

Transport chemických látek v ŽP

Životní prostředí

- prostorově uspořádaný dynamický systém tvořený abiotickými a biotickými složkami.

Složky životního prostředí

- chemicky a fyzikálně homogenní prostředí oddělené fázovým rozhraním od okolí.

- **Intramediální transport** = transport od zdroje znečištění v rámci jedné složky (vzduchem, vodou)

- **Intermediální transport = distribuce**

transport z jedné složky ŽP do druhé (z vody do sedimentu)

V každém stádiu transportu se koncentrace sloučenin mění a to buď

-přesunem mezi fázemi, ředěním, zakoncentrováním, degradací, rozptýlením.

Distribuce látek v ŽP

- řízena jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi

Molekulární hmotnost M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Tlak nasycené páry p_S (Pa)

Rozpustnost ve vodě C_S ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)

Henryho konstanta H ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

Biokoncentrační faktor BCF

Distribuční koeficienty - KOW, KOC ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Rychlost degradace

Nejriskantnější jsou látky

nízkou reaktivitou - **dlouhý poločas rozpadu**

vysokým tlakem nasycené páry = **distribuce do atmosféry a snadný transport**

hydrofobní - **tendence akumulovat se v tukových tkáních**

Rozdělovací koeficienty

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

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

BCF (biokoncentrační) BAF (bioakumulační)

Platí pouze pro **nedisociované organické látky!**

Disociace

- ovlivňuje distribuci látky mezi vodnou složkou a ostatními složkami ŽP
- **Disociovaná látka převážně zůstává ve vodě**
 - Fenoly (-OH připojený na aromatický kruh)
 - Karboxylové kyseliny (-COOH, aromatické i alifatické)
 - Aniliny (-NH₂ připojený na aromatický kruh)
- Nedisociované sloučeniny těkají, sorbují se na suspendovaný sediment, bioakumulují se ve vodních organismech

Prioritní organické polutanty

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

EU WFD 32

USA EPA 129

Persistentní organické polutanty

- dlouhodobě setrvávají v prostředí
- napodobují chování hormonů
- výrobu a použití reguluje Stockholmská úmluva a REACH
- mají tendenci vyskytovat se ve všech složkách prostředí
- Posuzujeme podle:

Toxicity

Persistence

Bioakumulace

- **Toxicita**

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

- **Persistence**

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

- **Lipofilita**

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

Organické látky

- Vysoká diverzita s ohledem na strukturu a fyzikálně chemické vlastnosti
- Vyskytují se ve vodě nebo půdě podle polariry vyjádřené hodnotou K_{ow}
- **Přírodní látky**
- **Antropogenní látky**
 - prioritní organické polutanty
 - nové polutanty

Xenobiotika – látky cizorodé živým organismům

Historie znečištění organickými látkami

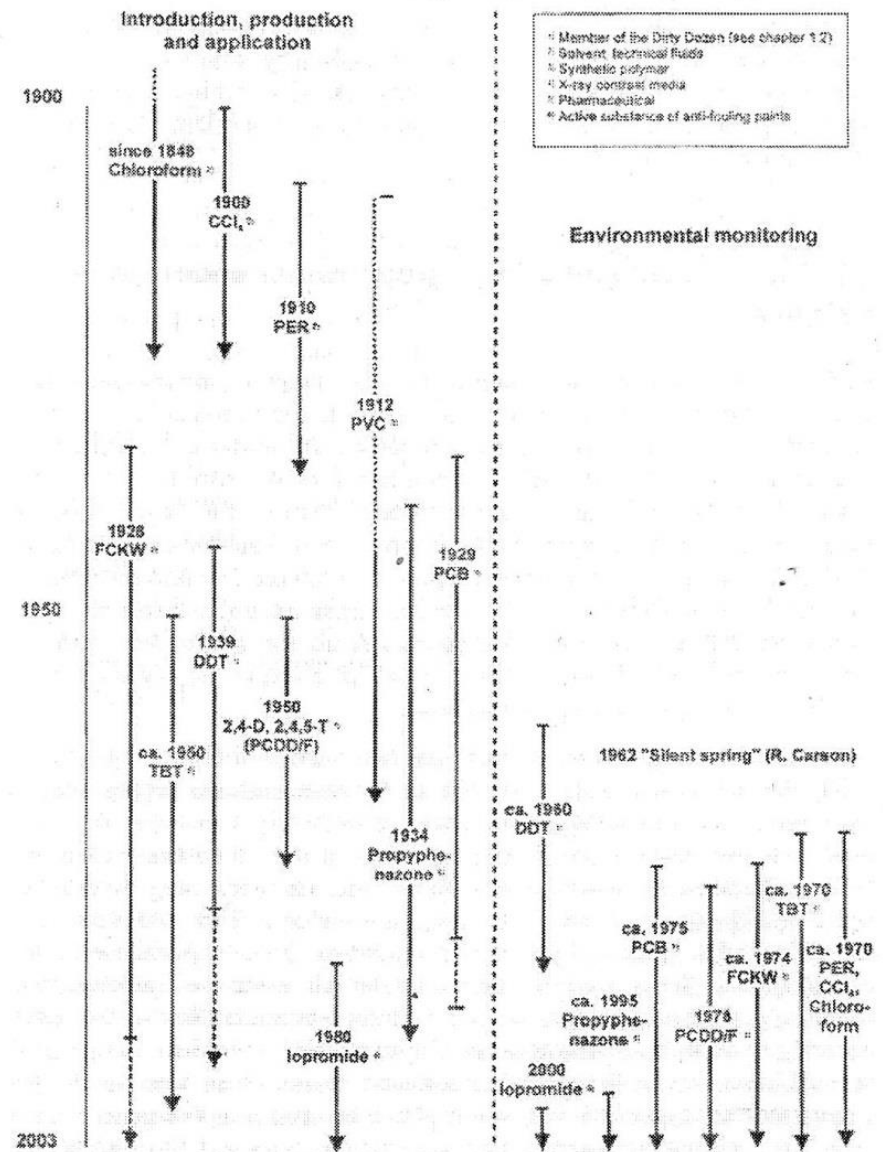
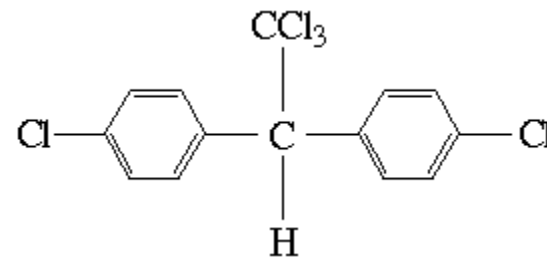


Fig. 1: Time period of application of selected xenobiotics in the technosphere contrasted to the time period of environmental monitoring. Data are adapted from Senthilkumar et al. (1999), Roempp (1995), Ternes and Hirsch (2000) and Scheringer (1999).

Persistentní organické polutanty

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

DDT



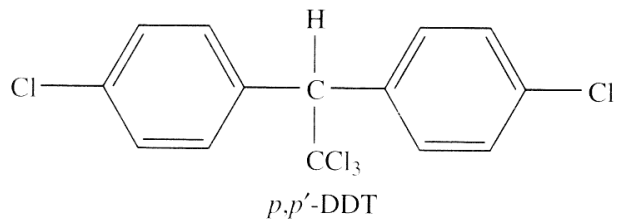
- Dichloro difenyl trichloethane, C₁₄H₉Cl₅
- jeden z nejčastěji používaných pesticidů na světě
- vytvořen v laboratoři v roce 1873,
- insekticidní účinky objevil teprve chemik Paul Hermann Müller v roce 1939
- od druhé světové války používán v masovém měřítku
- vzniká kondenzací trichloracetaldehyd (Chloral) s chlorbenzenem
- v čisté formě bílý krystalický prášek, velmi slabé aromatické vůně

DDT využití a vlastnosti

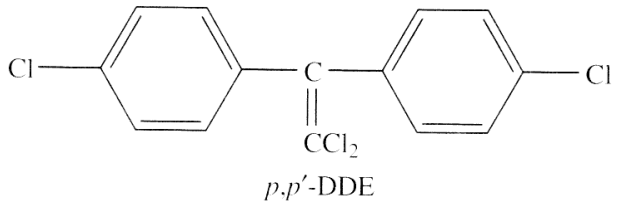
- přípravky a prostředky pro hubení rostlinných a živočišných škůdců
insekticidy (ochrana před malárií), fungicidy, herbicidy,
- velmi stálé, vysoce lipofilní, ve vodě nerozpustné
- málo těkavé sloučeniny schopné se adsorbovat na povrchy tuhých částic
- v prostředí a v organismech se rozkládá velmi pomalu

Degradace

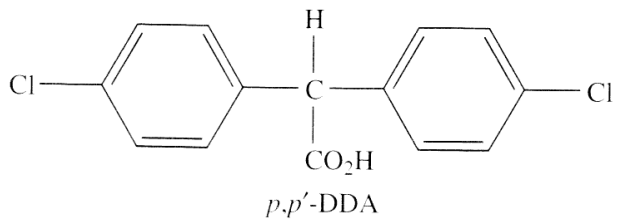
Metabolismus *p,p'*- DDT



Fast
↓

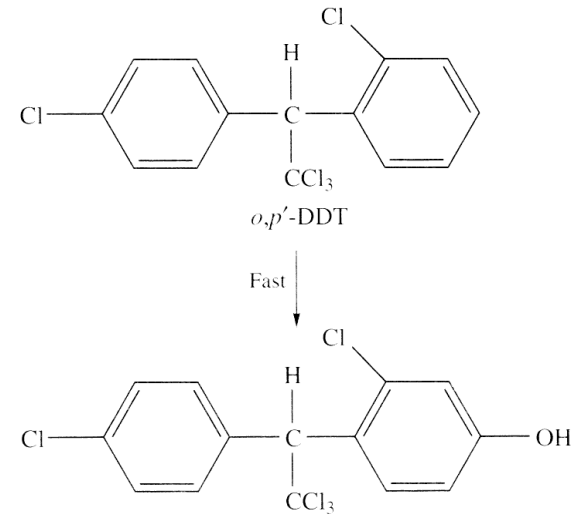


Slow
↓

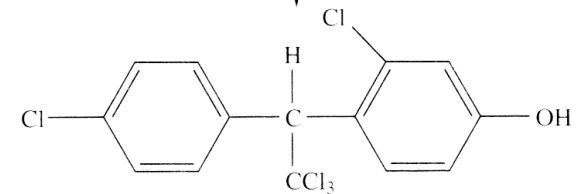


Water solubility is increased
by the presence of the -CO₂H group

Metabolismus *o,p'*-DDT



Fast
↓



Water solubility is increased
by the presence of the -OH group

Dioxiny a dioxinu příbuzné sloučeniny

- polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD)
- polychlorované dibenzofurany (PCDF)
- blízké chováním a chemickým složením.
- 75 polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů
- 135 dibenzofuranů s rozdílnou toxicitou pro živé organismy.
- nízká rozpustnost ve vodě, vysoká rozpustnost v organických rozpouštědlech, schopnost bio-akumulace ukládáním v tukové složce organismů a chemická stálost v prostředí.
- člověk je vstřebává zejména v potravinách

Jak dioxiny vznikají:

- nejsou vyráběny, jedná se o vedlejší produkt

A) Chemické výroby:

- pesticidů
- PCB
- chloru za použití grafitových elektrod
- chlorovaných látek
- bělení celulózy chlorem

B) Spalování:

- spalování odpadů (městský, nemocniční atd.)
- metalurgie (výroba železa a oceli)
- požáry, při nichž hoří organické sloučeniny obsahující chlor
- spalování při teplotě 400-700°C za přítomnosti C, O, Cl vede ke vzniku dioxinů

PCBs

- chlorované deriváty bifenyly.
- počet atomů chloru v molekule PCB je v rozmezí 1 až 10, teoreticky 209 kongenerů.
- olejovité látky, chemicky a fyzikálně stabilní i za vysokých teplot, nehořlavé, nemísitelné s vodou s vysokým elektrickým odporem.
- bezbarvé krystalické látky bez zápachu,
- hustota je vyšší než voda, rozpustné v organických rozpouštědlech.
- Poločas života PCB v živé tkáni roste s rostoucí chlorinací
- <1 - 71 let, ale obvykle 2-6 let.

Použití

- teplotnosné kapaliny v transformátorech a kondenzátorech,
- jako změkčovadla plastů,
- přísady mazacích a hydraulických olejů,
- rozpouštědla barev,
- v bezuhlíkových kopírovacích papírech
- v průmyslovém měřítku jako nehořlavá kapalná media,
- látky zabraňující hoření.

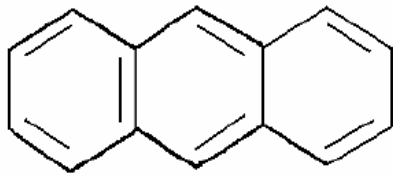
v ČR se vyráběl od roku 1959, po roce 1972 výroba narůstala a dosáhla vrcholu kolem roku 1980, ukončena v roce 1984.

Likvidace spalováním.

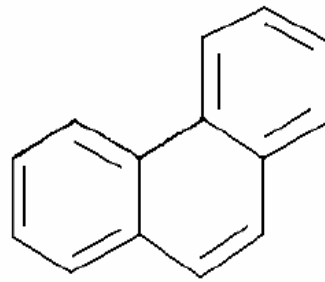
PAU

- *polykondenzované aromatické uhlovodíky,*
- *polyaromatic hydrocarbons, nebo polyarenes*

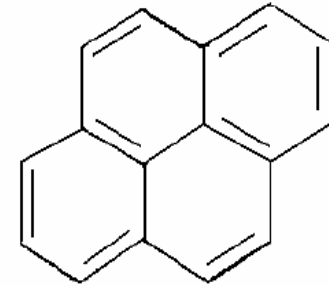
- stabilní, mají schopnost dlouhodobě přetrvávat v životním prostředí
- až na výjimky (naftalen, antracen) se cíleně nevyrábějí
- tvořené dvěma nebo více kondenzovanými aromatickými jádry v lineárním, angulárním nebo klastrovém uspořádání.



lineární
(antracen)



angulární
(fenantren)



klastrové
(pyren)

Fyzikální a chemické vlastnosti

- za normálních podmínek tuhé látky, většinou bezbarvé, bílé nebo žluté, s relativně vysokými body tání i varu,
- závisí na struktuře molekuly, uspořádání a počtu benzenových jader
- nepolární, ve vodě velmi málo rozpustné,
- rozpustné v organických rozpouštědlech, jak alifatických nepolárních (pentan, hexan) či polárnějších (metanol, dichlormetan), tak aromatických (benzen, toluen).
- Mají schopnost tvořit deriváty. Mezi nejrozšířenější patří halogen-, amino-, sulfo-, nitro-, hydroxy deriváty. Často se vyskytují i skupiny karboxylové a karbonylové. U některých z nich jsou pak prokázány silnější karcinogenní účinky než u samotných PAU.

Nízkomolekulární PAU (128 - 178 g/mol) – naftalen, acenaften, acenaftylen, anthracen, fenantren, fluoren

Středněmolekulární PAU (202 g/mol) –fluoranthen, pyren

Vysokomolekulární PAU (228 - 278 g/mol) – benzo(a)anthracen, benzo(b)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylen, chrysen, dibenzo(a,h)anthracen

Zdroje PAU

PŘÍRODNÍ

(a) Vysokoteplotní pyrolýza přírodních produktů

Požáry

- Největší objemy PAU z přírodních zdrojů
- Sorpce na PM, vstup do terestrických a akvatických prostředí jako atmosférický spad
- V atmosféře fotolytické a chemické transformace, ale většina reakcí je velmi pomalá
- dálkový transport

(b) OSTATNÍ

- Mikrobiální syntéza
- Vulkanická činnost

PAU ve vodách

- rozpustnost obecně závisí na teplotě a přítomnosti dalších rozpuštěných látek (např. huminové kyseliny mohou rozpustnost PAU zvýšit až 10x).
- ztráta PAU z vodného prostředí:
 - vypařováním z vody,
 - zakoncentrováním ve vodní biotě
 - kumulací v sedimentu
- podléhá řadě degradačním procesům - fotooxidace, chemická oxidace, biologická transformace bakteriemi a vyššími organismy
- rozpuštěná organická hmota (DOM) vytváří komplexy s PAU = nedostupné pro vodní organismy

16 prioritních EPA PAU

- naftalen
- acenaftylen
- acenaften
- fluoren
- fenantren
- antracen
- fluoranten
- pyren
- benz(a)antracen,
- chrysen
- benzo(b)fluoranten
- benzo(k)fluoranten
- benzo(a)pyren
- dibenzo(a,h)antracen
- indeno(1,2,3-c,d)pyren
- benzo(ghi)perylene

Anorganické znečišťující látky

- ✓ Kovy a metaloidy - dlouhá doba zadržení v půdě, nedegradují
- ✓ Nebezpečné protože nahrazují esenciální kovy v enzimech a dalších biomolekulách a tím inhibují jejich funkce
- ✓ Toxicita se posuzuje ve vztahu k živým organismům a vychází z následujících charakteristik:
 - a) Typ kovu
 - b) Koncentrace
 - c) Forma výskytu (speciace)
 - d) Způsob podání organismu

Mobilizace prvků z ložiska způsobená těžbou je větší než rychlost přírodního cyklu prvků za posledních 60 let:

Ni: 35x, Cr: 17x, Cd: 14x

Těžké kovy

Z přírodních zdrojů:

- a) v ryzím stavu (Pb, Ru, Rh, Os, Ir, Pt, Au, Ag)
- b) rozptýlené jako nerozpustné nebo smíšené oxidy (Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Hf, Ta, W)
- c) asociované se sírou jako sulfidy (Mo, Zn, Fe, As aj.)
galenit, cinabarit, pyrit, chalkopyrit, sfalerit)

Z antropogenních zdrojů:

- a) Hornictví, haldy
- b) Průmysl
- c) Atmosferická depozice
- d) Zemědělství
- e) Uložiště odpadů, popílků

Speciace toxických kovů

- forma výskytu prvku v prostředí
- distribuce a biopřístupnost nezávisí na celkové koncentraci, ale na chemických a fyzikálních asociacích přírodních systémů.
- Sledují se aby se dal posuzovat vstup do potravinového řetězce a účinky na organismy.

Umožňuje posoudit:

- 1) Biodostupnost
- 2) Migraci, mobilitu a reaktivitu v sedimentu

