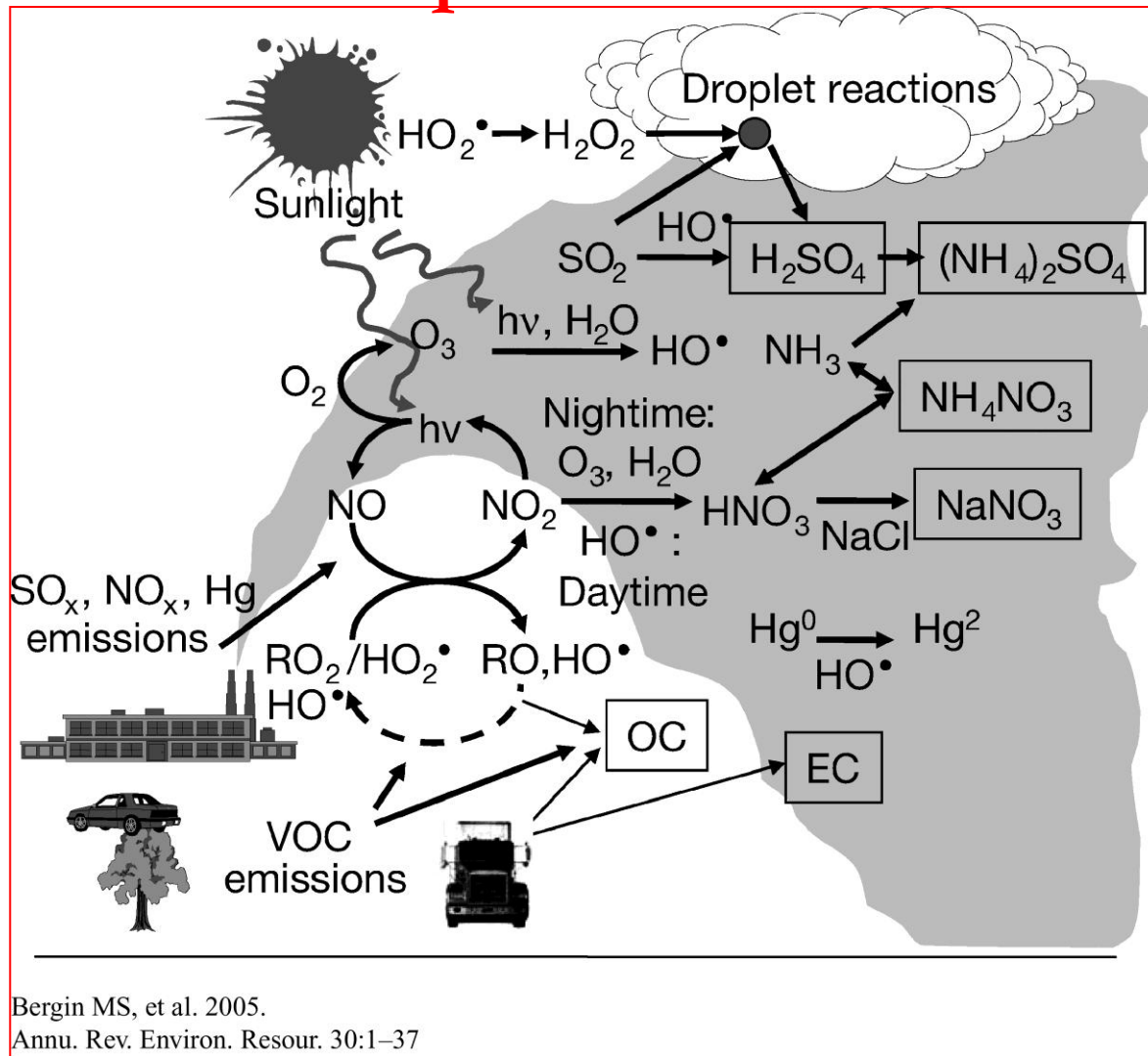
Současné trendy



Toky polutantů ze spalování odpadů



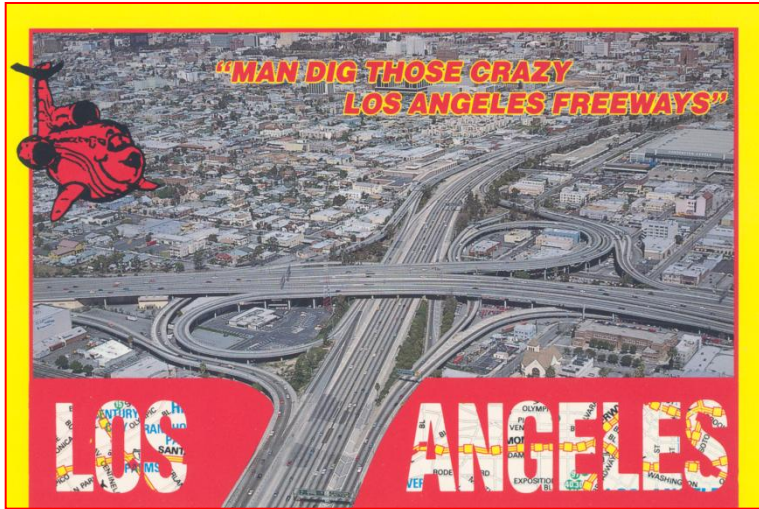
Emise, transport a depozice acidifikujících polutantů



Smogy

CHARAKTERISTIKY	KLASICKÝ	FOTOCHEMICKÝ
Místo prvního výskytu	Londýn	Los Angeles
Základní komponenty	SO _x , tuhé částice	O ₃ , NO _x , HCs, CO, volné radikály
Základní zdroje	Průmyslové a domácí spalování fosilních paliv (uhlí, nafta)	Automobilová doprava (benzín, nafta)
Vlivy na člověka	Dráždění horních a dolních cest dýchacích	Oční iritant
Vlivy na chemické látky	Redukční	Oxidační
Čas výskytu nejhorších epizod	Zimní měsíce, zvláště časné ráno (0 - 5 °C)	Okolo poledne v letních měsících (25 - 30 °C)

Fotochemický smog – Los Angeles

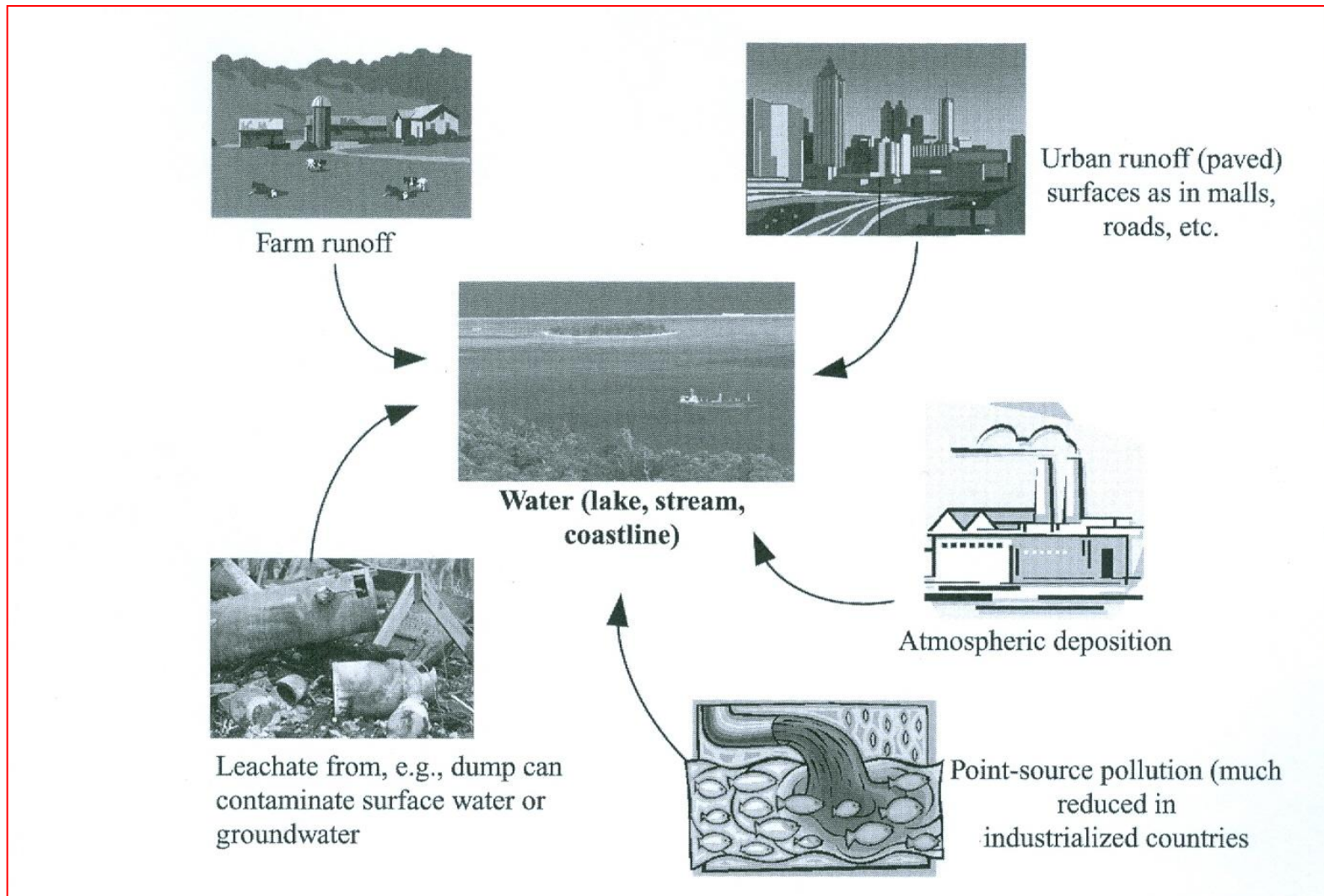


Výskyt chemických látek v environmentálních fázích

Hydrosféra

- ↪ rozpuštěné látky (pravý roztok)
- ↪ nerozpuštěné látky (koloidy – sraženiny – splachy z břehových partií – OV – atmosférická depozice)
- ↪ suspendované sedimenty
- ↪ dnové sedimenty

Antropogenní znečištění vod



Znečištění povrchových vod

Primární:

- ↪ Inertní materiály (půda, kaolín..)
- ↪ Organické látky:
 - přirozené - huminové látky, splašky...
 - antropogenní - ropné látky, fenoly, pesticidy, detergenty..
- ↪ Anorganické látky:
 - zvyšující solnost a korozivnost (NaCl , CaCl_2)
 - způsobující sekundární znečištění (PO_4^{3-} , NO_3^-)
 - měnící pH vody (NH_3 , kyseliny)
 - toxické (toxické kovy..)
- ↪ Bakteriální - patogenní organismy
- ↪ Tepelné - zvýšení T - pokles koncentrace kyslíku - urychlení rozkladu organických látek
- ↪ Radioaktivní

Povrchové vody – znečištění - kovy

Antropogenní zdroje odpadních vod z:

- ↪ těžby a zpracování rud, z hutí,
- ↪ válcoven,
- ↪ povrchové úpravy kovů,
- ↪ fotografického průmyslu,
- ↪ textilního průmyslu,
- ↪ kožedělného průmyslu,
- ↪ korozních procesů,
- ↪ vyluhování kalových depónií,
- ↪ anorganických pesticidů,
- ↪ atmosférické depozice.

Ropné znečištění

Uhlovodíky (RH, HCs), ropné látky

Ropné látky - uhlovodíky všech typů, nepolární i polární látky;
produkty zpracování ropy, benzíny, oleje, nafta.

Problémy:

- ↪ těžba
- ↪ přeprava
- ↪ zpracování
- ↪ použití
- ↪ odpady
- ↪ havárie na tocích i podzemních vodách
- ↪ technické závady
- ↪ chyby obsluhy

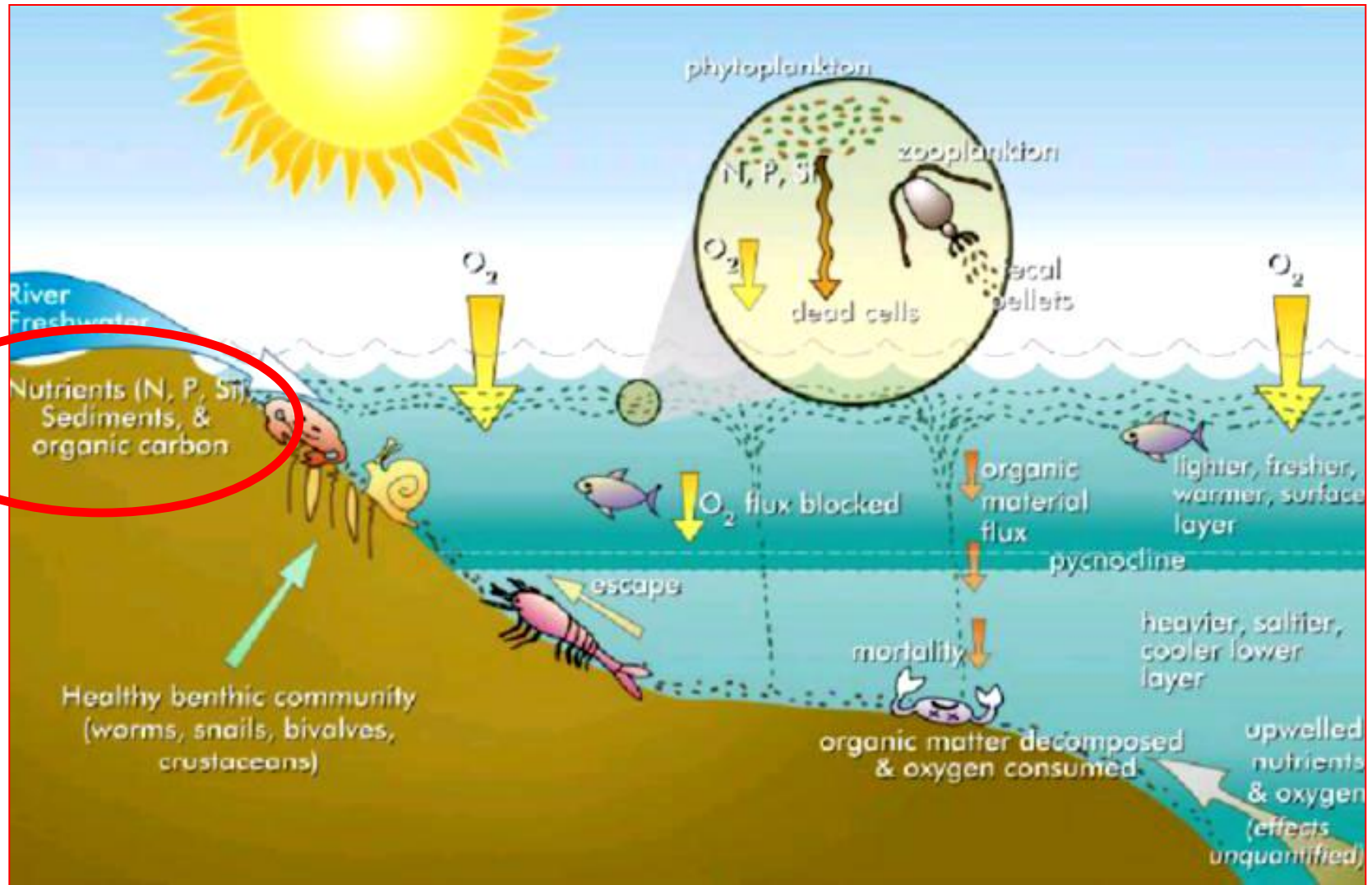
Znečištění povrchových vod

Sekundární:

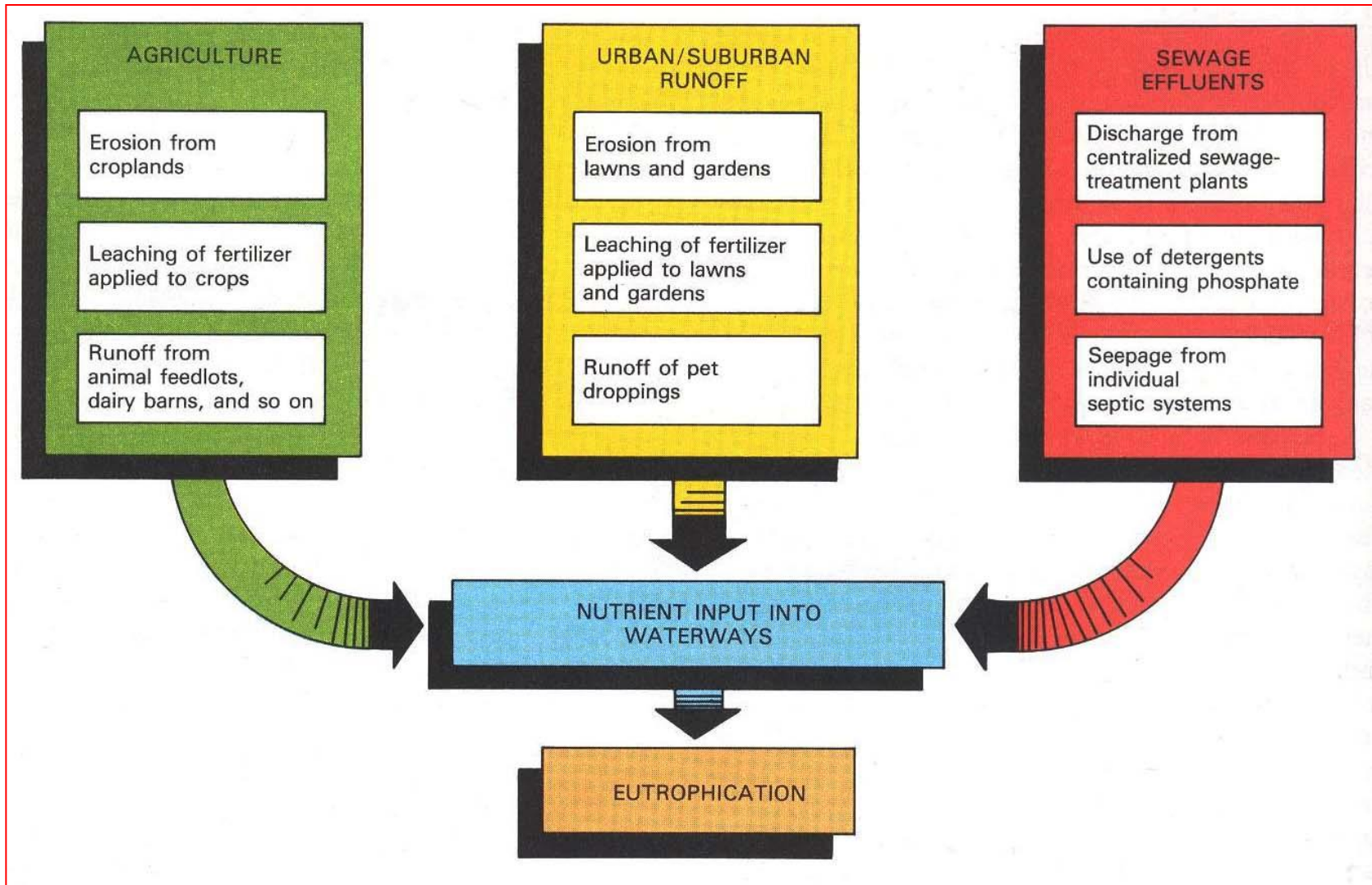
- ↪ eutrofizace vod - nadměrný rozvoj některých organismů vyvolaný přísunem živin



Nepřímé vlivy chemických látek v prostředí - eutrofizace



Povrchové vody – znečištění – eutrofizace



Environmentální (chemické) problémy

Mixing oceans

-> functioning of the globe
cooling down the atmosphere

(Nature 447, p.522, May 31, 2007)



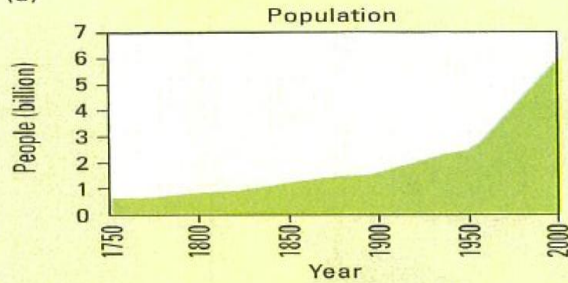
Marine life supplies up to 50% of the mechanical energy required worldwide to mix cool waters from the surface to deep layers

(Dewar, Marine Res 64:541 (2006); Katija a Dabiri, Nature 460:624 (2009))

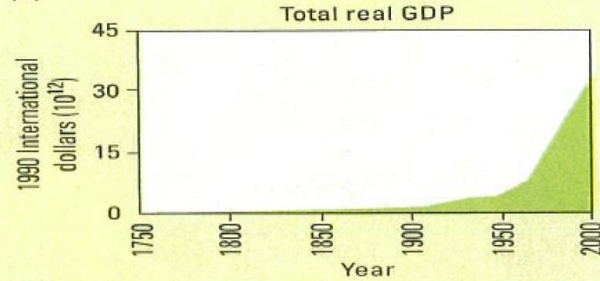
Global water stressors

Global trends over time of stressors (a–f) and the corresponding trends in water quantity and quality (g–h). (a–e, g, and h adapted with permission from Ref. 16; f adapted with permission from Ref. 13.)

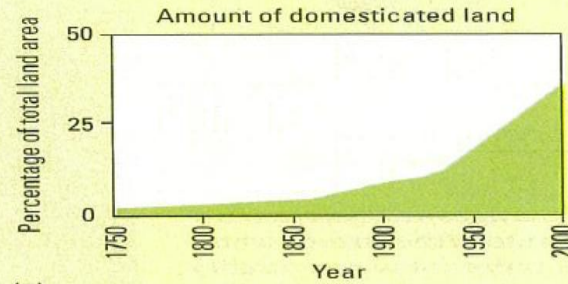
(a)



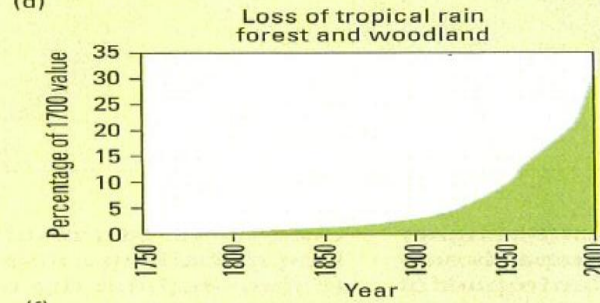
(b)



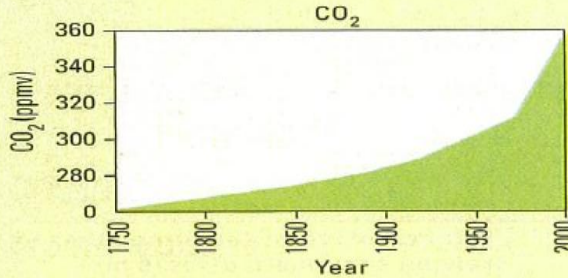
(c)



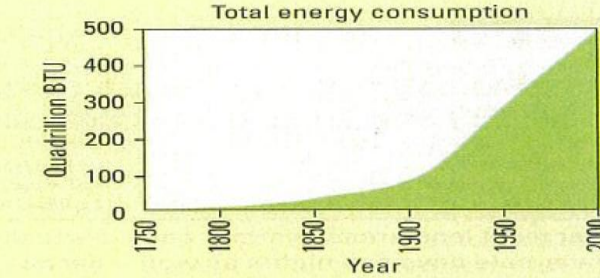
(d)



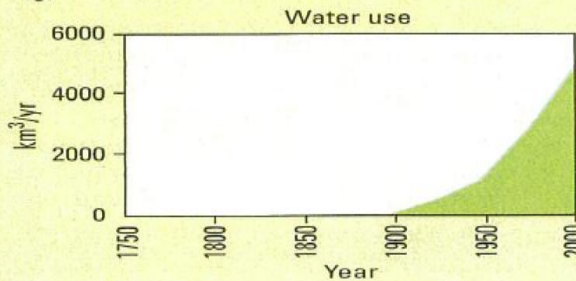
(e)



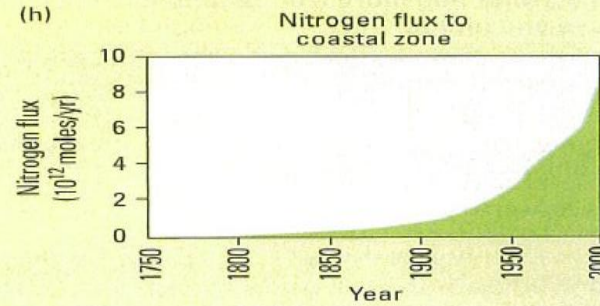
(f)



(g)



(h)

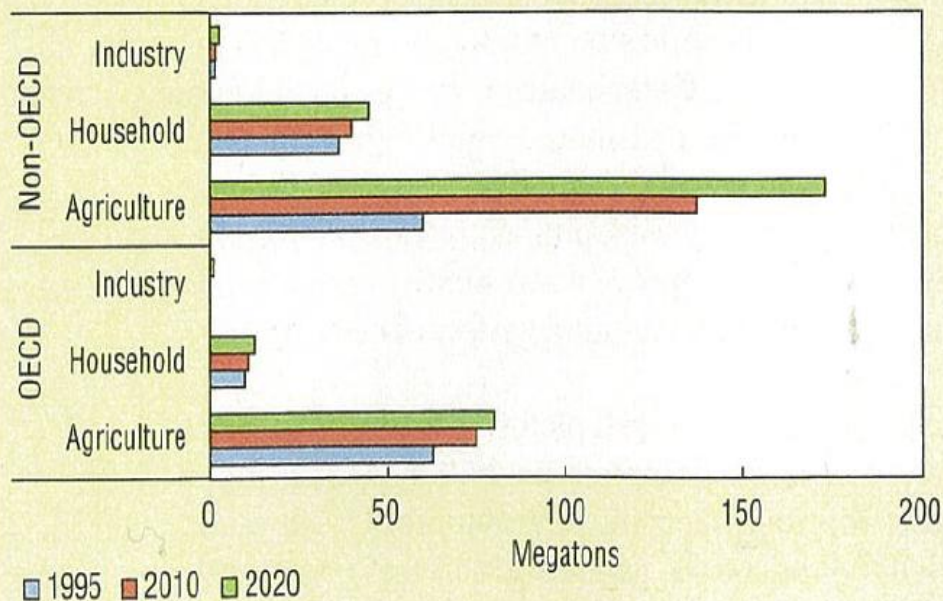


Kvalita vod

Water quality

Annual biochemical oxygen demand (BOD) loading in global waterways by sector as an indicator for water quality for 1995 and estimated for 2010 and 2020. The data are compared for Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) countries and non-OECD countries (4).

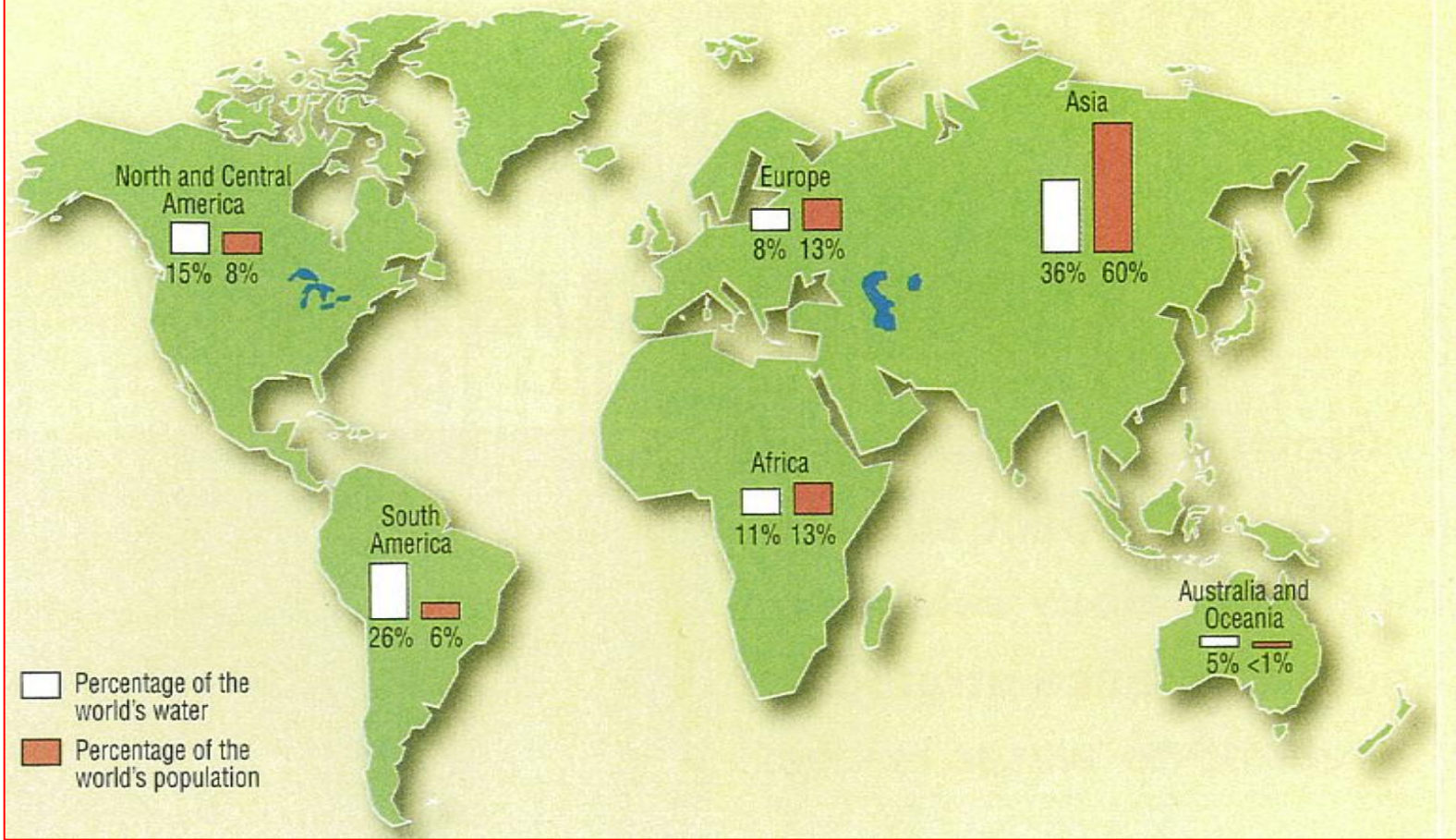
BOD loading to waterways by sector



Dostupnost vody

Water for people

Global overview of water availability vs population (data from Ref. 4).



Výskyt chemických látek v environmentálních fázích

Pedosféra

- ↪ sorbované na půdní částice
- ↪ rozpuštěné v půdní vodě
- ↪ obsažené v půdním plynu

Biosféra

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**

Zemědělství

Chemizace zemědělství

Použití
průmyslových
hnojiv

Použití chemických
prostředků na ochranu
rostlin - pesticidy

Zemědělství

Použití průmyslových hnojiv a jejich vliv na prostředí:

Biogenní prvky:

- ↪ makrobiogenní - C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe (Na, Si)
- ↪ mikrobiogenní - stopové - B, Mn, Zn, Cu

Příjem:

C, H, O - bez problémů

N - jen některé rostliny přímo (luštěniny), další N - NH_3 ,

N - NO_3

P - rostlinné bílkoviny, tuky, NK; spolu s K, Ca, Mg, Fe, S - součást nerostů →
zvětrávání hornin → uvolnění → roztoky minerálních rozpustných solí
→ vstřebávání rostlinami + NH_4^+ , NO_3^- - z odumřelých organismů,
popř. po působení nitrifikačních

Zemědělství

Množství živin uvolněných přirozenou cestou - při dnešním způsobu intenzivního hospodaření - nedostatečné

Použití hnojiv - dodání chybějících živin - udržení úrodnosti polí, vzrůst rostlinné produkce

Přírodní hnojiva - malá koncentrace NPK, nesprávný poměr, vedou však k tvorbě humusu

Průmyslová hnojiva - minerální soli, průmyslová produkce

Zemědělství

Vliv hnojení na prostředí:

- ↪ vzduch - výroba, transport, aplikace
- ↪ voda - OV z výroby a použití, splachy z polí

Transport z půdy do vody:

- ↪ rozpustnost - čím je větší, tím je transport živin rychlejší a snazší
- ↪ sorpční vlastnosti živin
- ↪ vytěsňování - náhrada jinými ionty, vliv CO₂ (Ca, Mg)
- ↪ snížení migrace - se vzrůstající hloubkou orničního profilu, snížení průsaku atmosférických srážek, nižší mikrobiální činnost

Povrchový splach živin (N, P) - eutrofizace jezer, rybníků, vodních nádrží, pomalu tekoucích řek.

Zemědělství

Perspektivy:

výroba hnojiv v optimálních aplikačních formách:

- ↪ kapalná forma - aplikace postřikem (hnojení na list)
- ↪ výroba granulí - účinná látka vázaná na inertní nosič

Chemická ochrana rostlin

Významný faktor intenzifikace zemědělské výroby

CÍL: ochrana kulturních rostlin a zásob potravin a materiálů proti rostlinným a živočišným škůdcům a ochrana zdraví rostlin, zvířat a lidí proti přenašečům chorob a parazitům - pesticidy

Z 800 000 existujících druhů hmyzu asi 10 000 způsobuje významné ekonomické ztráty, z 30 000 plevelných rostlin, 1 800 vážně ohrožuje produkci obilí.

VÝZNAM:

- ↪ pro produkci potravin
- ↪ snížení výskytu epidemií

Chemická ochrana rostlin

PESTICIDY: látky nebo směsi látek vyráběné pro prevenci, likvidaci, přitahování, postřiky a kontrolu jakéhokoliv hmyzu a nepotřebných druhů rostlin nebo zvířat během produkce, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit nebo zvířecích krmiv nebo které mohou být použity u zvířat pro kontrolu ektoparazitů.

Pojem zahrnuje je použití jako rostlinné regulátory, defolianty, inhibitory růstu a látky aplikované na potraviny před a po transportu.

Chemická ochrana rostlin

Způsob aplikace:

- ↪ postřiky:
- ↪ roztoky (vodné, organická rozpouštědla)
- ↪ disperze (emulgované nebo dispergované koncentráty)
- ↪ aerosoly
- ↪ popraše
- ↪ granule
- ↪ návnady
- ↪ součást průmyslových hnojiv

Chemická ochrana rostlin

RIZIKA:

- ↪ **toxicita pesticidů pro užitečný hmyz, užitkový hmyz, člověka**
- ↪ **toxické degradační produkty**
- ↪ **riziko biologické přizpůsobivosti - adaptace organismů -
rezistence škůdců vůči pesticidům - zvyšování dávek -
zvyšování reziduí**
- ↪ **persistence v prostředí - adsorpce půdní organickou hmotou
- snížení pohyblivosti, biodostupnosti, sekundární
kontaminace**

Primární/sekundární polutanty

Primární polutanty

- ↪ Nebezpečné v původní podobě
- ↪ Látky primárně vstupující do prostředí z určitých zdrojů (bodových, plošných, difuzních)

Sekundární polutanty

Mohou být nebezpečnější než primární.

V jednotlivých složkách prostředí vznikají přeměnou látek primárně emitovaných:

- ↪ Biologickými procesy
- ↪ Chemickými reakcemi

Chemické látky

Podle původu:

- ↪ Přírodní (ropné, přírodně produkované..)
- ↪ Antropogenní (vyráběné/vedlejší produkty; průmyslové chemikálie, prostředky ochrany rostlin, výbušniny, hořlaviny, humánní a veterinární léky, kosmetické prostředky).

Velkotonážní/malotonážní produkce

Výrazně kontaminované matrice – atmosférické částice, kaly..

Kovy vs. organické látky

Kovy vs. OCs

Anorganické - kovy, metaloidy, kovové sloučeniny

Organické (sloučeniny C) - organické sloučeniny, organokovové sloučeniny

Jedna z nejrizikovějších skupin znečišťujících ovzduší i další složky prostředí vzhledem k jejich toxicitě, event. genotoxicitě

Kovy

Periodická tabulka – 115 prvků

Výskyt v přírodě – 90, z nich kovů – 80

Polokovy, metaloidy – B, Si, Ge, As, Sb, Te

Nekovy – 11 – C, P, S, Se, Cl, Br, I...

Vzácné plyny...

Dominantní kov v zemské kůře – Al

Esenciální kovy:

Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo a W

Kovy vs. organické látky

Těžké kovy **nemohou být z prostředí odstraněny**, ovlivněna může být pouze ta část environmentálního množství vázaná na antropogenní aktivity.

Kovy tedy ve srovnání se skupinou persistentních organických polutantů schopných bioakumulace, můžeme podobně označit za za persistentní, nedegradabilní prvky s vysokým bioakumulačním potenciálem.

Kovy vs. organické látky

Kovy jsou převážně iontové sloučeniny, vysoce polární vazby, vyšší koordinační číslo a vyšší variabilita oxidačních stavů než u OL.

Rozdíly v chemických vlastnostech **AL** a **OL** vedou k rozdílům v jejich chování v prostředí především pokud jde o biodegradaci/persistenci a bioakumulaci/ bioobohacování.

OL mohou být persistentní.

Ale - kovy – mohou v prostředí měnit oxidační stav, ale ne svou podstatu - jsou nedegradabilní.

Kovy vs. organické látky

Některé OL – obtížně rozložitelné (persistentní OL) – rychlost jejich degradace (abiotické nebo biotické) vyjádřená poločasem života může být nízká, ale může po určité době za daných podmínek vést k postupnému odbourávání látky.

Poločas života nejde aplikovat u kovů – jsou nedegradabilní (výjimka – radionuklidy).

Kovy

Existují různé **škály nebezpečnosti kovů**, většinou jako nejnebezpečnější environmentální kontaminant se uvádí rtuť:

Hg >> Cr ~ V > Tl > Mo >> Cu > Co > Cd > Ni >> Pb >> Zn

Formy výskytu kovů v prostředí:

- ↪ volné kovy
- ↪ jednoduché komplexy s anorganickými ligandy (vodní prostředí)
- ↪ cheláty s vícevazebnými organickými ligandy (přírodními, antropogenními)
- ↪ sorbované na tuhé povrchy

Organické sloučeniny v prostředí

Přírodní

Antropogenní

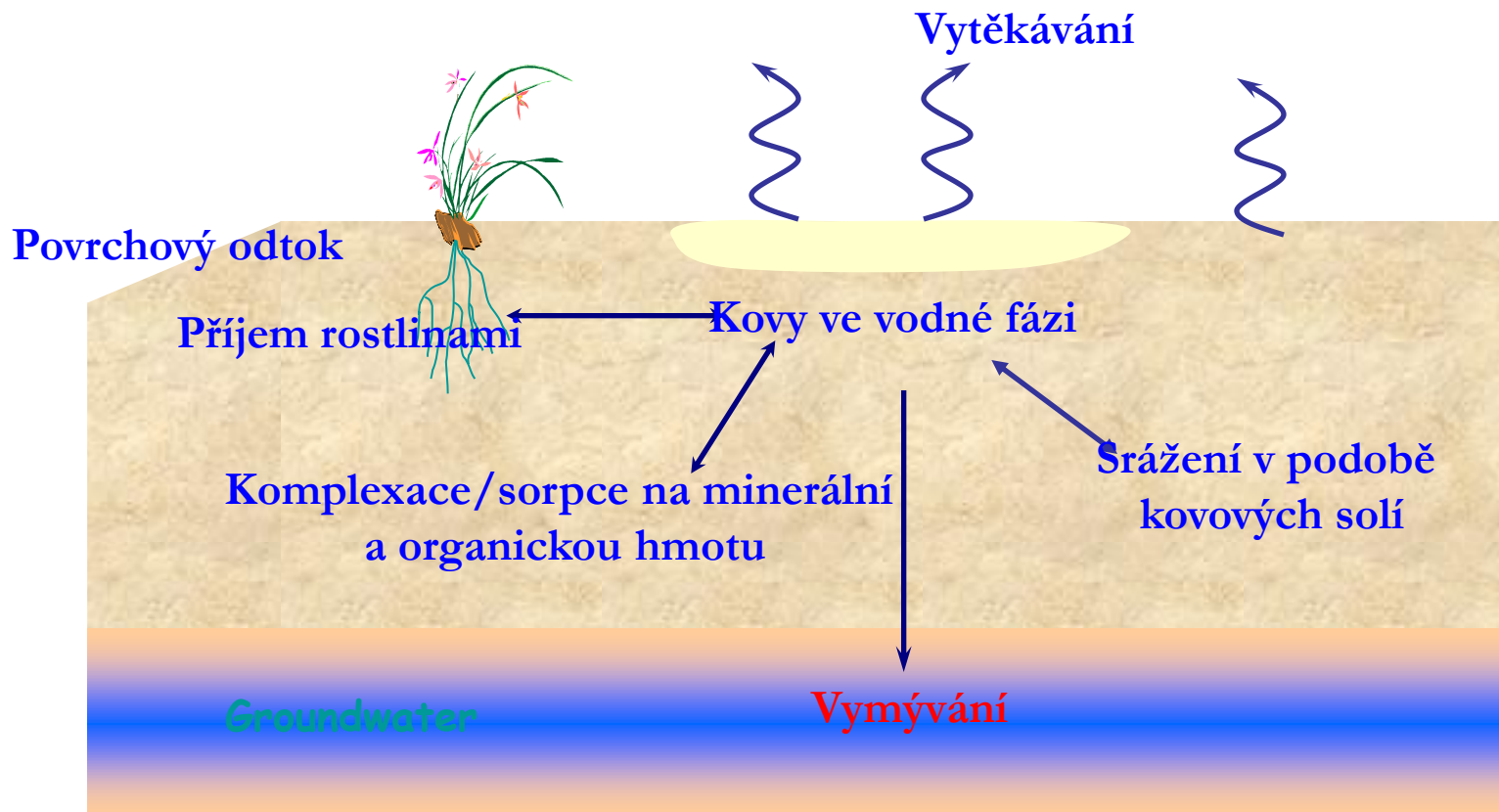
Degradabilní

Persistentní

Těkavé

Netěkavé

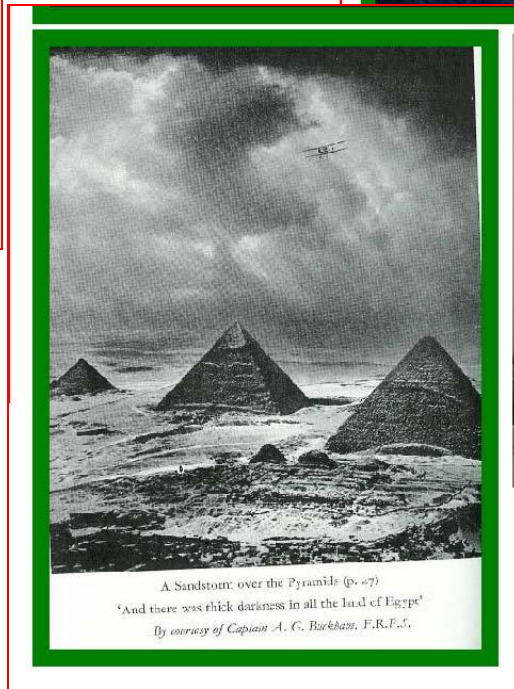
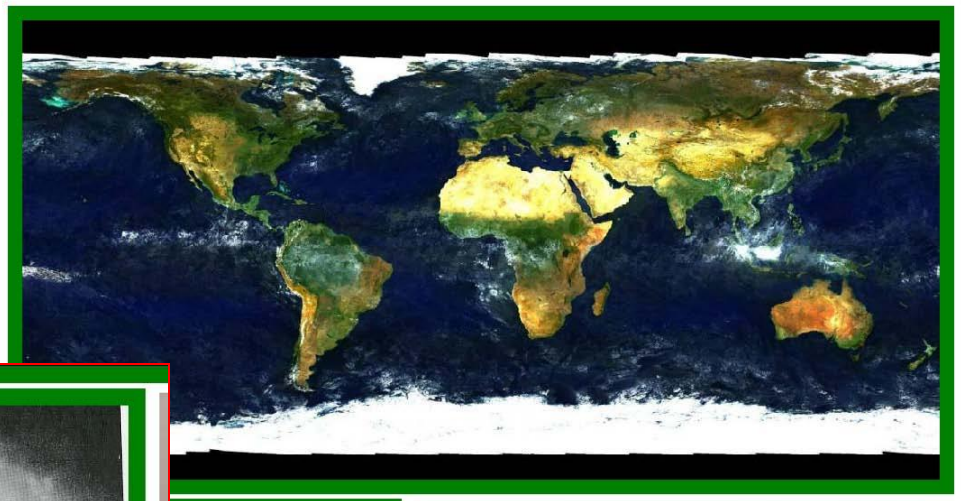
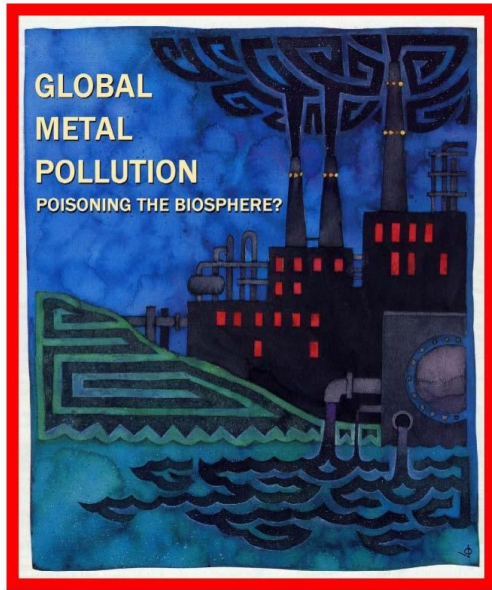
Kovy v prostředí



Zdroje kovů

- ↪ Těžba
- ↪ Metalurgie
- ↪ Splachy z městských aglomerací (koroze, různé produkty – Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Fe, Mn, Hg...)
- ↪ Textilní barviva
- ↪ Výtoky ze skládek
- ↪ Zemědělské splachy (půdy, hnojiva, pesticidy – Hg, As, Ni, Cu, Zn, Cd..)

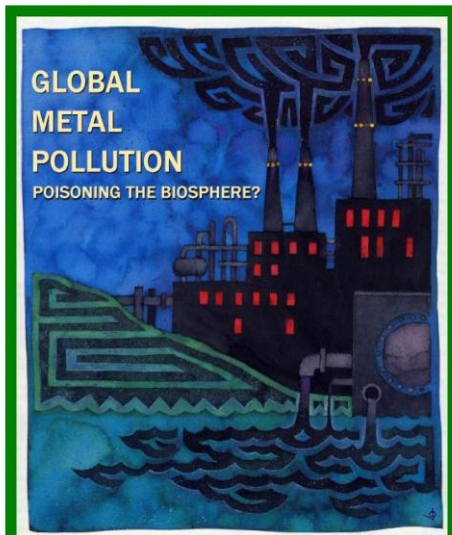
Přírodní archiv historie kontaminace prostředí (kovy, prach) - rašeliniště



Dust Storm, Egypt

Asian Dust Episode

Přírodní zdroje prachu a kovů



Hawai



Etna



Vesuv

Emisní a transportní procesy stopových kovů v řekách

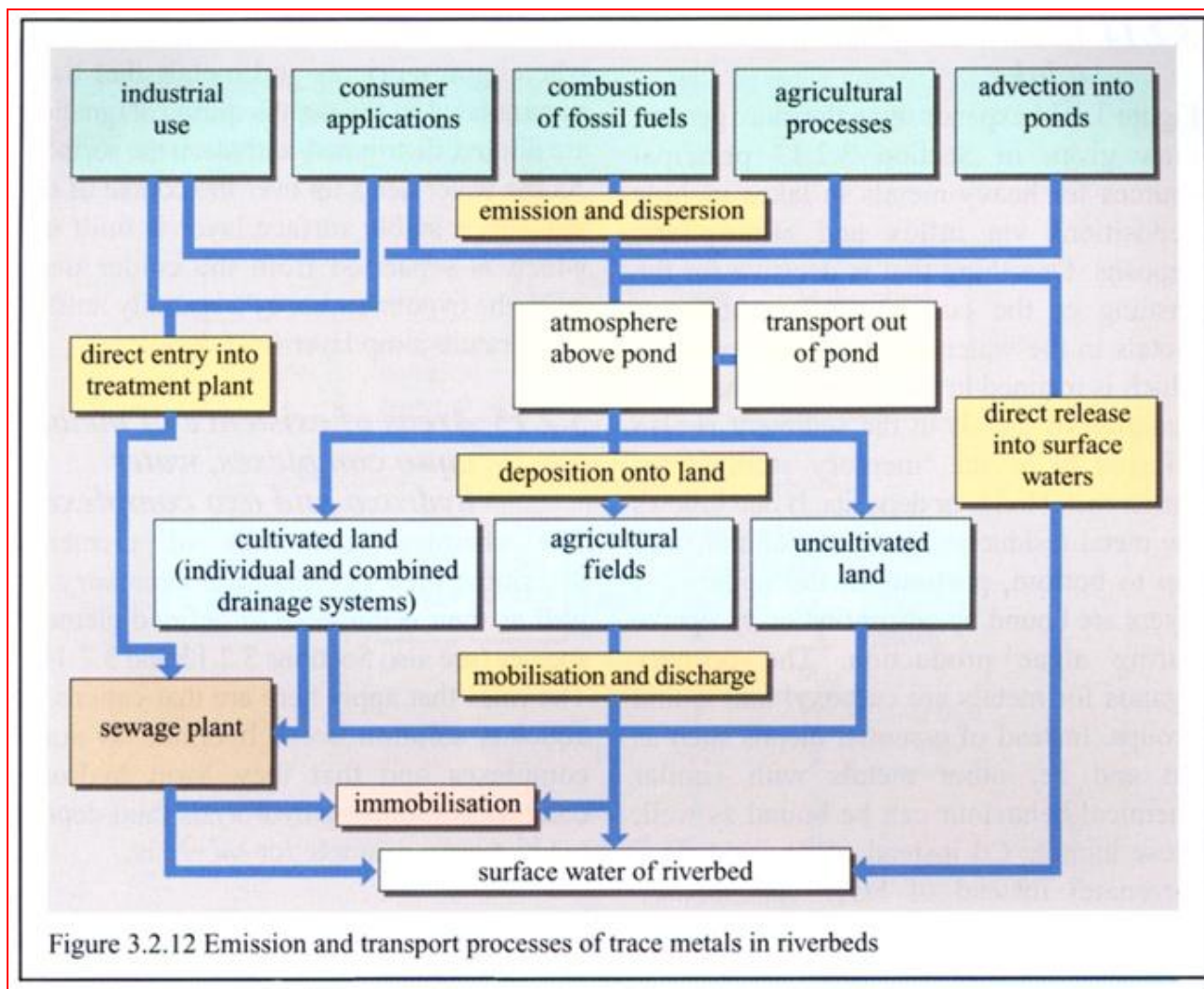


Figure 3.2.12 Emission and transport processes of trace metals in riverbeds

Koroze ve vodném prostředí

Vodní koroze kovů je elektrochemická reakce, která zahrnuje typ **přenosu elektronu**, který je charakteristický pro elektrochemický článek.

Pro korozi kovů to zahrnuje **oxidační reakci** (často při rozpouštění kovu nebo vzniku oxidu) a **redukční reakci** (redukci protonu nebo kyslíku).

Korozní procesy mohou být popsány jako **dvě separátní reakce**, probíhající na dvou oddělených místech stejného povrchu kovu.

Dvě reakce jsou spojeny za **vzniku elektrochemického článku**.

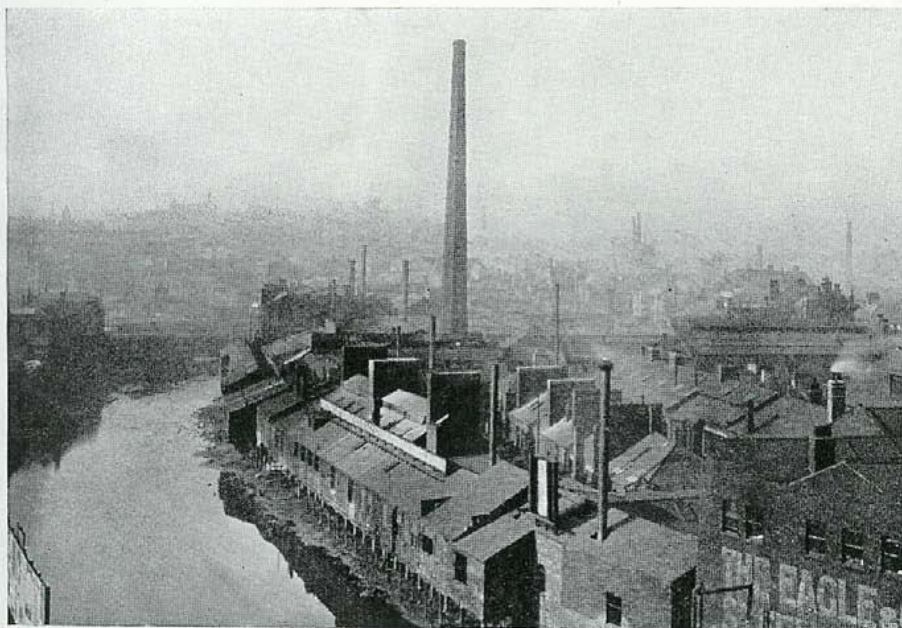
Rtut' (Hg) – zdroje a využití

Přírodní zdroje: ve formě sloučenin - vyvřelé horniny, sedimentované sulfidové minerály, v elementární formě vzácně.

Antropogenní zdroje:

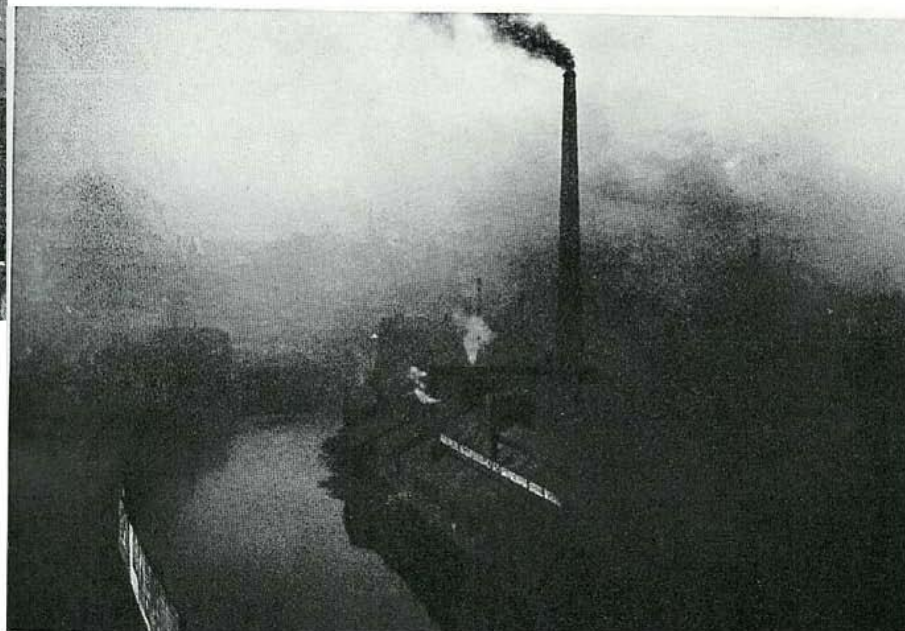
- ↙ některé fungicidy používané při výrobě celulózy a papíru
- ↙ zpracování chlorovaných uhlovodíků
- ↙ destilace olejů a uhlí
- ↙ výroba elektrických kontaktů
- ↙ zemědělská mořidla
- ↙ zpracování rud
- ↙ amalgamace
- ↙ elektrochemická výroba
- ↙ regulační technika
- ↙ lékařství - aktivní složka různých diuretik, antiseptik, kožních léčiv, zubních amalgámů
- ↙ laboratorní barviva

Výroba olova



Sheffield on a non-working day

same view, 24 h later...



Organokovové sloučeniny

VÝSKYT V PROSTŘEDÍ:

Přírodní původ – biomethylace v sedimentech

Antropogenní:

- ↪ Organortuťnaté – ošetřování semen, fungicidy
- ↪ Organoolovnaté – antidetonátory, fungicidy
- ↪ Organoarseničné – herbicidy, v lékařství
- ↪ Organokřemičité – chladiwa, hydraulické kapaliny, maziva, barvy
- ↪ Organociničité – moluskocidy

Organo Hg sloučeniny

Dimethylrtut' – ošetřování semen, fungicid

Diethylrtut' – ošetřování semen

Difenylrtut' – ošetřování semen, fungicid, slimicid, výroba buničiny a papíru, barviva

Methoxyethylrtut' - ošetřování semen

RHgX – katalyzátor – výroba urethanu vinylacetátu

THIOMERSAL (ethyl Hg derivát) – antiseptikum

Azbest

AZBEST - společný název pro skupinu přirozeně se vyskytujících vláknitých minerálů (serpentina a amfiboly).

Jedná se o 6 přírodních silikátů různého chemického složení a vlastností:

- ↪ Chrysolit (bílý azbest)
- ↪ 5 amfibolů:
 - krocidolit (modrý azbest)
 - amozit
 - tremolit
 - antofylit
 - aktinolit

Azbest – zdroje

Přírodní: okolí těžebních lokalit, přirozené emise (málo údajů)

Antropogenní:

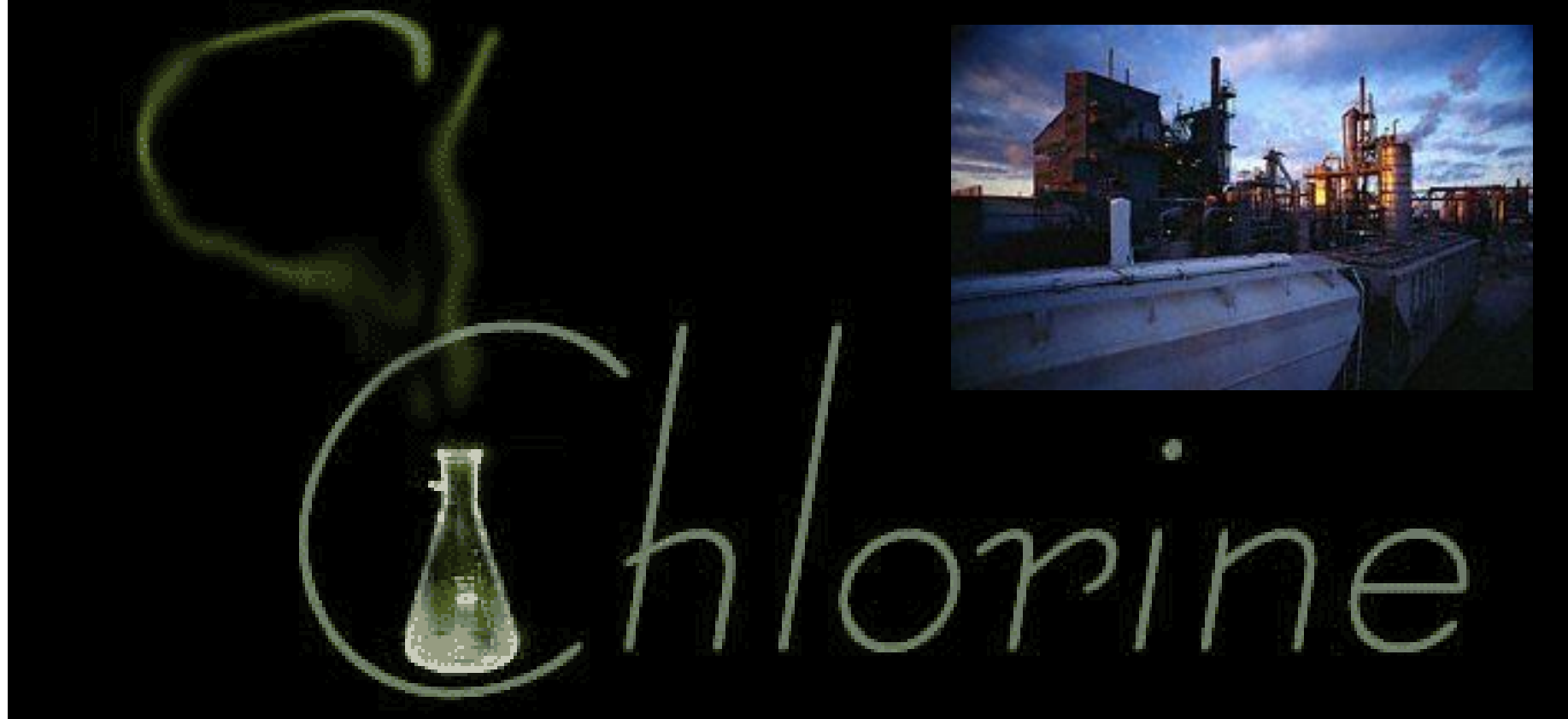
- ↪ Těžba a mletí,
- ↪ Produkce azbestových výrobků,
- ↪ Stavební činnost,
- ↪ Doprava a používání výrobků obsahujících azbest,
- ↪ Skládky odpadů.

Azbest je obsažen v téměř 3 000 výrobcích (brzdové obložení..).

Azbestový aerosol v atmosféře vzniká mobilizací azbestu z povrchu dálnic, půdy a důlních skládek azbestu do ovzduší působením větru.

Zdroje, historie a použití chloru

God created 90 elements, man round 17, but Devil only 1 - chlorine



Přírodní zdroje organochlorových látek (OCs)

- ↪ Řasy, houby, bakterie a další organismy produkují OCs přírodní povahy ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) – známo přes 1 500 látek
- ↪ Některé přírodní OCs jsou produkovány ve velké míře (chlormethany, chlorované huminové kyseliny, chlorfenoly), bez známek akumulace v prostředí
- ↪ Vznik činností haloperoxidázových enzymů
- ↪ Přírozený vznik PCDDs, PCDFs možný; nejistota u PCBs

Historie a využití chlóru

↪ Sloučeniny chlóru se využívají déle než písmo

↪ Dnes se má **4 hlavní aplikace:**

1. Silný oxidant
2. Syntéza organických látek
3. Meziprodukt výroby nechlorovaných org. látek
4. Produkce anorganických látek

Historie chlóru

- ↪ 1774 – Karl Scheele izoloval Cl_2 plyn
- ↪ 1785 – v kombinaci s KOH jako bělidlo
- ↪ 1826 – chlorová voda poráží horečku omladnic
- ↪ 1847 – chloroform uspává (anestezie)
- ↪ Konec 19. století – výroba chloru elektrolýzou
- ↪ 1896-7 – desinfekce vody (tyfové epidemie)
- ↪ rychlý nárůst produkce do 70. let 20. století

Historie chlóru – 20. století – století chlóru ???

- ↪ Startuje na bělení papíru a sanitaci
- ↪ 20-30. léta rozpouštědla, VCM, PCBs, silikon...
- ↪ Rychlý nárůst po 2. světové válce
- ↪ 1960-70 odhalený účinky chlorovaných PBT ⇒ zákaz PCB, DDT, dieldrin, mirex, toxaphene ...
- ↪ 1987 Montrealský protokol – zákaz CFC

Výroba chlóru (plyn)

↪ V přírodě v tříšti mořských vln

↪ Lidé (28 milionů tun) – výroba elektrolyzou soli



Způsoby výroby:

1. Amalgamový
2. Membránový
3. Diafragmový

Oxidační schopnosti chlóru

↪ Při výrobě celulózy a papíru

Při chlorovém bělení jsou rozbity aromatické kruhy v ligninu přičemž vzniká mnoho karboxylových skupin.

Zbývá 1% hydrofobních látek.

Snížení spotřeby Cl při lepším vaření (delignifikaci) a použitím alternativních chemikálií.

↪ Pitnou a odpadní vodu

Desinfekce - po předchozím odstranění organických látek filtrací efektivní, jednoduchý a široce použitelný proces.

Problémem jsou huminové látky, pokud projdou filtrací.

↪ Bělení tkanin, povrchová desinfekce, bazény

Chlór v chemické výrobě

- ↪ **PVC** – všestranné využití, 28% vyrobeného chloru, produkce polutantů průběžně snižována, meziprodukty recyklovány nebo jinak využity, velké rozdíly jednotlivých výrobců
- ↪ **Polyvinylidenchlorid** – z dichloretylenu, velká odolnost, 150 000 tun
- ↪ **Neopren a chlorobutylová guma** – 1,3-chlorbutadien tepelná stabilita, odolnost oleji a pružnost, 400 000 tun

Chlór v chemické výrobě - rozpouštědla

- ↪ **Perchlorethylen** – suché čištění látek a kovů, odmašťování; silné, nehořlavé a účinné rozpouštědlo; prodražuje zamezení emisím a únikům
- ↪ **CFC – freony** jsou zakázány Montrealským protokolem, využití ve speciálních uzavřených aplikacích
- ↪ **Trichlorethan** – hlavní průmyslové rozpouštědlo, odmašťování; nízká toxicita, reaktivita a hořlavost, výborné rozpouštědlo, na použití se vztahuje Montrealský protokol
- ↪ **Dichlormethan (DCM)** – rozpouštění a extrakce, hnací plyn (barvy), čištění kovů a odmašťování; omezuje se používání aerosolu
- ↪ **Methylchlorid** – methylační činidlo, silikonová chemie, meziprodukt chemických výrob C₁ OC
- ↪ **Trichlorethylen (TCE)** – plynné čištění a odmašťování; silné, nehořlavé a volatilní rozpouštědlo

Chlór v chemické výrobě - rozpouštědla

- ↪ **Chloroform** – po ukončení produkce CFC používán ve speciálních aplikacích (rozpouštědlo farmacie), výroba fluorovaných látek
- ↪ **Chlorbenzeny** – surovina pro chloraniliny (herbicide, bakteriostatika, barviva)
- ↪ **Chlortolueny a benzylchloridy** – surovina výroby parfémů, vůní, benzylperoxidů, benzaldehydu, UV-stabilizátorů, léků, baktericidních a dalších látek
- ↪ **Chlorované parafiny** – 35-70% substituce chlorovými atomy, C₁₀-C₃₀, změkčovadla, lubrifikanty, protihořlavé aplikace
- ↪ **Chladicí média** – náhrada CFC (obsahují v molekule vodík)

Chlór v chemické výrobě – nechlorované výrobky

- ↪ **Fosgen** - >80% na výrobu isokyanátů ⇒ polyuretan, 10% polykarbonáty, 10% herbicidy, farmaka atd., zákaz transportu
- ↪ **Chlorhydriny** – epoxidová struktura, produkce propylenu a polypropylenu, epichlorhydrinu (surovina)
- ↪ **Deriváty celulózy** – široké spektrum sloučenin od celulózy acetátu po látky upravující viskozitu
- ↪ **Nylon-6,6** – z 1,4-dichlor-2-butenu, vlákno v tkaninách atd.
- ↪ **Fluoropolymery** – výroba začíná s OCs, nejvýznamnější teflon PTFE, 50 000 tun
- ↪ **Grignardova činidla a Friedl-Crafts reakce** – Grignardova činidla při výrobě farmak aj., jako nezbytné meziprodukty; F-C reakce - mnoho reakcí za katalýzy AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2

Chlór v chemické výrobě – výroba anorganických látek

↪ **TiO₂** – čištění titanu, 150 000 tun



↪ **HCl** – meziproduct mnoha reakcí; ošetření oceli a železa (odrez.), surovina v další chemické výrobě, pH úpravy, regenerace ionexů, těžba ropy

↪ **Siloxany** – reakcí methylchloridu a křemíku, další reakce (polymerizace) ⇒ mnoho elastických materiálů

↪ **Hliník** – Cl₂ s roztavenou rudou, deodoranty a antiperspiranty, flokulační látky

↪ **Sloučeniny železa** – terciální úpravy odpadních vod (odstraňování živin)

↪ **Fosfáty** – PCl₃ jako surovina organofosfátů

↪ **Síra** – SOCl₂ a SO₂Cl₂ v produkci alkylchloridů, baterií

Vstupy OCs do prostředí

- ↪ Cílené vstupy v zemědělství – rezidua
- ↪ Úniky z otevřených technologií do atmosféry (výroby), skladování a „tankování“
- ↪ Nedokonalé spalování
- ↪ Rozklad materiálů

Vstupy směsí polutantů do prostředí

- ↪ **Chlorligniny** – obecné označení AOX-Cl, špatně rozpustné v nepolárních rozpouštědlech, ve vodě rozpustné při pH > 8, méně než 1% volatilních; povětšinou z výroby papíru, 30-70% biologicky odbouratelných, zbytek perzistentní v prostředí
- ↪ **Čištění vod** – většinou z huminových látek ve vodě, podobné vlastnosti jako předchozí, nízká bioakumulace
- ↪ **Půdní rezidua** – chlorofenoly z impregnací dřeva ad.
- ↪ **PBTs** – PCBs, DDTs, PCDDs/Fs, dieldrin, aldrin, chlordan, endrin, heptachlor, HCB, mirex, toxafen; v různé míře podle doby zákazu (pokud), celosvětová distribuce, stále vstupy a zásoby

PBT - svět zkratk: vyráběné, chtěné látky

- ↪ **PCBs** – 209 kongenerů, 1-10 chlórů, směsi, mnoho zásob, relativně nejvíce známe rozšíření, přes 1,7 mil. tun
- ↪ **PCBzs** – polychlorované benzeny, rozpouštědla, meziprodukty
- ↪ **PCNs** – polychlorované naftaleny (Halowax)
- ↪ **PCPs** – polychlorované fenoly, PeCP - pentachlorfenol, široká distribuce v prostředí díky aplikaci v impregnaci dřeva
- ↪ **PCTs** – polychlorované terpenyly, náhrada PCB (Arochlory)
- ↪ **PCBTs** – hydraulické kapaliny, v Německých dolech
- ↪ **CPs** – chlorované parafiny s různou délkou řetězce - rozpouštědla, změkčovadla, lubrifikanty, protihořlavé látky, většinou v otevřených systémech, 340 000 tun, široká škála efektů, silná bioakumulace

Těkavé organické látky (VOCs= Volatile Organic Compounds)

Definice UN ECE:

VOCs jsou všechny organické sloučeniny antropogenního původu, jiné než methan, které jsou schopné vytvářet fotochemické oxidanty reakcí s NOX v přítomnosti slunečního záření

Nemethanické VOCs - NM VOCs

Nemethanové pojetí VOCs

Methan - 70 % HCs přírodního původu, cA = ca 1 ppm
- dle fyzikálních vlastností VOC

Těkavé organické látky (VOCs)

Definice US EPA:

VOCs - látky, jejichž tenze nasycených par při 20 °C je rovna nebo větší než 0,13 kPa

Skupina organických látek	Maximální počet atomů uhlíků
Alkany	10 - 11
Alkeny	10 - 11
Aromáty	10
Alkoholy	5 - 6
Aldehydy	7 - 8
Ketony	8
Monokarboxylové kyseliny	4 - 5
Estery	8 - 9
Ethery	9
Aminy	9
Heterocyklické N- sloučeniny	10 - 11

Dělení VOCs

- ↪ **uhlovodíky** - alkany, alkeny, aromáty,
- ↪ **deriváty uhlovodíků** - Cl, O, N, S, P - alkoholy, ethery, aldehydy, ketony, kyseliny, estery, aminy, heterocykly

Zdroje VOCs

Antropogenní zdroje:

- ↙ použití rozpouštědel
- ↙ výfukové plyny z dopravních prostředků
- ↙ evaporace benzínových par
- ↙ skladování a distribuce benzínu
- ↙ petrochemický průmysl
- ↙ zemní plyn a jeho distribuce
- ↙ spalování biogenních paliv
- ↙ spalování fosilních paliv
- ↙ chemický průmysl
- ↙ rafinace minerálních olejů
- ↙ skládky odpadů
- ↙ potravinářský průmysl
- ↙ zemědělství
- ↙ materiály z vnitřního zařízení budov (koberce, podlahové krytiny, lepidla, nátěrové hmoty, konstrukční materiály...)

Hlavní cesty snižování emisí VOCs

- ↪ **spalovací procesy** - optimalizace spalovacího procesu
- ↪ **mobilní zdroje:**
 - využití katalyzátorů
 - opatření v cyklu výroba benzínu - skladování - distribuce – tankování
- ↪ **použití rozpouštědel** - snižování použití ev. snižování jejich podílu na výrobky
- ↪ **o snížení emisí rozhoduje až z 90 % úroveň techniky,** zvláštním problémem jsou malé provozy (použití barev, laků, lepidel) - nutná změna koncepce výroby nebo její modifikace na produkty

POPs - Zdroje, vstupy do prostředí, osud v prostředí

- ↪ **Organické sloučeniny používané v zemědělství - DDT, HCHs, PCCs, chlordany, cyklodieny, atraziny**
- ↪ **Vedlejší produkty průmyslových aktivit - HCB, PeCP**
- ↪ **Produkty chemických transformací - DDE a DDD z metabolismu DDT, dieldrin oxidací aldrinu**
- ↪ **Produkty biochemických transformací - methyl-sulfonylové deriváty**

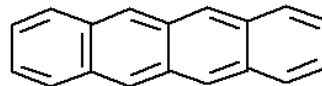
The main sources of persistent organic pollutants

- (a) Combustion processes;
- (b) Industrial processes;
- (c) Diffusing sources (mobile sources, open burning etc.);
- (d) Secondary sources (volatilisation from landfills etc.); and
- (e) Accidental sources (industrial accident, transport accident etc.).

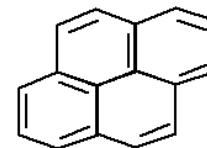
Klasifikace PAHs

Podle typu uspořádání kondenzovaných benzenových jader v molekule dělí tyto látky na:

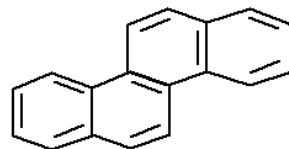
- ↪ lineárně anelované
- ↪ klastrově (minimálně jedno jádro je obklopeno alespoň třemi jinými kondenzovanými jádry)
- ↪ angulárně uspořádané



lineárně anelované (tetracen)



klastrové (pyren)



angulární (chrysen)

Toto uspořádání také predikuje jejich stabilitu, která roste od lineárních k angulárním.

Nejvýznamnější environmentální zdroje PAHs

ANTROPOGENNÍ

(a) Průmyslové zdroje

- ↪ Výroba tepelné a elektrické energie
- ↪ Výroba koksu
- ↪ Produkce a zpracování kamenouhelného dehtu
- ↪ Výroba, zpracování a použití asfaltu
- ↪ Katalytické krakování
- ↪ Stroje s vnitřním spalováním
- ↪ Výroba a použití sazí
- ↪ Odpadní vody
- ↪ Potravinářské technologie

Nejvýznamnější environmentální zdroje PAHs

(b) Neprůmyslové zdroje

- ↪ Požáry lesů, stepí atd.,
- ↪ Volné hoření odpadů
- ↪ Spalovny odpadů
- ↪ Kouření
- ↪ Domácí topeniště



Nejvýznamnější environmentální zdroje PAHs

NEANTROPOGENNÍ

(a) Geochemické zdroje

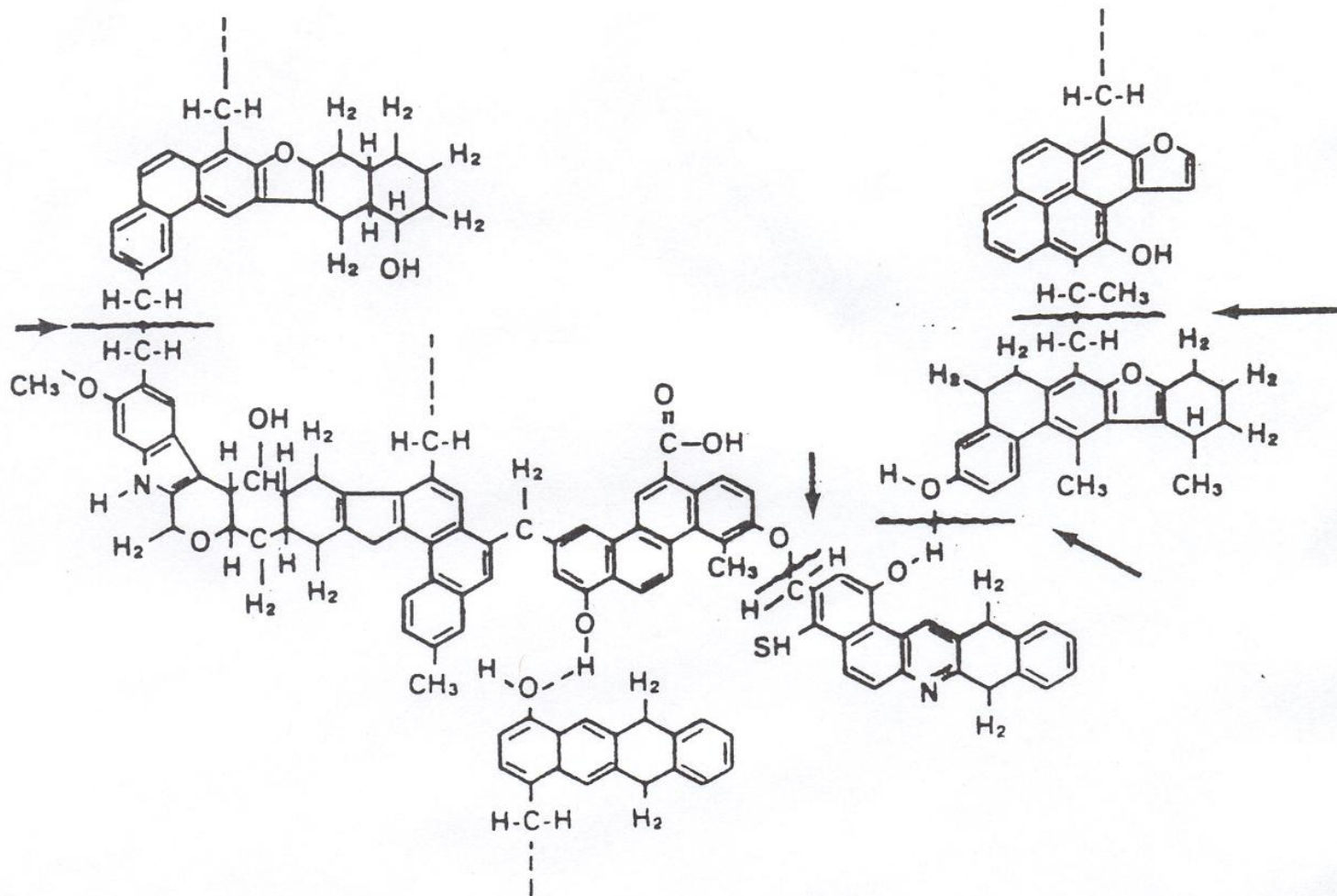
- ↪ Uhlí
- ↪ Sedimentované horniny
- ↪ Minerály (curtazit, idrialit..)
- ↪ Vulkanická činnost

(b) Biologické zdroje

- ↪ Biochemická syntéza makrofyty a mikroorganismy

Přírodní zdroje PAHs - uhlí

Hypothetical Coal Molecule



Vznik PAHs při spalovacích procesech

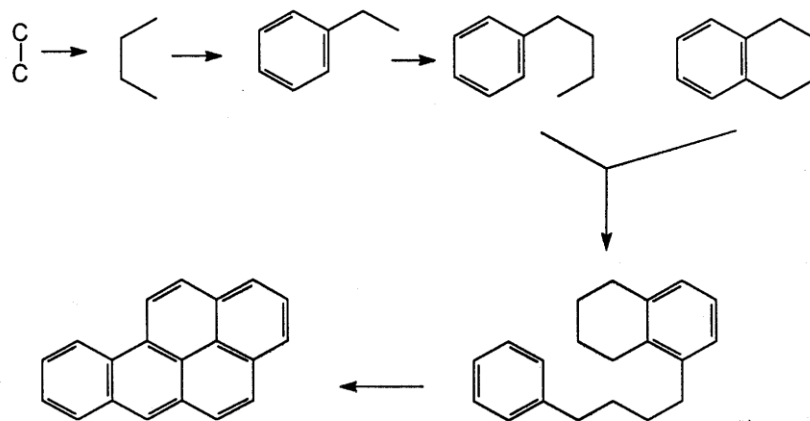
Jestliže je směs organických látek obsahujících uhlík a vodík vystavena teplotám vyšším než 700 °C, tzn. podmínkám pyrolýzy, resp. podmínkám nedokonalého spalování, dochází k tvorbě nestabilních menších molekul - prekurzorů PAHs a v přítomnosti atomů O, N, S aj. též k tvorbě příslušných heterocyklických analogů.

Tyto fragmenty, vesměs radikály, se rekombinují při vysokých teplotách (500 – 800 °C) za vzniku poměrně stabilních aromatických uhlovodíků.

Vznik PAHs při spalovacích procesech

Vysoce reaktivní fragmenty se stabilizují uzavřením kruhu, kondenzací, dehydrogenací, Diels - Alderovými reakcemi, rozšířením kruhu a jinými způsoby za vzniku různorodých polycyklických systémů.

Mechanismus vzniku benzo[a]pyrenu pyrosyntézou



(Badger et al., 196

Vznik PAHs při spalovacích procesech

Výsledek pyrosyntézy je funkcí mnoha proměnných, v neposlední řadě též přítomností redukční atmosféry uvnitř plamene, kde řetězová radikálová propagace dosahuje většího rozsahu a dochází tak k tvorbě složitých molekul PAHs.

Tvorba těchto velkých molekul je podporována přítomností radikálů vyšší molekulové hmotnosti.

Polychlorované benzeny (PCBzs)

- ↪ 12 izomerů (mono – hexa)
- ↪ Všudypřítomné
- ↪ Rozdílné vlastnosti

Molekulová hmotnost	113 – 285
Bod varu	132 – 326 °C
Bod tání	-45,5 – 231 °C
log K_{ow}	2,84 – 5,97
Tenze par	11,8 - 1,68 * 10 ⁻⁵ mm Hg

PCBzs - zdroje

- ↪ Antropogenního původu
- ↪ Chemická výroba, meziprodukty
- ↪ Rozpouštědla, mazadla, teplotnosná média
- ↪ Zemědělství - složky herbicidů, pesticidů
- ↪ Spalovny
- ↪ DiCBs – deodoranty
- ↪ Opětovné uvolnění z dříve kontaminovaných matric

Polychlorované fenoly (PCPs)

Nejznámější je **pentachlorfenol (PeCP)**, používán k ochranným nátěrům a impregnaci dřeva; často významně kontaminován PCDDs/Fs (spoluprodukty při výrobě pentachlorfenolu)

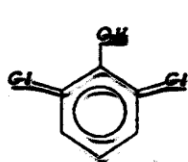
↪ PCPs jsou **spoluprodukty při bělení celulózy**

↪ Hydroxylová skupina může být **biomethylována** mikroorganismy za vzniku hydrofobnějších a více bioakumulovatelných anisolů

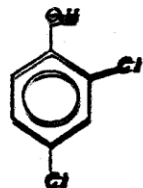
↪ Ve vyšších organismech PCPs **snadno konjugují s glukuronidem**

↪ **Biodostupnost** výrazně ovlivněna hodnotou pK_a , která závisí na počtu a umístění atomů chloru

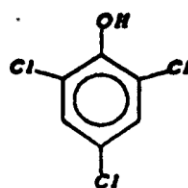
Polychlorované fenoly, guajakoly, katecholy



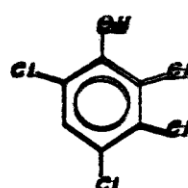
2,6DCP



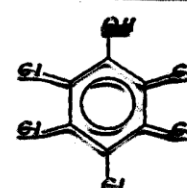
2,4DCP



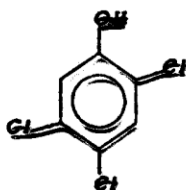
2,4,6TCP



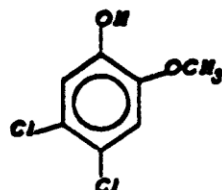
TeCP



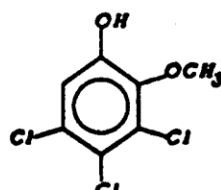
PeCP



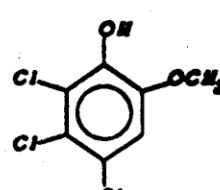
2,4,5TCP



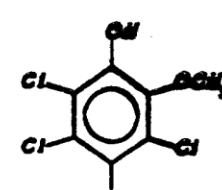
4,5DCG



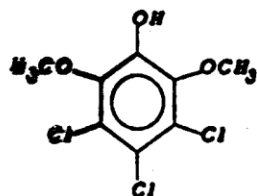
3,4,5TCG



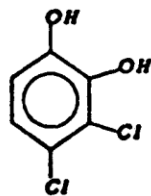
4,5,6TCG



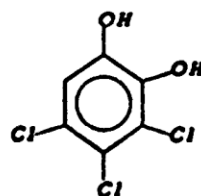
TeCG



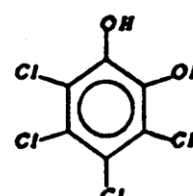
DMP



3,4DCC



3,4,5TCC



TeCC

PeCP – zdroje

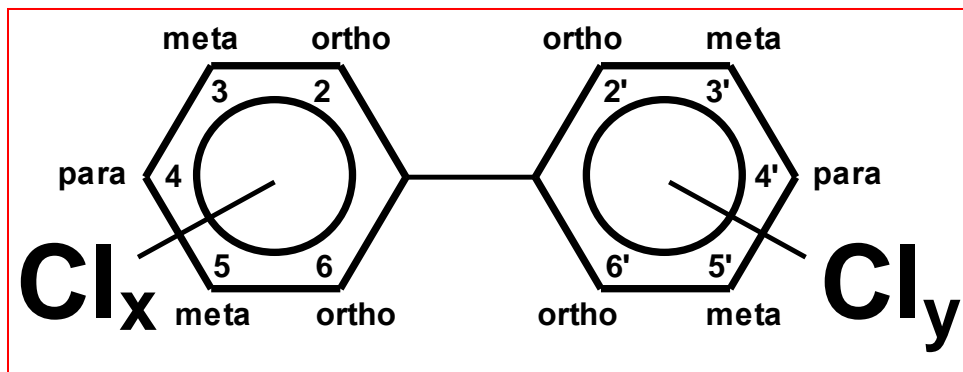
- ↪ Spalovací procesy:
 - Spalování materiálů s obsahem chloru nebo s obsahem plastických hmot (PVC)
 - Vzdušná pyrolýza PCBs (požáry)
 - Výfukové plyny z automobilů
- ↪ Výroba chlorfenolů
- ↪ Výroba hexachlorbenzenu
- ↪ Užití chlorfenoxyoctových kyselin a jejich derivátů
- ↪ Výroba PCBs
- ↪ Likvidace výrobků na bázi PCBs nebo odpadů tyto látky obsahující

PeCP – zdroje

- ↪ Výroba celulozy a papíru (chlorace)
- ↪ Konzervace dřeva
- ↪ Použití jako pesticidy
- ↪ Dezinfekce vody chlorem
- ↪ Kožedělný a textilní průmysl
- ↪ Environmnetální degradace chlorbenzenů

Polychlorované bifenyly (PCBs)

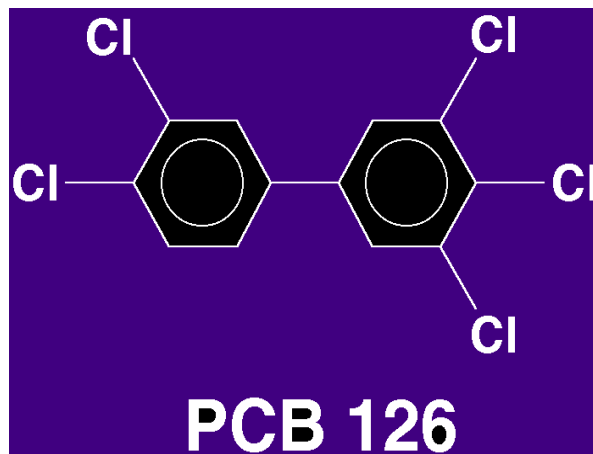
CAS index 1336-36-3



$$x = 1 - 5$$

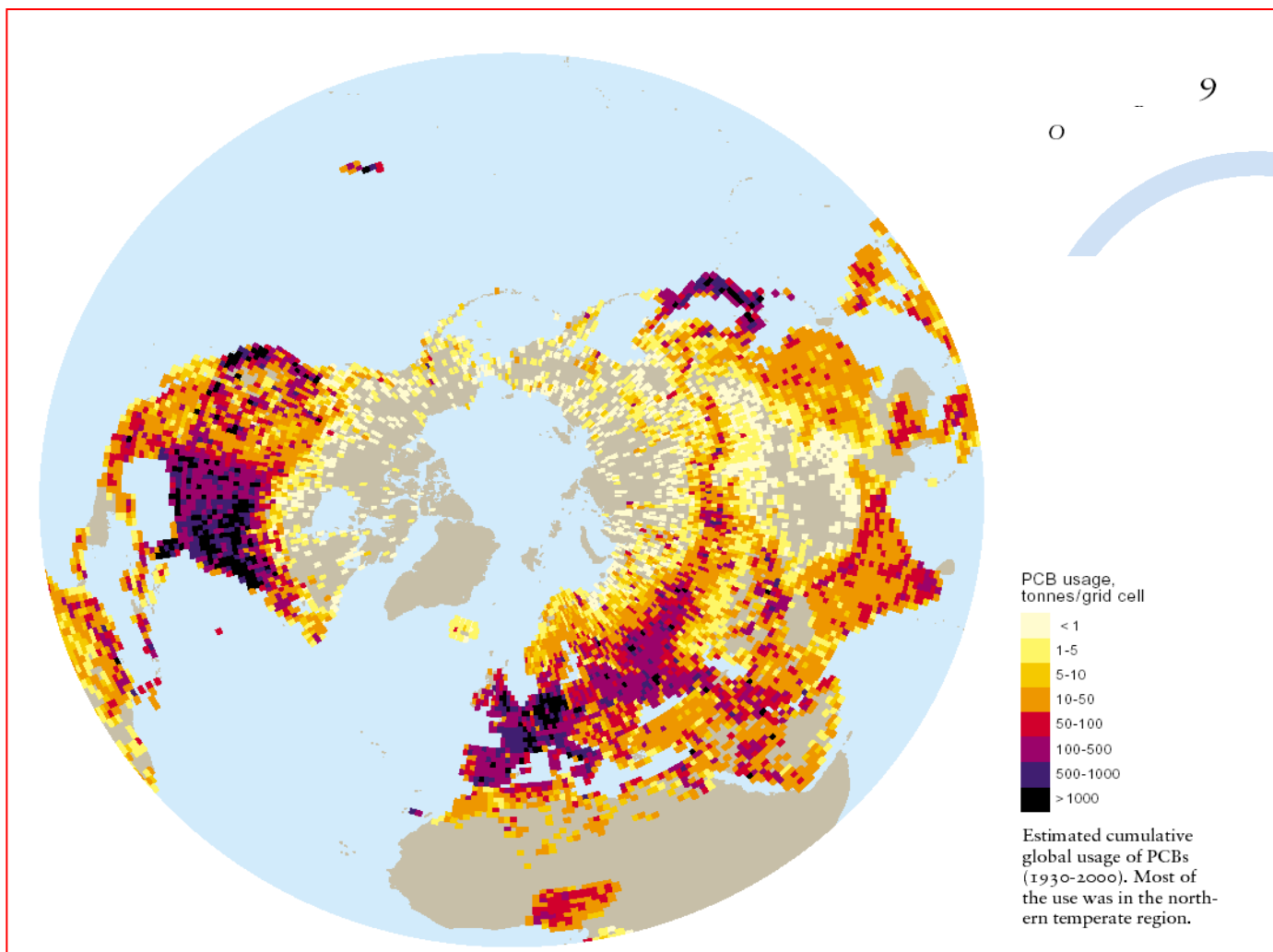
$$y = 0 - 5$$

Celkem 209 kongenerů

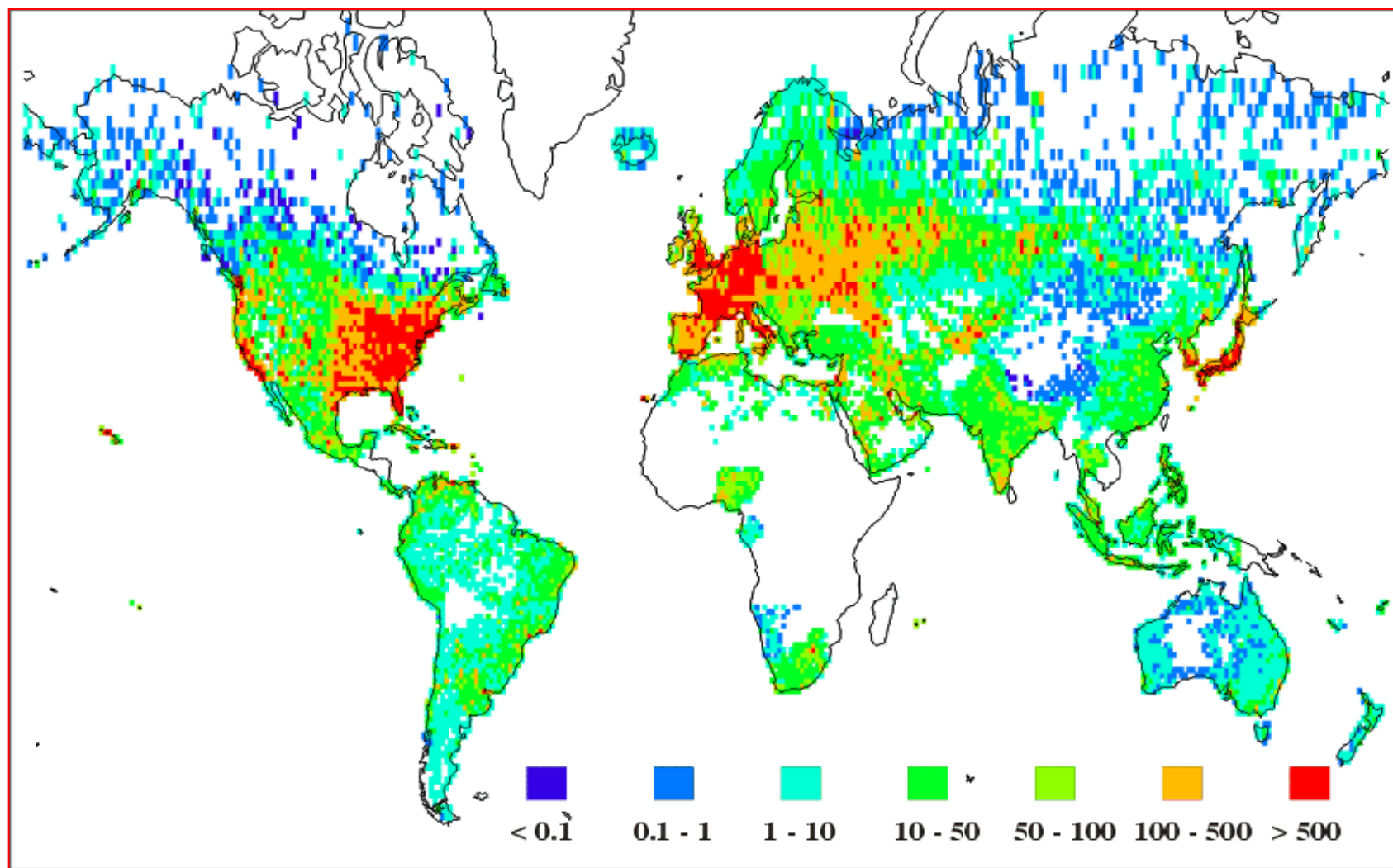


3,3',4,4',5-pentachlorbifenylyl
(nejtoxičtější PCB
kongener)

Zdroje PCBs



Globální PCB spotřeba



RBA PTS Projekt

Prioritní zdroje - POPs

◆ Zásoby/Používané PCBs

Kolem 1.7 milionu tun bylo historicky vyrobeno



⊕ Transformátory, kondenzátory, hydraulické kapaliny, uskladněné barely....topné oleje !?

RBA PTS Projekt

■ Prioritní environmentální problémy – POPs

◆ PCBs continue to show  in developing countries



Zdroje POPs



Zdroje PCBs

PRIMÁRNÍ ZDROJE VSTUPU PCBs DO PROSTŘEDÍ

Uzavřené systémy

- ↪ Chladicí kapaliny v transformátorech
- ↪ Dielektrické kapaliny ve velkých a malých kondenzátorech
- ↪ Teplonosná media
- ↪ Ohnivzdorné a teplonosné antikoroziční hydraulické kapaliny v důlních zařízeních a vakuových pumpách
- ↪ Použití mazadel

Closed Applications

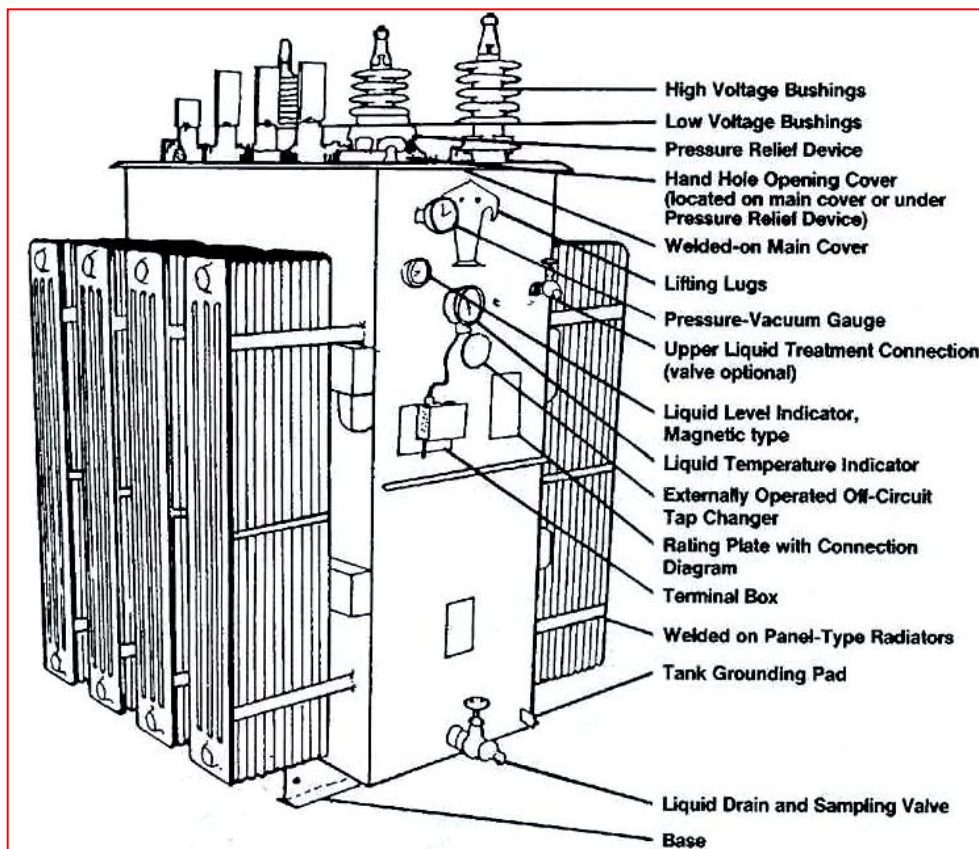
- ↪ **Electrical transformers**

- ↪ **Electrical capacitors:**
 - Power factor capacitors in electrical distribution systems
 - Lighting ballasts
 - Motor start capacitors in refrigerators, heating systems, air conditioners, hair dryers, water well motors, etc.
 - Capacitors in electronic equipment including television sets and microwave ovens

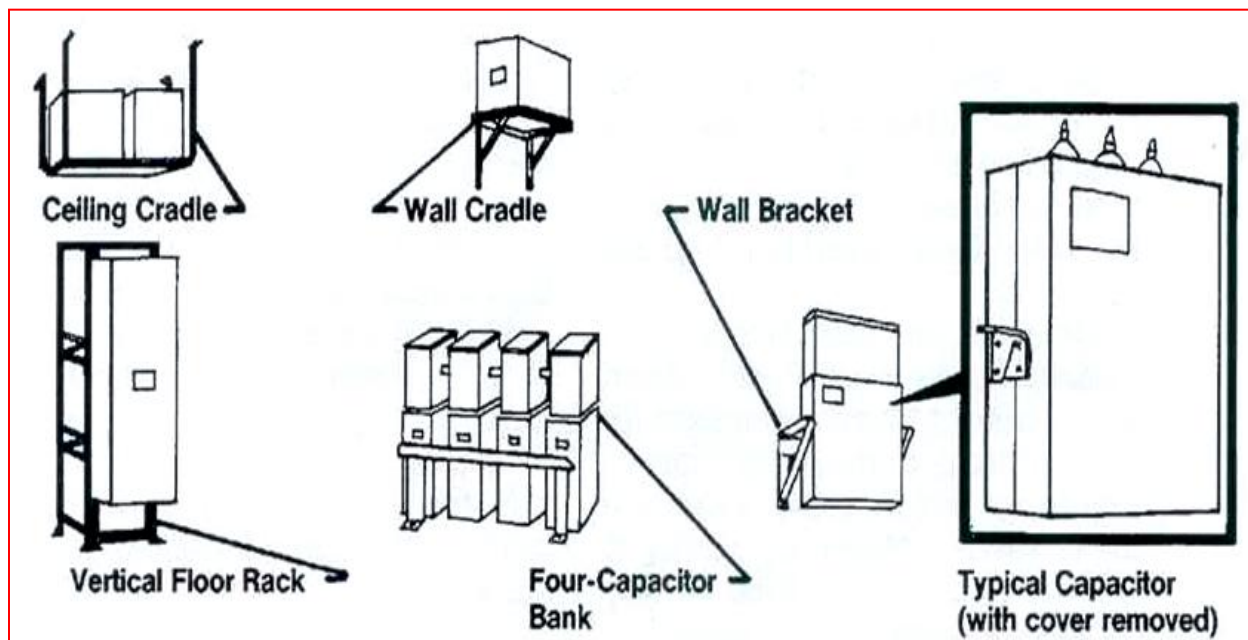
- ↪ **Electrical motors (minor usage in some specialized fluid cooled motors)**

- ↪ **Electric magnets (minor usage in some fluid cooled separating magnets)**

Zdroje PCBs – uzavřené systémy - transformátory



Zdroje PCBs – uzavřené systémy - kondenzátory



Partially closed applications

Application	Typical Location(s)
Heat transfer fluids	Inorganic chemical, organic chemical, plastics and synthetics, and petroleum refining industries
Hydraulic fluids	Mining equipment; aluminum, copper, steel, and iron forming industries
Vacuum Pumps	Electronic components manufacture; laboratory, instrument and research applications; and waste water discharge sites
Switches ^a	Electric utilities
Voltage Regulators ^a	Electric utilities
Liquid Filled Electrical Cables ^a	Electric utilities, and private generation facilities (e.g. Military installations)
Liquid Filled Circuit Breakers ^a	Electric utilities

^a These applications were not generally designed to contain PCB materials but may have become contaminated through regular maintenance and servicing.

Zdroje PCBs – částečně otevřené systémy



Vakuové pumpy



Kapalinou
naplněné kabely

Zdroje PCBs

PRIMÁRNÍ ZDROJE VSTUPU PCBs DO PROSTŘEDÍ

Otevřené systémy:

- ↻ Použití plastifikátorů na bázi PCBs
- ↻ Bezuhlíkový kopírovací papír
- ↻ Lubrifikanty
- ↻ Tiskařské barvy
- ↻ Impregnační materiály
- ↻ Barvy
- ↻ Lepidla
- ↻ Vosky
- ↻ Aditiva do cementů a omítek
- ↻ Materiály na mazání odlévacích forem
- ↻ Materiály používané pro výrobu odlučovačů prachu

Zdroje PCBs

PRIMÁRNÍ ZDROJE VSTUPU PCBs DO PROSTŘEDÍ

Otevřené systémy:

- ↖ Těsnící kapaliny
- ↖ Inhibitory hoření
- ↖ Imerzní oleje
- ↖ Pesticidy
- ↖ Skládky odpadů
- ↖ Spalování odpadů
- ↖ Pevné a kapalně materiály obsahující PCBs
- ↖ Laminátovací činidla
- ↖ Těžké oleje
- ↖ Samolepící pásy
- ↖ Balící papír
- ↖ Recyklovaný papír

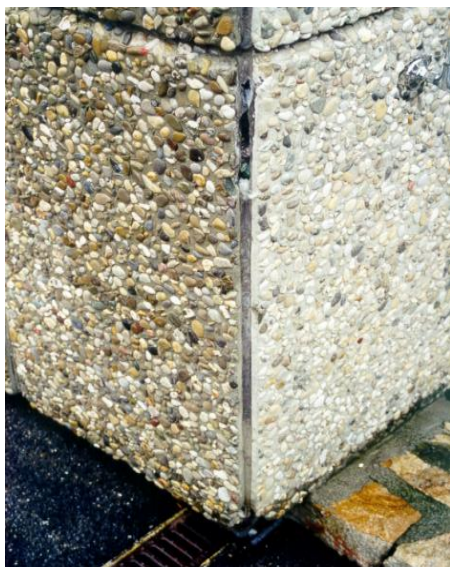
Zdroje PCBs

SEKUNDÁRNÍ ZDROJE VSTUPU PCB DO PROSTŘEDÍ

↪ Revolatilizace ze sedimentů a půd

↪ Odpařování z aplikovaných barev

Open systems example sealants



Open systems, example corrosive protection paint



Open applications

- ↪ **Open systems are applications in which PCBs are in direct contact with their surroundings and thereby may be easily transferred to the environment.**
- ↪ **Direct PCB contact with the environment is of greater concern for open uses than it is for closed applications.**
- ↪ **Plasticizers are the largest group of open applications and are used in PVC (polyvinyl chloride), neoprene, and other chlorinated rubbers.**
- ↪ **In addition, PCBs have been used in a number of other open uses including in paints as flame-retardants, adhesives as plasticizers, and in surface coatings as flame-retardants.**

Open applications

↪ Lubricants

- Immersion oils for microscopes (mounting media)
- Brake linings
- Cutting oils
- Lubricating oils
 - * Natural gas air compressors

↪ Casting Waxes

- Pattern waxes for investment castings

Open applications

↪ Surface Coatings

➤ Paints

- * Paint on the undersides of ships

➤ Surface treatment for textiles

➤ Carbonless copy paper (pressure sensitive)

➤ Flame retardants

- * On ceiling tiles

- * On furniture and walls

➤ Dust Control

- * Dust binders

- * Asphalt

- * Natural gas pipelines



↪ Adhesives

➤ Special adhesives

➤ Adhesives for waterproof wall coatings

Open applications

- ↪ **Plasticizers**
- **Gasket sealers**
- **Filling material in joints of concrete**
- **PVC (polyvinyl chloride plastics)**
- **Rubber seals**
 - * Around vents
 - * Around doors and windows



Open applications

↪ Inks

➤ Dyes

➤ Printing inks

↪ Other Uses

➤ Insulating materials

➤ Pesticides ^a

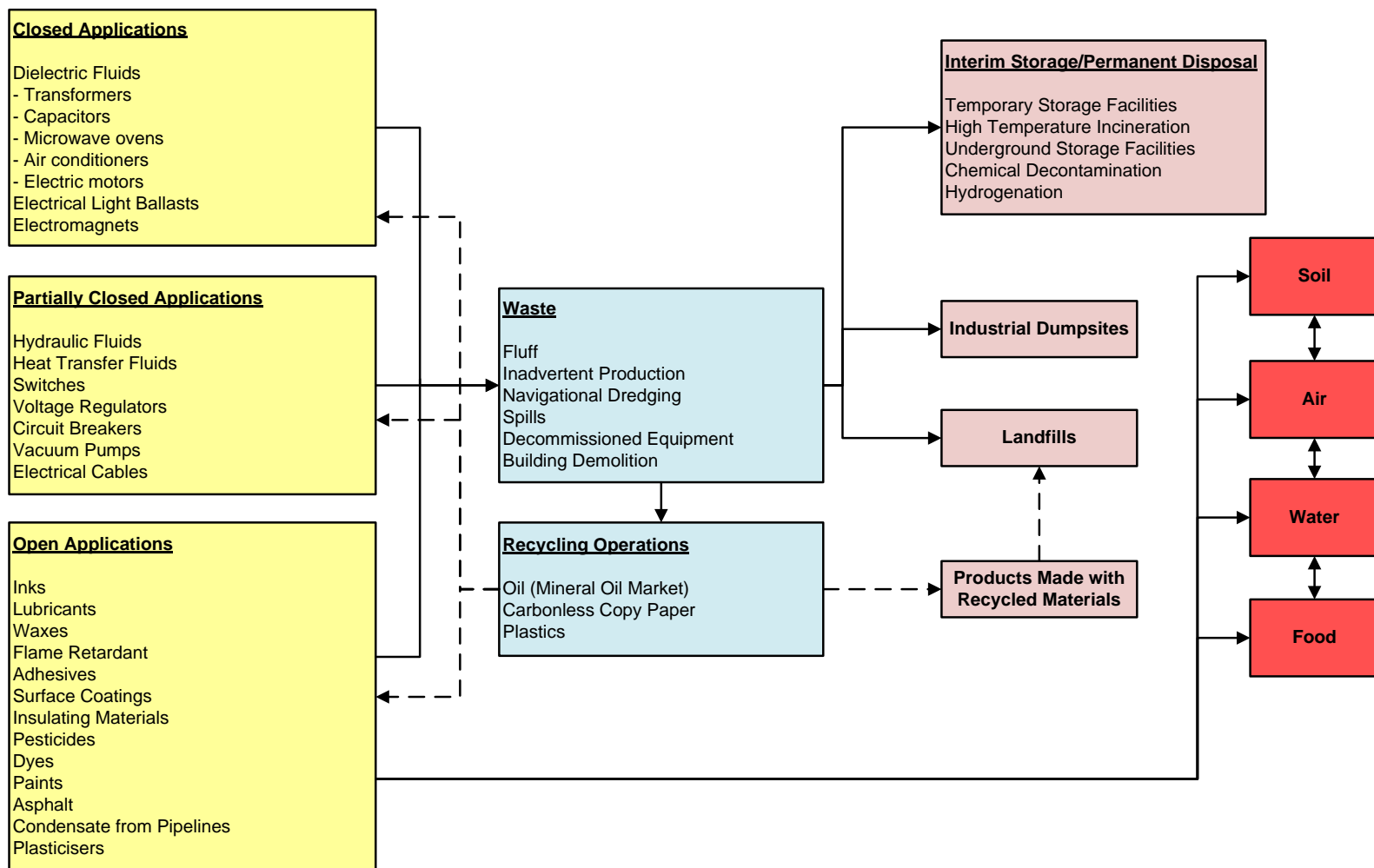
^a Scrap transformer fluid has been used as an ingredient in pesticide formulas

PCB-containing wastes

Specific examples of activities that generate PCB wastes include:

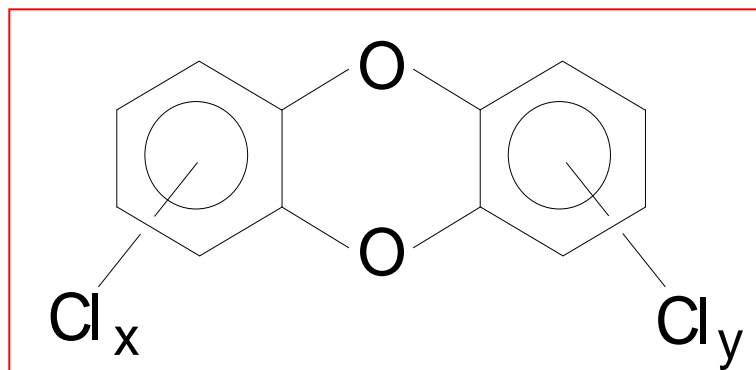
- ↪ PCBs in used oil
- ↪ Navigational dredging of PCB-contaminated waters and sediments
- ↪ Repair and decommissioning of equipment
- ↪ Building demolition
- ↪ Volatilization and leaching from landfills
- ↪ Recycling operations
- ↪ Incinerators
- ↪ Inadvertent production by organic chemical manufacturing and use industries

Zdroje PCBs



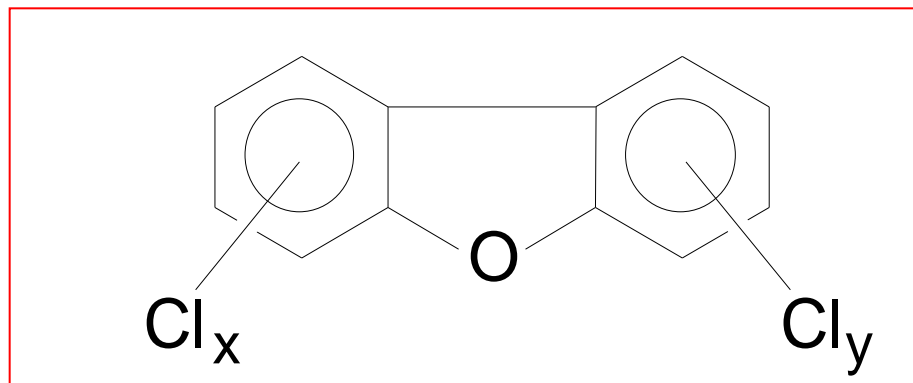
Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany (PCDDs/Fs)

- ↪ PCDDs/Fs nikdy nebyly vyráběny, nemají žádný praktický význam
- ↪ Stopové kontaminanty průmyslových a termických procesů
- ↪ Chemicky, fyzikálně a biologicky stabilní



Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDDs)

75 kongenerů



Polychlorované dibenzofurany (PCDFs)

135 kongenerů

PCDDs/Fs - Úvod

- ↪ Jsou stabilní v prostředí po dlouhou dobu
- ↪ PCDDs/Fs z primárních zdrojů mohou být transportovány do dalších složek prostředí
- ↪ Sekundárními zdroji se potom stávají kontaminované půdy či sedimenty, ale také kaly z ČOV nebo komposty
- ↪ Biologický vznik z prekurzorů

Primární zdroje PCDDs/Fs

V minulosti: chemický průmysl a průmysl výroby celulózy a papíru - produkce a používání chlorovaných organických sloučenin

V současnosti: hlavně termické procesy

Primární zdroje PCDDs/Fs

A) PRIMÁRNÍ ZDROJE

1) Spalovací procesy

a) stacionární zdroje

- spalovny TKO
- spalovny nebezpečných odpadů
- spalovny nemocničních odpadů
- spalovny kalů z ČOV

Primární zdroje PCDDs/Fs

A) PRIMÁRNÍ ZDROJE

1) Spalovací procesy

b) difúzní zdroje

- automobilová doprava používající olovnatý benzín
- domácí topeniště, spalování uhlí, topných olejů, dřeva a bioplynu
- kouření cigaret

c) nehody

- požáry PCBs
- požáry PVC
- požáry skladišť

Primární zdroje PCDDs/Fs

2) Průmyslové zdroje

a) procesy v chemickém průmyslu, např.:

- chlorace fenolu
- výroba 2,4,5-trichlorfenolu
- výroba pentachlorfenolu
- Friedel-Craftsovy syntézy s AlCl_3 a FeCl_3
- výroba pesticidů
- PCBs (dnes již zakázána)
- výroba chloru pomocí grafitových elektrod a j.

Primární zdroje PCDDs/Fs

2) Průmyslové zdroje

b) výroba buničiny, bělení celulózy

c) metalurgické procesy

- výroba železa a oceli
- výroba mědi, niklu, hořčíku
- procesy znovuzískání kovů (mědi, hliníku)
- použití starého železa při výrobě oceli

d) suché čištění

Sekundární zdroje PCDDs/Fs

B) SEKUNDÁRNÍ ZDROJE

a) výtok ze skládek odpadů

b) nekontrolovatelné hoření skládek

c) aplikace kalů z ČOV

d) atmosférický spad

e) plošná aplikace výrobků s obsahem PCDDs/Fs či jejich prekurzorů (pesticidy, pentachlorfenol - PCP a j.)

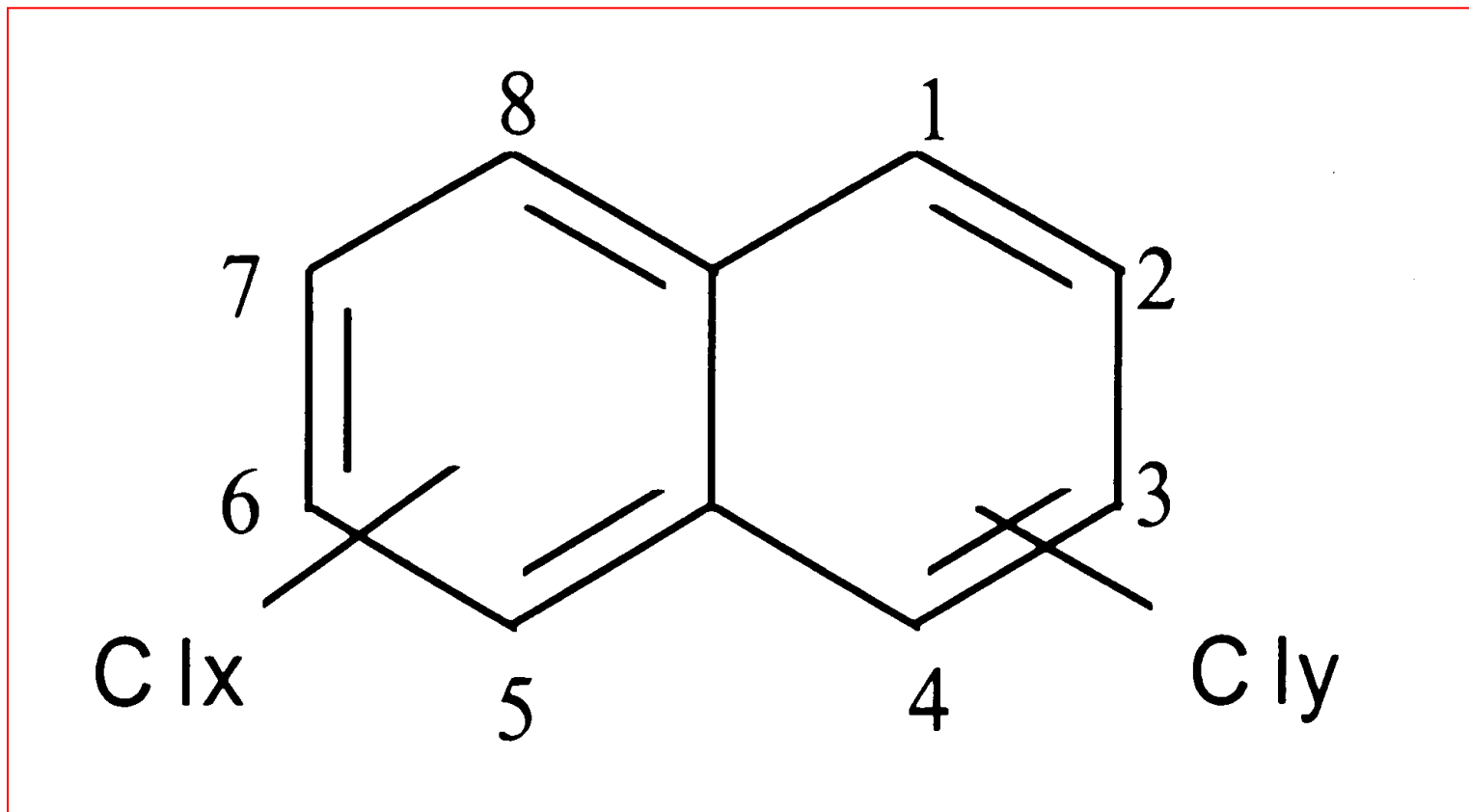
Primární zdroje PCDDs/Fs

Chemické profily PCDDs/Fs:

- ↪ Chemické a termické procesy - všech 210 kongenerů
 - ↪ Environmentální matrice - směs všech 210 kongenerů
 - ↪ Biota: vegetace + mořské organismy - všech 210 kongenerů
 - ↪ Vyšší živočichové: pouze 2,3,7,8-substituované PCDDs/Fs
- ⇒ výsledek: bioakumulace, bioobohacování

Struktura a systém číslování kruhu PCNs

Pozice 1, 4, 5, 8 se nazývají apikální a pozice 2, 3, 6, 7 laterální nebo *peri* pozice



PCNs - zdroje, technická syntéza

Od 1910 do 1970s byly PCNs vyráběny jako průmyslové chemikálie pod obchodními názvy:

- ↙ Halowaxes
- ↙ Nibren waxes
- ↙ Seekay waxes
- ↙ Clonacire waxes
- ↙ Perna waxes
- ↙ Basileum
- ↙ Cerifal materials
- ↙ N-oil
- ↙ N-wax
- ↙ Woskol

Použití PCNs

- ↪ **Aditiva, mazadla**
- ↪ **Lubrifikanty pro grafitové elektrody**
- ↪ **Separátory v bateriích**
- ↪ **Vysokovroucí rozpouštědla a teplosměnné kapaliny**
- ↪ **Dispergátory při výrobě barev**
- ↪ **Vlhkosti odolné tmely, chemicky odolné kapaliny**
- ↪ **Zhášecí hoření**
- ↪ **Maskovací látky při elektropokovování**
- ↪ **Aditiva do syntetického kaučuku a adhesiv – do 2002**

CPs (polychlorované n-alkany)

Nové polutanty, sumární vzorec $C_nH_{2n+2-z}Cl_z$

Vyráběny od roku 1930 chlorací n-alkanů za vysokých teplot a přítomnosti UV záření

Užití:

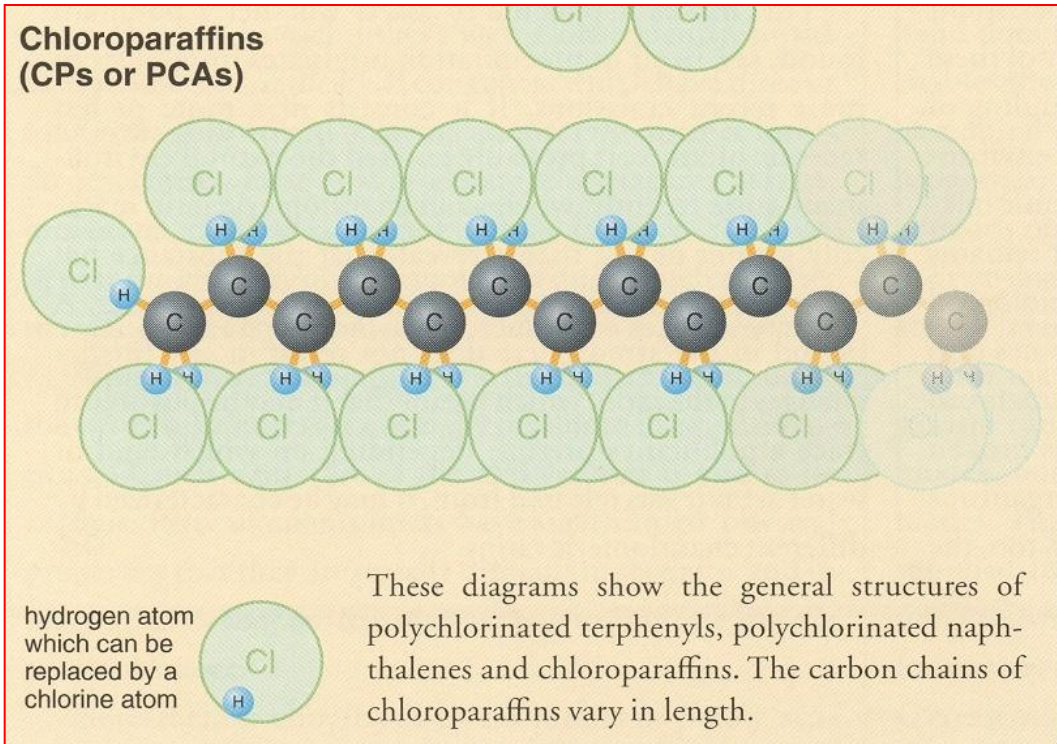
Světová produkce 300 000 tun/rok, roční nárůst produkce o 1%

Náhrada za PCBs (od 80. let), pro srovnatelné fyzikálně-chemické vlastnosti

Strojírenský průmysl (71%), gumárenský průmysl (10%)

- ↪ plastifikátory, lubrikanty, retardanty hoření, jako aditiva
- ↪ při výrobě barviv, tmelu, adhesiv aj.

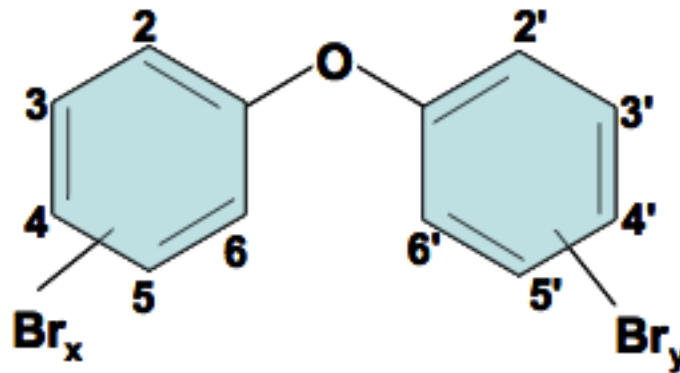
CPs (polychlorované n-alkany)



Flame retardants – zhášedce hoření

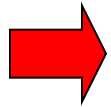
- ↪ Nechořlavé materiály, pro snížení nebezpečí požárů, interference se spalovacím procesem
- ↪ Široké použití v řadě produktů: umělé hmoty, textil, pěny...
- ↪ Bromované retardéry hoření - BFRs: nejlacinější alternativa - 40 % celkové produkce retardérů

Polybromované difenylethery (PBDEs)



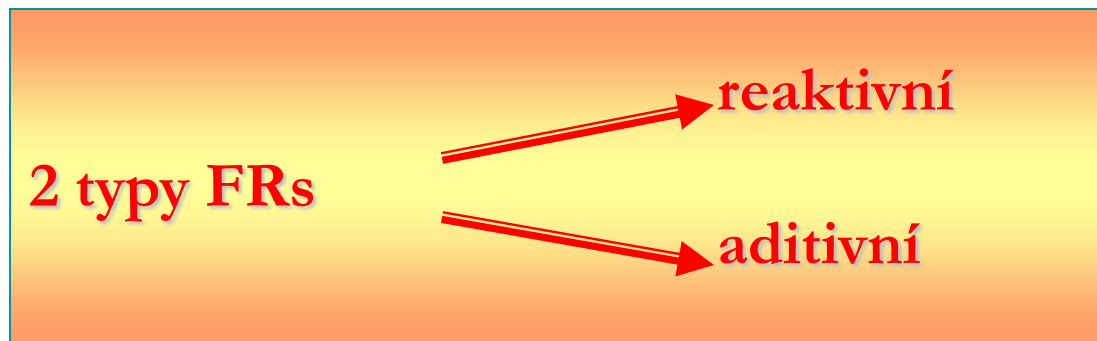
PBDE were produced by the bromination of diphenyl oxide, the degree to which it was brominated resulted in products containing mixtures of brominated diphenyl ethers with the three principle commercial mixtures being PentaBDE, OctaBDE and DecaBDE.

Mechanismus zhášení hoření



Teplo (nárůst teploty) → rozklad FRs (dříve než rozklad matrice polymeru) → vstup produktů zabraňujících / likvidujících požár

Ideální situace: retardant se rozkládá při teplotě přibližně o 50 °C nižší než polymer – bromované reterdéry hoření (BFRs) v kombinaci s mnoha polymery splňují tento požadavek



Jak působí polybromované zhašeče hoření ?

- They are thermally labile
- Break down with heat – give off HBr (g)
- HBr ‘quenches’ flame
- Increases ‘flash-over’ time - More time to escape
- BFRs save lives, but are toxic and persistent!

Non-flame retarded:



Treated with PBDEs:



Perfluorované látky (PFCs)

- ↪ 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

perfluoroalkylové kyseliny (PFOA)

solí perfluoroalkylsulfonových kyselin (PFOS)

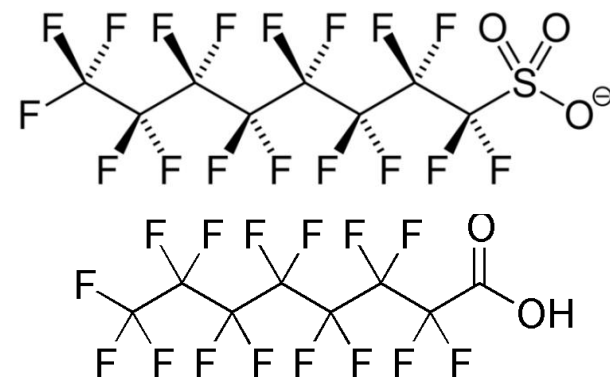
perfluoroalkylsulfonové kyseliny

perfluoroalkylsulfoamidy

perfluoroalkyl alkoholy

alkylované odvozeniny

→ producenti 3M, DuPont, Clariant, Daikan



Charakteristika – fluorované deriváty

- ↪ **FOCs Fluorinated Organic Compounds**
- ↪ **Vlastnosti:** odolnost vůči hydrolýze, fotolýze, mikrobiální degradaci a metabolismu obratlovců
- ↪ **Zástupci:** freony, teflon, haloethan
- ↪ **Známá produkce rostlinami:** rod *Dichapetalum*

Charakteristika – perfluorované deriváty

- ↪ **Látky plně fluorované**
- ↪ **Jedinečné fyzikální, chemické a biologické vlastnosti**
- ↪ **Zástupci:** perfluorované alifatické uhlovodíky
perfluorované karboxyly
perfluorované sulfonáty

Použití PFCs

→ ochrana textilií, kůže a koberců proti znečištění, olejům i vodě (PFOA při výrobě funkčních materiálů - GoreTex)



→ ochrana papíru a papírových obalů proti vodě a olejům (PFOS - 3M - papírové talíře, tašky, obaly - v r. 2001 linka odstavena ⇒ nově používání fluorovaných telomerů - sáčky na hranolky)



J. Bečanová

Research Centre for Toxic Compounds in the Environ

<http://recetox.muni.cz>

Použití PFCs

→ součást hasicích pěnových přístrojů používaných při hašení požárů hořlavých tekutin



→ aditiva do nátěrových hmot ⇒ odpudivost vody a špíny
(3M)



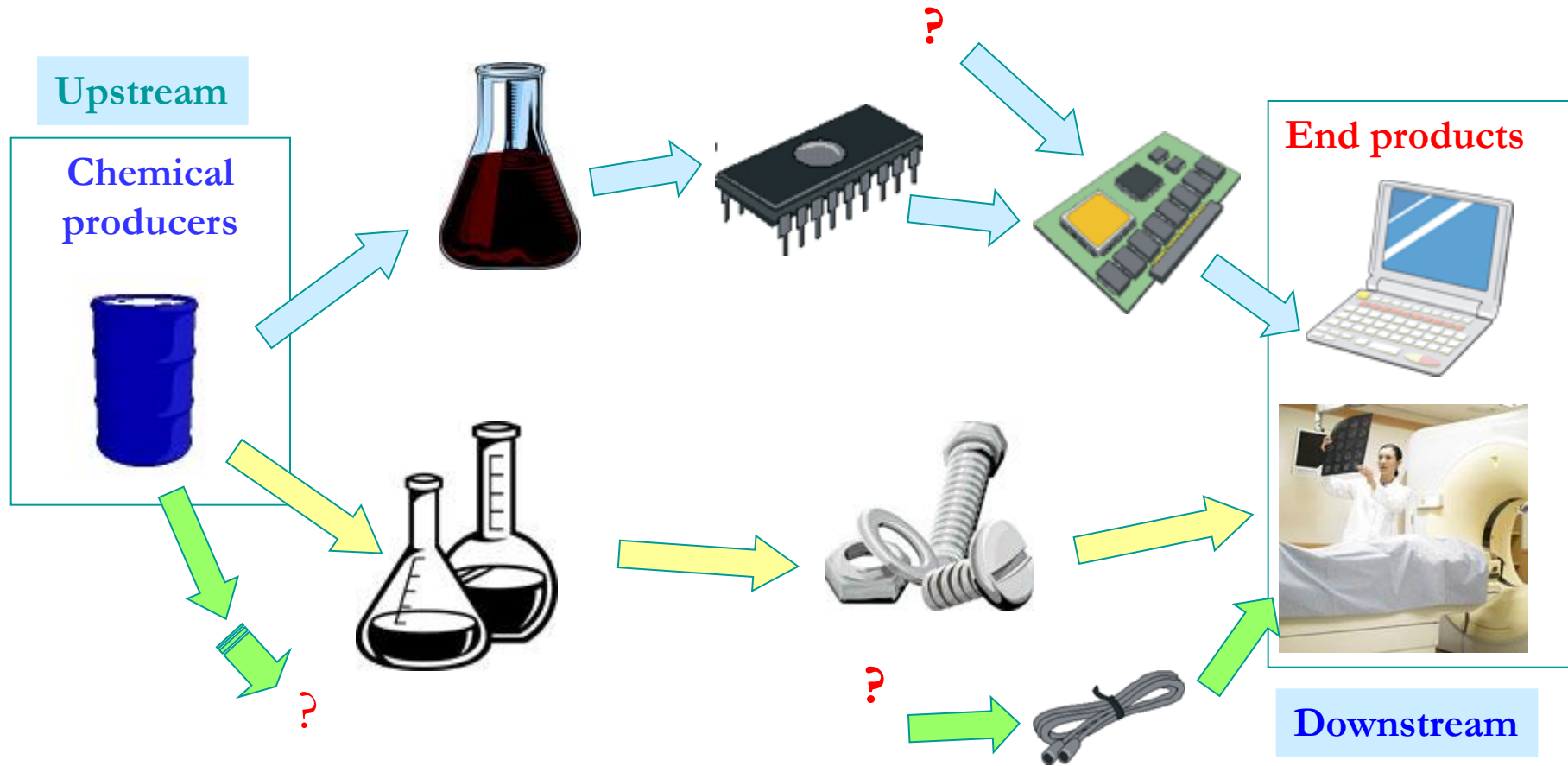
→ ve fotografickém průmyslu pro lepší funkce fotografického media

→ při výrobě polovodičů

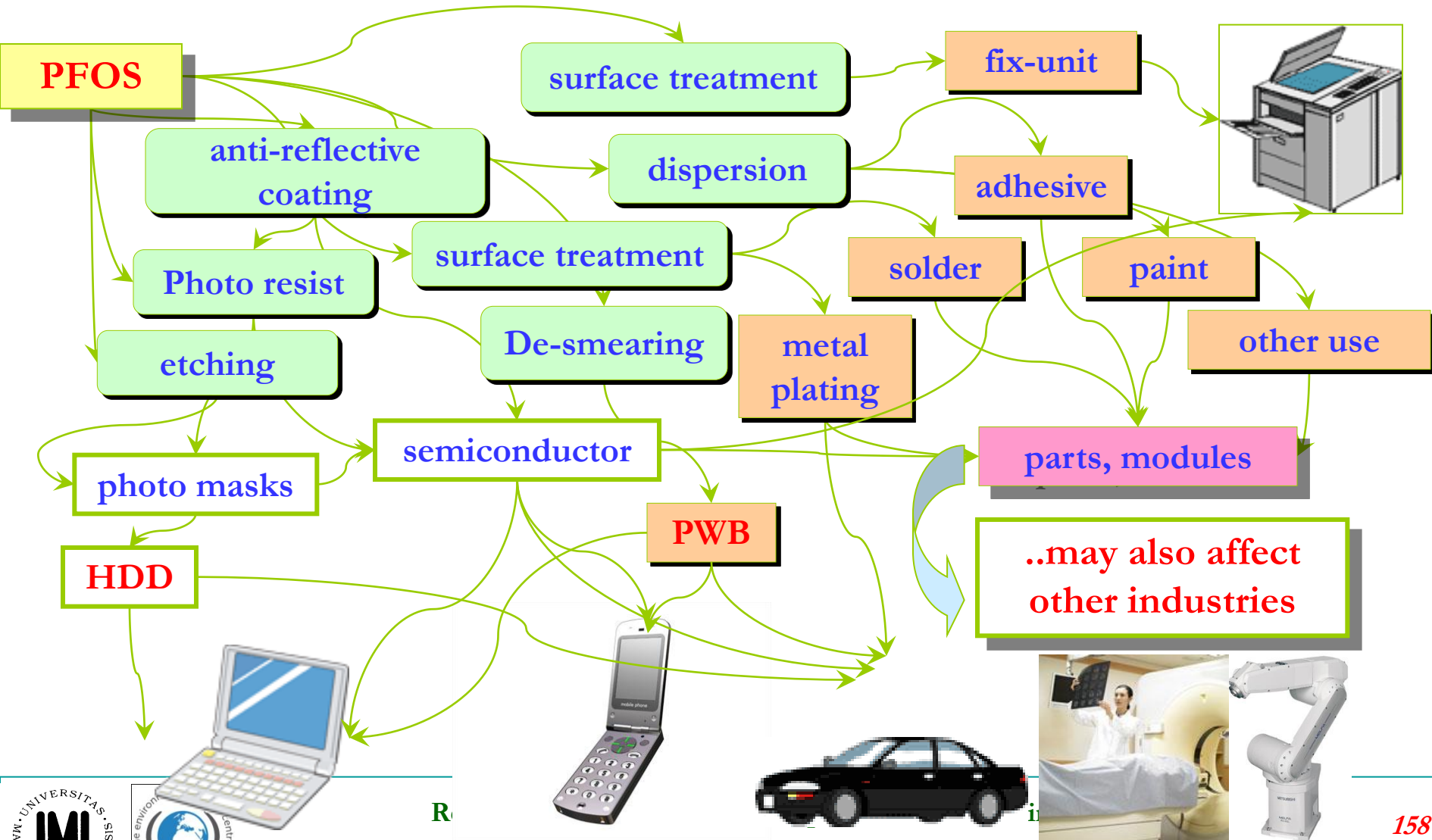
→ jako surfaktanty do hydraulických tekutin

J. Bečanová

Special care needed for industrial chemicals like PFOS because: Used in numerous processes and parts



**Special care needed for industrial chemicals like PFOS because:
Long supply-chain, involve many producers/ users**



Povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky (tenzidy, surfaktanty) mají široký rozsah použití zejména jako součástí detergentů, ale jsou také součástí kosmetických prostředků osobní péče.

V současné době jsou nejrozšířenější a nejpoužívanější **aniontové a neiontové typy**, které například v Evropě představují 90 % používaných typů.

Nejpoužívanější jsou alkybenzen sulfonáty, kterých se v Evropě ročně vyrobí 434 000 t, následují alkylethoxy sulfáty a alkylsulfáty, používané jako součástí šamponů vzhledem ke svým vynikajícím pěnovým vlastnostem s roční produkcí 404 000 t.

Z neiontových tenzidů se nejvíce vyrábí alkoholpolyethoxyláty, které se používají jako emulzifikátory v čisticích domácích i průmyslových prostředcích.

Povrchově aktivní látky

Problém spojený s řadou používaných tenzidů je jejich **degradace během procesů v čistírnách odpadních vod na látky s estrogení aktivitou - například degradace alkylfenol ethoxylátů na alkylfenoly**, jež jsou příkladem **toxičtějších produktů rozkladu než jsou původní, rodičovské látky.**

Povrchové vody – znečištění – tenzidy

Přísady:

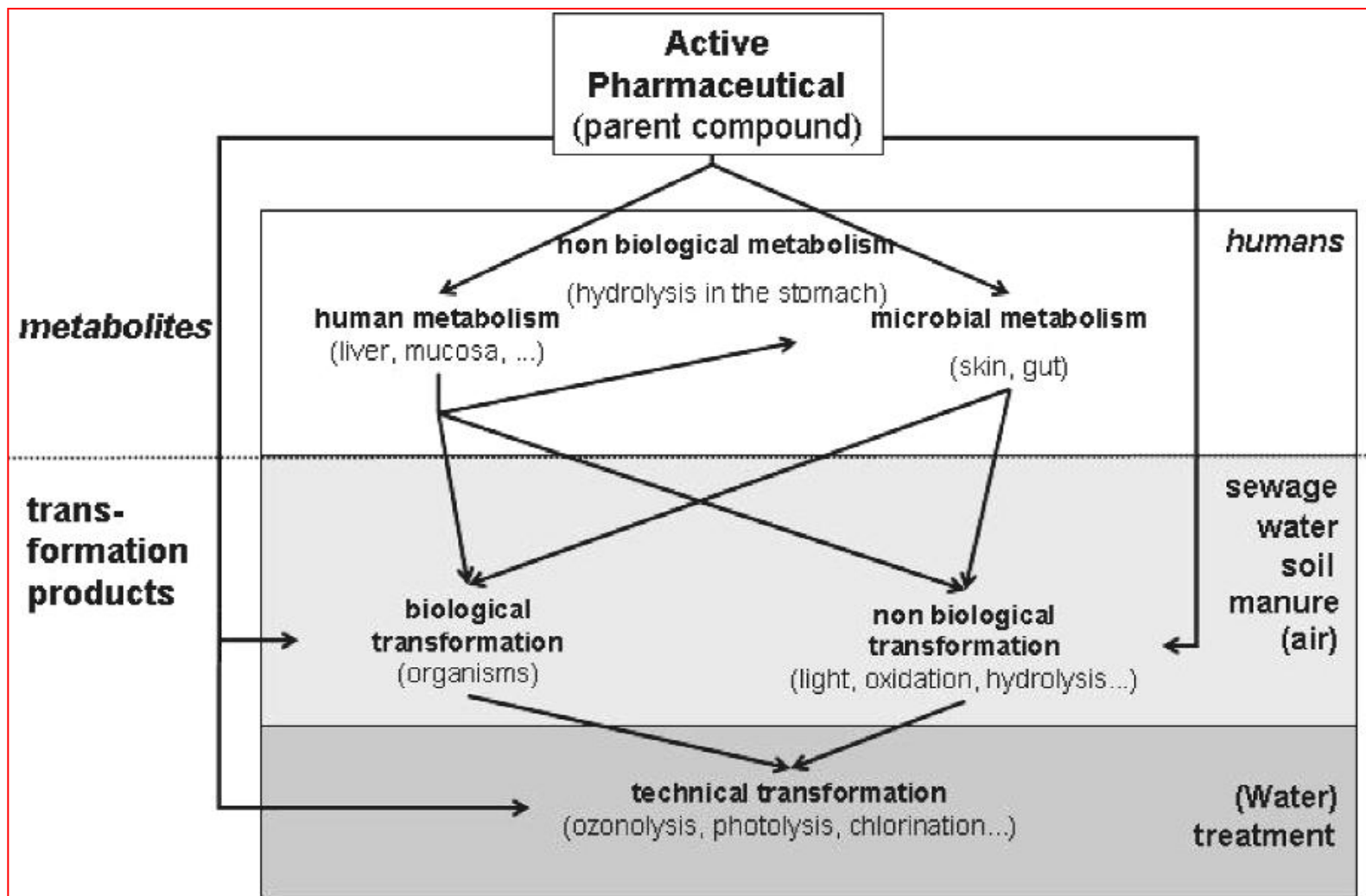
- ↪ aktivační (polyfosforečnany, boritany, křemičitany),
- ↪ plniva (Na_2SO_4),
- ↪ optické zjasňovací prostředky,
- ↪ barviva,
- ↪ parfémy.

Tenzidy - 80 % produkce - aniontové, nejméně kationtové a amfolytické.

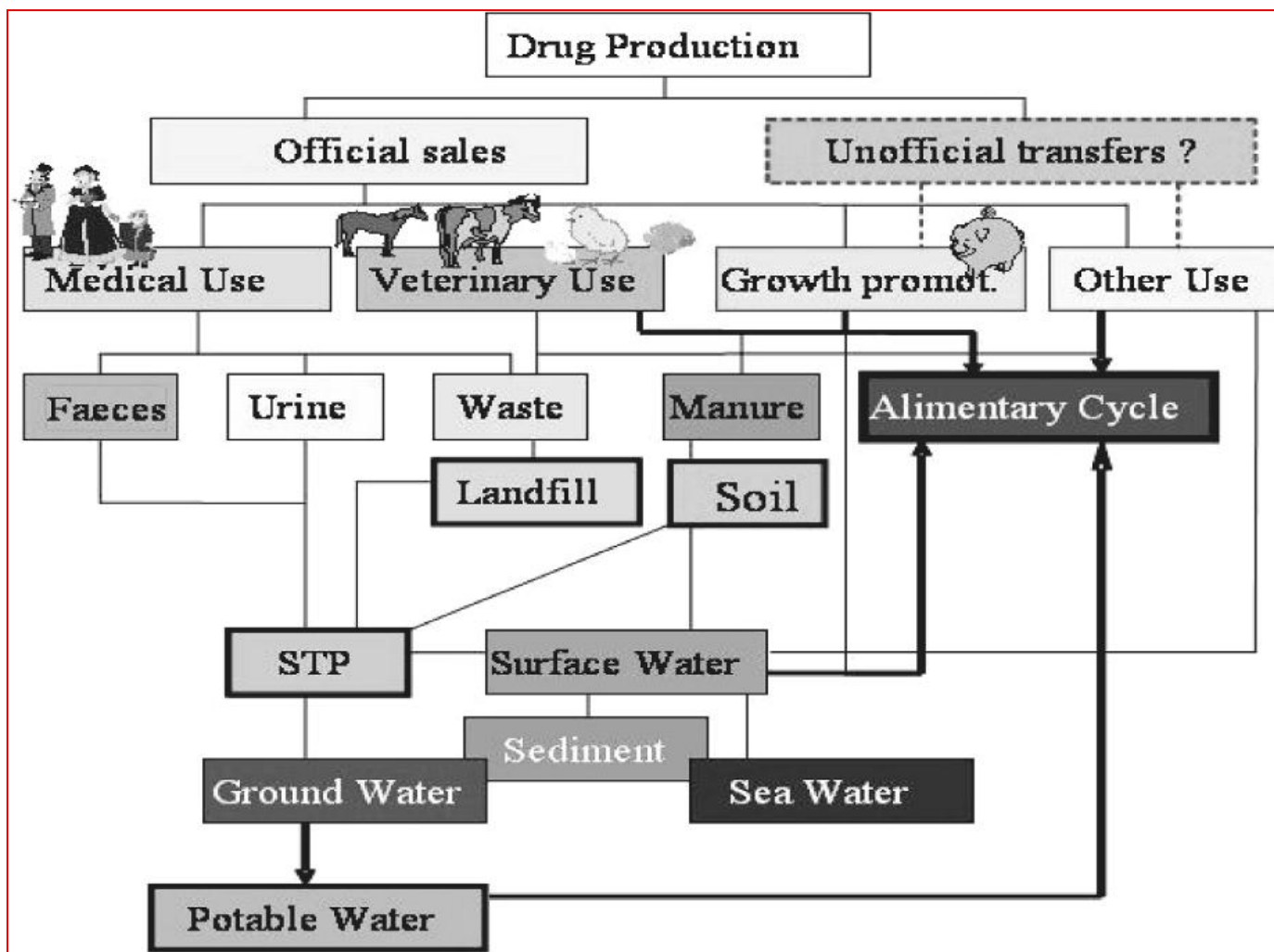
Biologicky obtížně rozložitelné.

Z vodohospodářského hlediska poměrně vhodné -
alkylbenzensulfonany (ABS) - pomalý biologický rozklad a
pravděpodobně bez rozkladu aromatického jádra.

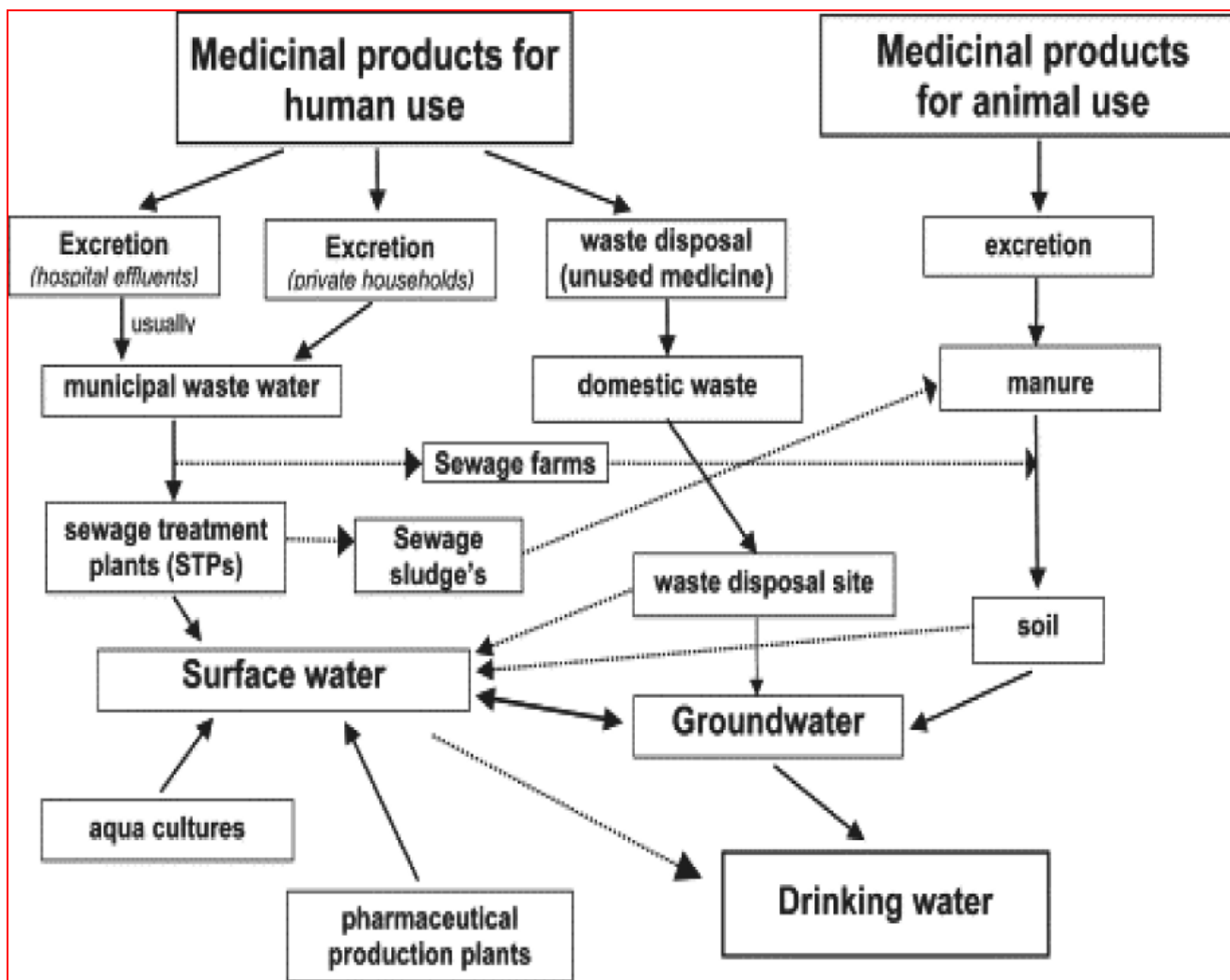
Globální antropogenní cyklus - farmaka



Globální antropogenní cyklus - léky



Globální antropogenní cyklus – humánní a veterinární farmaka



Estery ftalové kyseliny (ftaláty, PAEs)

Vysoká produkce **ftalátů** – důsledek - jejich rozšíření do všech složek životního prostředí vzhledem k jejich výborné využitelnosti pro změkčování plastů, zejména polvinylchloridu (PVC) a polyvinylidenchloridových kopolymerů.

Aby bylo docíleno žádoucího účinku, může **celkový přírůstek ftalátů** k polymerní matici činit až 60 % hmotnostních.

V plastech **nejsou ftaláty chemicky vázány**, což znamená, že může docházet k jejich poměrně snadnému uvolňování (vyluhování, vypařování) do materiálu, se kterým je plast v kontaktu.

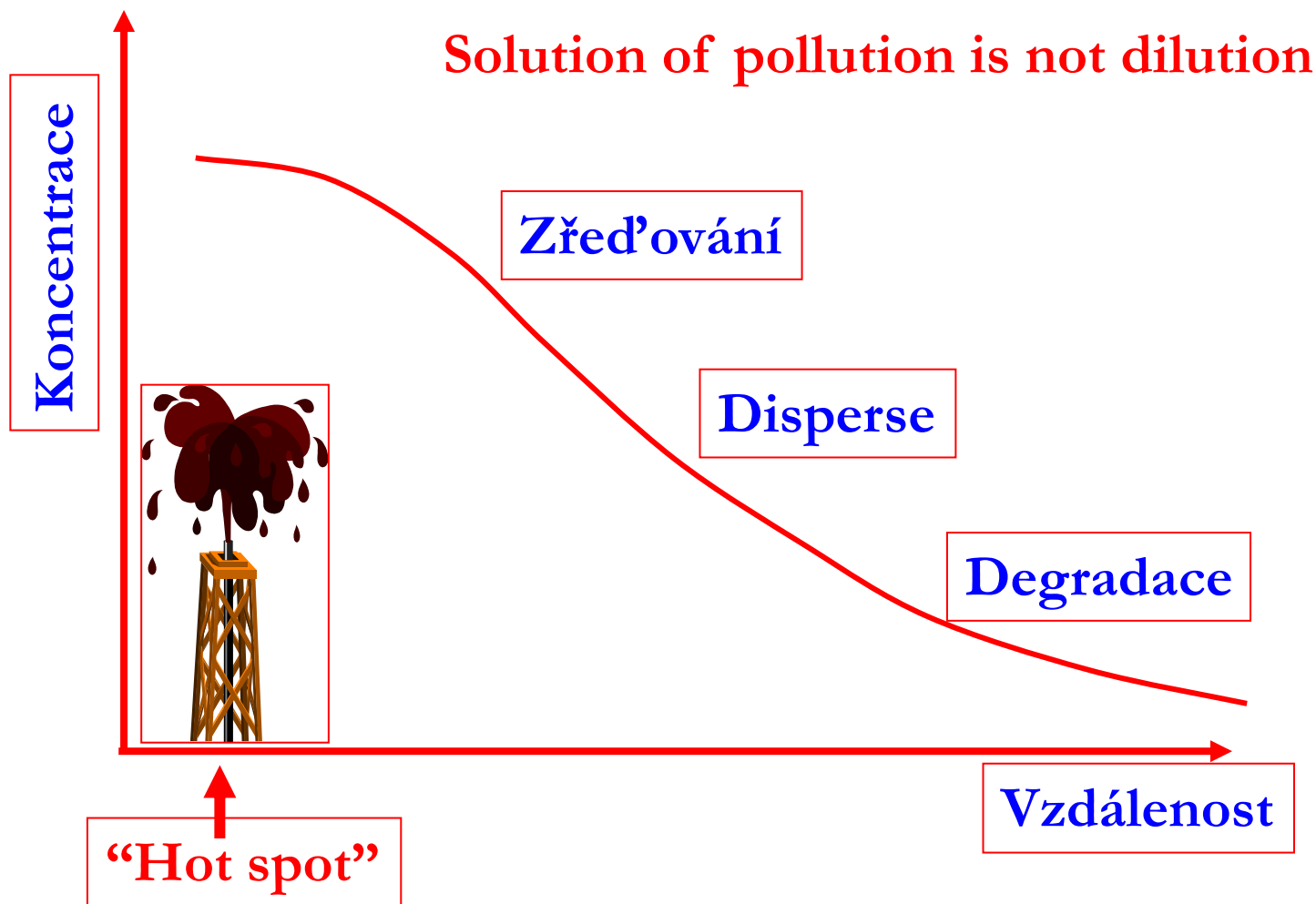
Estery ftalové kyseliny (ftaláty, PAEs)

Nejčastěji používaný ester, bis(2-ethylhexyl)ftalát (BEHP) - prakticky všudypřítomným environmentálním kontaminantem v důsledku jeho masivního používání a jeho perzistentního charakteru.

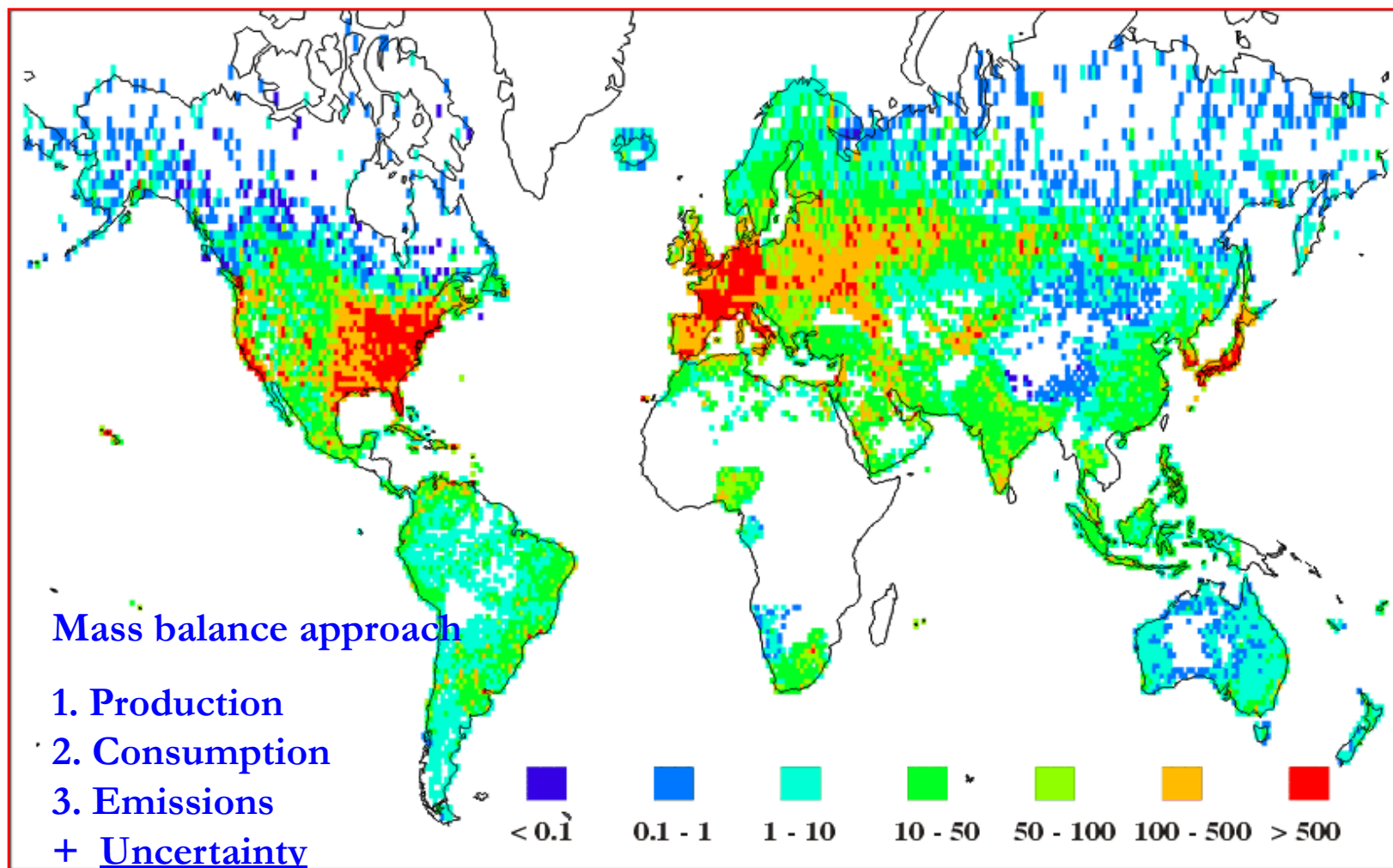
Plasty změkčované ftaláty - výroba podlahových krytin, plastových komponent interiérů automobilů, lékařských materiálů, nejrůznějších obalových materiálů (včetně některých potravinářských), plastových fólií a pomůcek (rukavice, pláštěnky, apod.).

Nízemolekulární estery využity také jako stabilizátory vonných složek parfémů či jako příměsi inkoustů či laků.

Typický gradient znečištění



Global emission inventory for selected PCBs



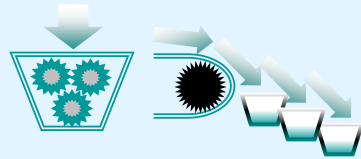
Breivik et al 2002a,b/2007 Sci Total Environ

Hazards associated with the recycling chain

Recycling chain



Disassembly



Size reduction
and separation



Metallurgical
treatment



Final
treatment

Hazards

Removal of hazardous
components

Hg switches: Hg
Batteries: Cd, Pb, Hg
Gas discharge lamps:
Hg
CRTs: Pb, P

Shredding

Formation of dust
particles containing
plastics, metals,
ceramic and silica

Smelting

Emission of metal
fumes, mixed
chlorinated and
brominated dioxins
and furans
(PXDD/Fs)

Incineration and
landfilling

Emission of metal
fumes, PXDD/Fs
Leaching of heavy
metals and BFRs

Risks in the recycling and waste treatment process

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Major emissions of PCBs and BFRs associated with wastes

Procedures used in the recycling of e-waste/other wastes are considered primitive without adequate measures of protecting environmental and human health

Techniques involve melting and open burning of the e-waste to recover precious metals, but inevitably also make PCBs and other semi-volatile organic substances prone to volatilization



Emission factors associated with open burning of PCBs could be on the order of 10-20% in terms of masses lost into the atmosphere

Global movement of e-waste

(PCB wastes \neq e-waste)

Major Exporters

(high labour costs, stringent regulations)

North America

(USA: 50-80% for export)

Europe

Australasia

Importers

China (70%)

India

Pakistan

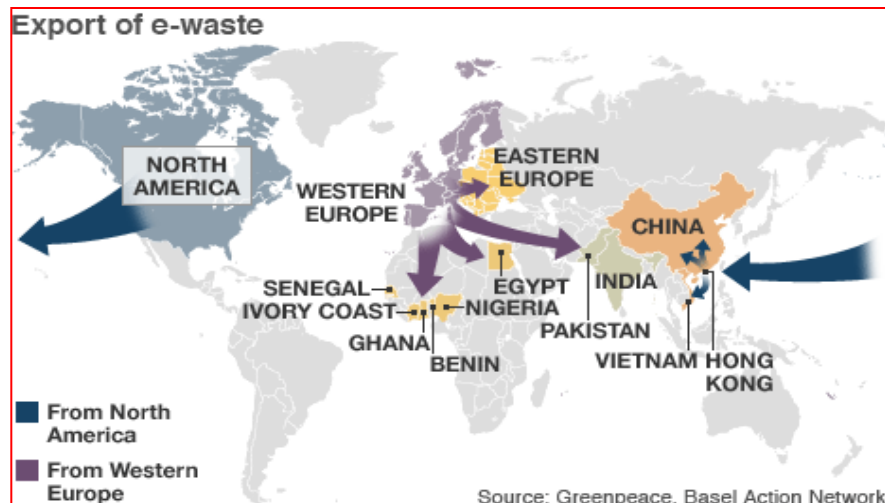
Vietnam

The Philippines

Malaysia

Nigeria

Ghana



Graphics: UNEP / Grid-Arendal

Research Centre for Tox

<http://receptox.muni.cz>

Parameters influencing the quantity of emissions

(1) Factors which characterise the "production" technology or process

(a) Use pattern

(b) Tonnage

(c) Type of technology or process (closed, opened etc.)

(d) Technology processes - composition of

- reaction mixtures
- combusted mixtures and
- use mixtures (application, disposal etc.)

(e) Technology conditions

- recommended parameters (temperature, pressure etc.)
- composition and types of fuels or reaction mixture
- age of technology
- state of technology
- technology discipline

Parameters influencing the quantity of emissions

(2) Factors, which characterise the pollutants:

- (a) Quantity
- (b) Physical-chemical properties
- (c) Environmental-chemical properties
- (d) Composition of chemical mixtures or wastes

(3) Factors, which characterise the environmental conditions:

- (a) Ambient temperature
- (b) Wind
- (c) Sunlight
- (d) Processes of atmospheric deposition

Emission factors

- ↪ An emission factor is a number that relates the quantity of pollutant released and the intensity of an activity.
- ↪ Emission factors are used as statistical tools to estimate emissions.
- ↪ They are defined as average values, relating emission rates to process parameters.
- ↪ For industrial activities, the intensity of the activity is, in general, related to the production of a certain component.
- ↪ For non-industrial sources, a wide range of emission-determining aspects can be defined.

Emission factors

- ↪ **Emission factors** are one method used to estimate the emission of air toxins from sources.

- ↪ **Inputs required** to calculate emissions using emission factors include:
 - 1) **Activity information about sources** (amount of product produced, fuel used, etc.);
 - 2) **Emission factors** to translate activity information into "uncontrolled" emission estimates; and
 - 3) **Control device efficiency information** to provide the basis for estimation of emissions to the atmosphere after passage through a control device.

Emission factors

The algorithm for estimating emissions is given by:

$$E = R \times EF \times (1 - C/100)$$

where:

E = emission estimate for source

R = activity level

EF = emission factor

C = control device efficiency

Thus the accuracy of the emission estimate (E) depends upon the accuracy of R, EF, and C.

Errors introduced by any one of these quantities will affect the final emission estimate.

Emission factors

Several variables affect the value of the emission factor.

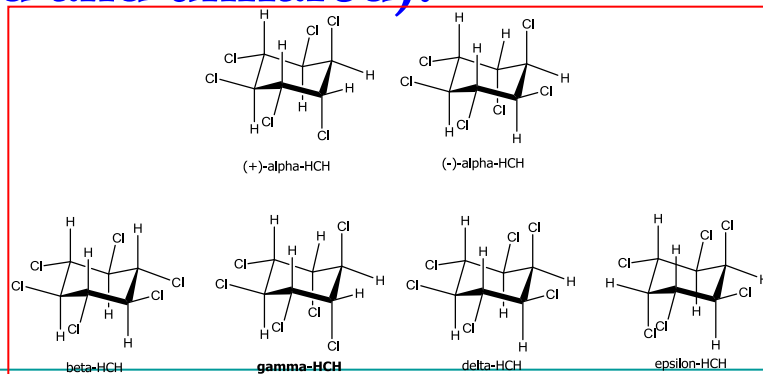
These include:

- (1) Time, because the state of the art of technology changes, e.g., the change of emission factors for vehicles;
- (2) Location, because of the variation of technical parameters from one plant to the next, or one country to another, e.g., fuel used, technology used, plant age, etc., and
- (3) Knowledge, because on going results can be used to improve measurements techniques.

Pesticide inventory (OCPs)

HEXACHLOROCYCLOHEXANE (ISOMERS, TECHNICAL MIXTURES):

- (a) production;
- (b) use as a pesticide;
- (c) environmental contamination;
- (d) disposal of wastes and materials containing HCH;
- (e) use in livestock treatment;
- (f) use in wood and seed applications; and
- (g) volatilisation from landfills (flared and unflared).



Pesticide inventory (OCPs)

Exchange of pollutants in gaseous phase between air and soil is diffusive process.

Direction and magnitude of diffusion gradient is influenced by the concentrations in the air and soil and partition coefficient soil/air K_{sa} .

This coefficient is critical parameter for this process and can be calculated from partition coefficients K_{sw} (soil/water) and K_{aw} (air/water):

$$K_{sa} = K_{sw} / K_{aw}$$

Pesticide inventory (OCPs)

Calculation of K_{sw} is based on the Karickhoff work:

$$K_{sw} = f_{oc} * K_{oc} = 0,411 * f_{oc} * \rho * K_{ow}$$

Where:

f_{oc} – organic carbon fraction,

K_{oc} – partion coefficient organic carbon/water,

K_{ow} – partion coefficient n-octanol/water,

ρ – soil density

What are POPs by-products

PCDDs/Fs, HCB, PCBs (and other POPs) are unintentionally formed and released from thermal processes involving organic matter and chlorine as a result of incomplete combustion or chemical reactions



Sources



Stockholm Convention provisions



Release reduction possibilities

- ◆ Alternative processes
- ◆ Primary preventive measures (BAT/BEP)
- ◆ Secondary measures to control and reduce releases (BACT)

Release sources

- ↪ Industrial source categories having a potential for comparatively high formation and release of POPs to the environment: [Annex C, Part II]
- ↪ Industrial source categories have the potential for formation and release of POPs to the environment: [Annex C, Part III]

Source categories

The following industrial source categories have the potential for comparatively high formation and release of POPs to the environment: [Annex C, Part II]

- ↪ waste incinerators
 - municipal, hazardous or medical wastes
 - sewage sludge
- ↪ cement kilns firing hazardous wastes
- ↪ pulp production involving elemental chlorine
- ↪ thermal processes used in metallurgical industry
 - secondary production of aluminum, copper or zinc
 - sinter plants in iron and steel industry

Source categories

The following industrial source categories have the **potential for formation and release of POPs** to the environment: [Annex C, Part III]

- ↪ open burning of wastes (including landfill sites)
- ↪ thermal processes in the metallurgical industry not specified in Part II
- ↪ residential combustion sources
- ↪ fossil-fuel fired utility and industrial boilers
- ↪ firing installations for wood and other biomass fuels
- ↪ motor vehicles, especially those burning leaded gasoline

Source categories

The following industrial source categories have the potential for formation and release of POPs to the environment (continued): [Annex C, Part III]

- ↪ chemical production processes releasing unintentionally produced POPs (e.g. production of chlorophenols and chloranil)
- ↪ textile and leather dyeing and finishing
- ↪ shredder plants for the treatment of end-of life vehicles
- ↪ destruction of animal carcasses
- ↪ smoldering of copper cables
- ↪ waste oil refineries
- ↪ crematoria

Unintentionally Produced POPs

Convention Goal = “continuing minimization and, where feasible, ultimate elimination of the total releases of chemicals in Annex C derived from anthropogenic sources”

Annex C, Part I

Chemical
Dioxins and furans (PCDD/PCDF)
Hexachlorobenzene (HCB)
Polychlorinated biphenyls (PCB)

Reducing releases: “...promote available, feasible, practical measures...” (1)

- ↪ Low-waste technologies
- ↪ Less hazardous raw materials
- ↪ Recovery and recycling of wastes
- ↪ Good housekeeping
- ↪ Improved waste management
- ↪ Improved product quality
- ↪ Avoiding Cl bleaching

Reducing releases: “...promote available, feasible, practical measures...” (’2)

- ↪ Improved flue-gas cleaning
- ↪ Treatment of residuals and wastes
- ↪ Process changes – e.g. closed systems
- ↪ Process modification – e.g. to improve combustion

All these approaches are set out as valid in the Convention.

Waste related provisions

Waste related provisions of the Stockholm Convention are found in Article 6 of this Convention: “Measures to reduce or eliminate releases from stockpiles and wastes” which is the central article pertaining to wastes. The article describes and applies to three categories of POPs wastes:

- ↪ POPs wastes per se or POPs-containing mixtures/formulations. Examples include POPs that were intentionally manufactured, such as PCBs or a POPs pesticide, but which are now prohibited, deregistered, or, if covered by a use exemption in the Stockholm Convention, have expired or been taken out of use;
- ↪ Waste products and articles consisting of, containing or contaminated with a chemical listed in Annex A, B or C; and
- ↪ Stockpiles consisting of or containing chemicals listed in Annex A or Annex once they are deemed to be waste.

Waste handling and disposal

The provisions for waste handling and disposal stipulates that each Party shall:
Take appropriate measures such that wastes, including products and articles upon becoming wastes, are:

- ↻ Handled, collected, transported and stored in an environmentally sound manner;
- ↻ Disposed of in such a way that the persistent organic pollutant content is destroyed or irreversibly transformed so that they do not exhibit the characteristics of persistent organic pollutants or otherwise disposed of in an environmentally sound manner when destruction or irreversible transformation does not represent the environmentally preferable option or the persistent organic pollutant content is low, taking into account international rules, standards, and guidelines, including those that may be developed pursuant to paragraph 2, and relevant global and regional regimes governing the management of hazardous wastes;
- ↻ Not permitted to be subjected to disposal operations that may lead to recovery, recycling, reclamation, direct reuse or alternative uses of persistent organic pollutants.
- ↻ Not transported across international boundaries without taking into account relevant international rules, standards and guidelines;

Transboundary movement of HWs

The Conference of the Parties of Stockholm Convention shall cooperate closely with the appropriate bodies of the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal to, inter alia:

- ↪ Establish levels of destruction and irreversible transformation necessary to ensure that the characteristics of persistent organic pollutants are not exhibited;
- ↪ Determine methods that constitute environmentally sound disposal for stockpiles and for other POPs wastes;
- ↪ Work to establish, as appropriate, the concentration levels of the chemicals listed in Annexes A, B and C in order to define the low persistent organic pollutant content.

Obsolete stocks



20 000 tonnes of lindane residues - Soils contamination: 1 – 3 g HCH.kg⁻¹

POPs Stockpiles

