

# CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

## Vybrané typy environmentálních polutantů

(04/01)

Persistentní organické polutanty (POPs)

Persistentní, bioakumulativní a toxické látky (PBTs)

Persistentní toxické látky PTS

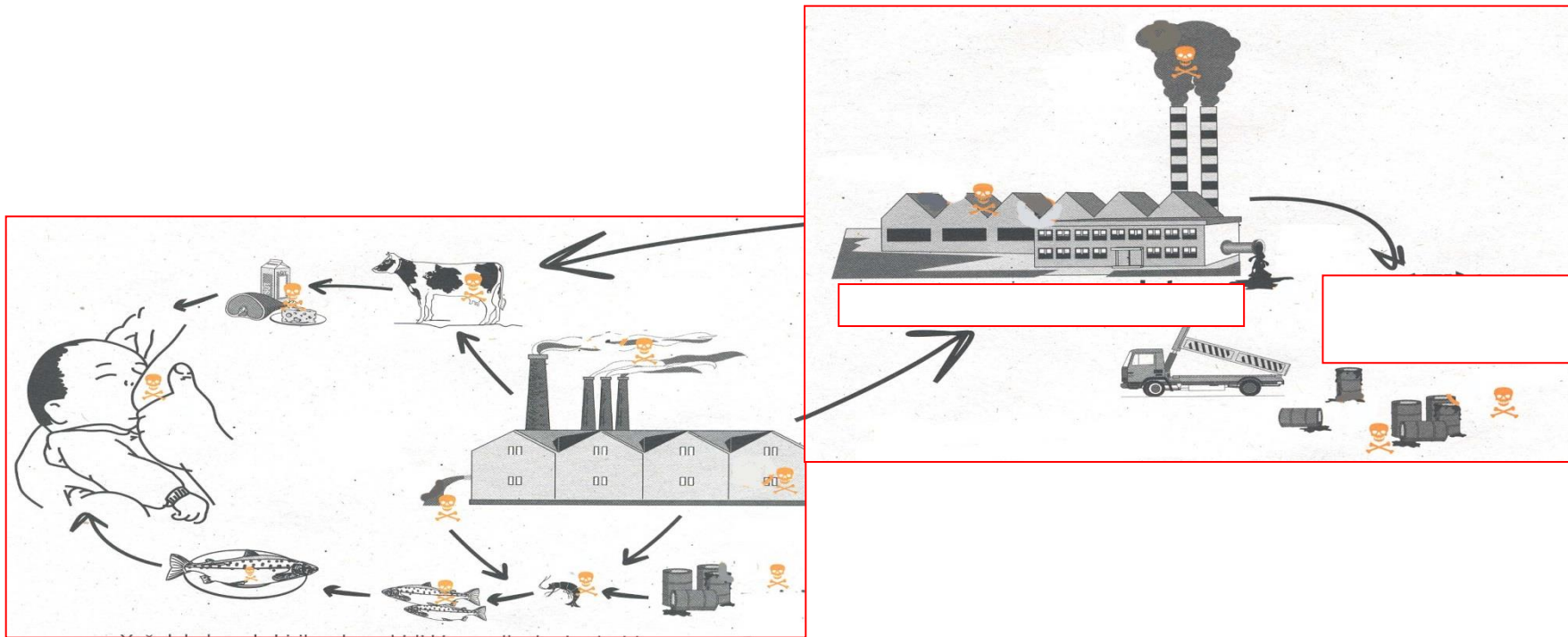
Definice, osud, modelování osudu a distribuce

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

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

# Koloběh chemických látek v prostředí



# Organické sloučeniny v prostředí

Přírodní

Antropogenní

Degradabilní

Persistentní

Těkavé

Netěkavé

# PBTs - základní charakteristika

- ↪ **P** - degradace v prostředí je pomalá nebo prakticky zanedbatelná - **persistence**;
- ↪ mohou se vyskytovat v plynné fázi nebo v kondenzovaných stavech (sorbované nebo rozpuštěné) za environmentálních podmínek - **semi-volatilita**;
- ↪ **B** - mají tendenci ke kumulaci v tukových tkáních různých organismů - **bioakumulace**;
- ↪ **T** - mají potenciálně škodlivé účinky na volně žijící organismy a lidskou populaci ve stopových množstvích - **toxicita**.

Legislativa, mezinárodní konvence - POPs - persistentní organické polutanty

# PBTs - základní charakteristika

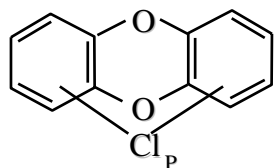
**PBTs (POPs) jsou:**

- ↪ **Multifázové látky**
- ↪ **Vyznačují se dlouhou dobou života**
- ↪ **Jsou „nepolapitelné“**
- ↪ **Organismy na vyšších trofických úrovních jsou nejzranitelnější vůči působení těchto látek**

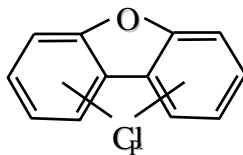
# Typy POPs v prostředí

- ↪ POPs jsou přítomny v prostředí a biotě jako komplexní směsi – v mnoha případech neznámého složení
- ↪ Třídy POPs – různé strukturální typy – společné/různé typy toxických účinků
- ↪ Toxické interakce - aditivní/ne-aditivní, synergismus/antagonismus
- ↪ Různé typy mechanismů účinků
- ↪ Přírodní/dietární chemické látky

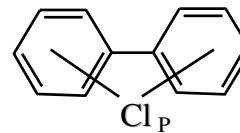
# Persistentní, s tendencí k bioakumulaci, toxické



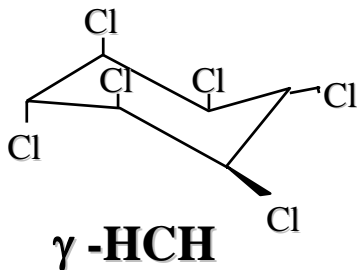
**PCDDs**  
(P = 4 to 8)



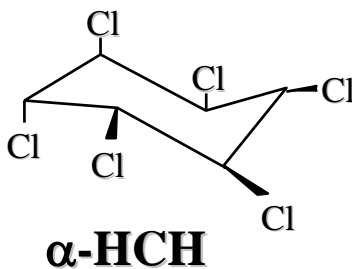
**PCDFs**  
(P = 4 to 8)



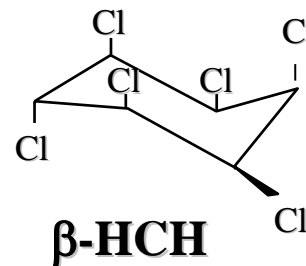
**PCBs**  
(P = 0 to 10)



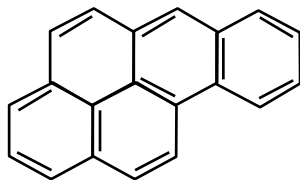
**$\gamma$ -HCH**



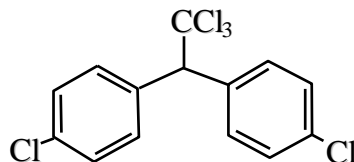
**$\alpha$ -HCH**



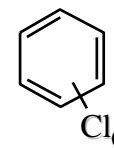
**$\beta$ -HCH**



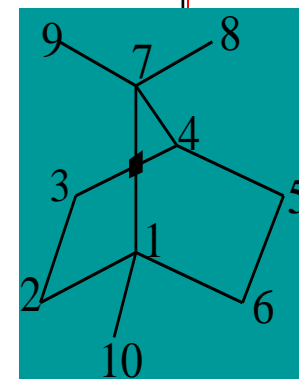
**benzo[a]pyrene**



**DDT**  
and metabolites

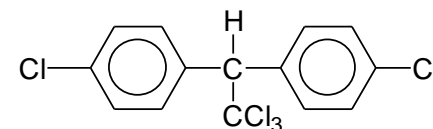


**HCB**



# Persistent Toxic Substances

- ↪ Persistent
- ↪ Bio-accumulative
- ↪ Toxic
- ↪ Transboundary movement
- ↪ POPs a subgroup





# Persistent Toxic Substances

## Persistent

- ↪ Resists degradation in the environment
- ↪ Other chemicals, even though degrading faster in the environment, are persistent due to continuous release

# Properties of persistent organic pollutants (POPs)

## Persistence:

Half time in water > 2 months

Half time in soil > 6 months

Half time in sediments > 6 months

Air - half time > 2 days

## Bioaccumulation:

Biological concentration factor for water biotop > 5000

Log Kow > 5

# Effects of POPs

## Bio-accumulative



- ↪ Concentrates in fatty tissue (lipophilic)
- ↪ Bio-accumulation factor in animals dependent on the  $\text{Log } K_{ow}$  – a measure of the affinity of chemicals to lipids
- ↪ Chemicals to be included –  $\text{Log } K_{ow} > 3$  but molecular weight  $< 1\,000$  Daltons
- ↪ Chemical accumulates up the food chain

# Effects of POPs

## Toxicity

- ↪ Chemicals show chronic toxicity properties including : developmental, reproductive, carcinogenic, immunotoxic and neurotoxic activities in humans and wildlife
- ↪ ADI values are compared to NOEL/LOEL values to establish risk from exposure
- ↪ Substances with acute toxicity and with continuous release/exposure to be considered



# Chloracne

## The Seveso accident



**Left:**

4 months after

**Right:**

5 years later

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>



# Chloracne

## Viktor Yushchenko (Before and After)



Copyright 2004

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

# Účinky POPs

## Nejběžnější známé účinky:

↪ Ovlivnění AHH receptorů

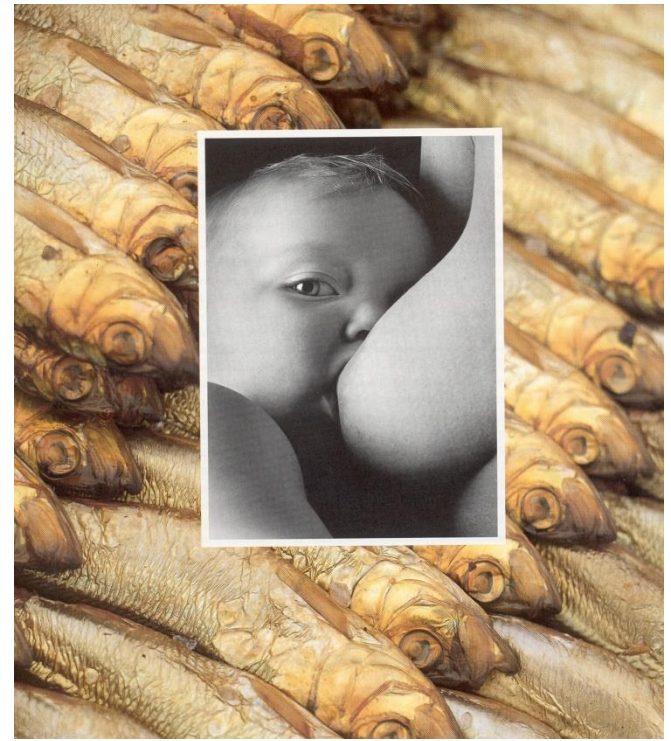
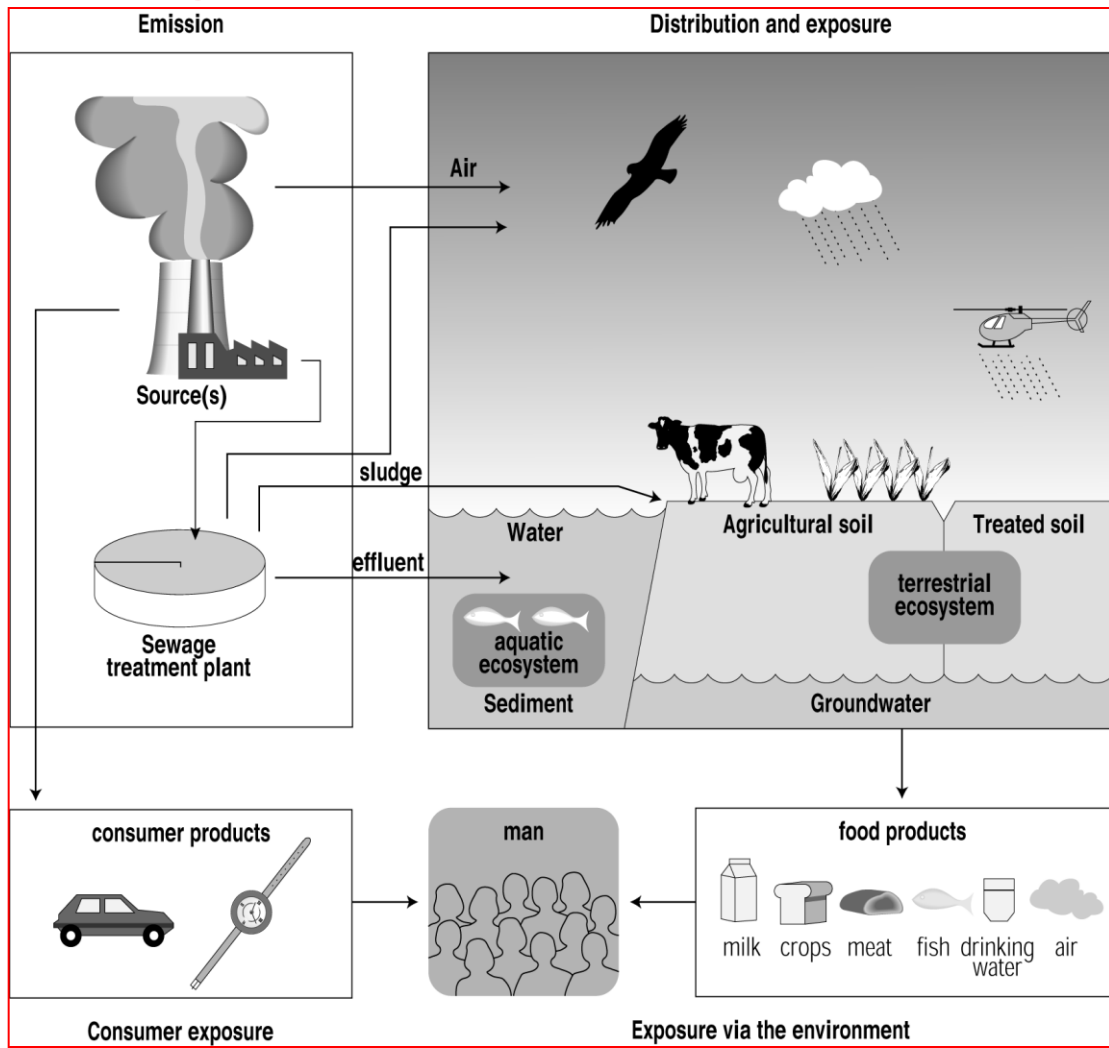
↪ Neurotoxická

↪ Imunotoxická

↪ Endokrinní disruptory

- estrogény/antiestrogény
- antiandrogény
- thyroïdní hormonn

# Expoziční cesty pro člověka a nehumánní organismy (van Leeuwen and Hermens 1995)





# POPs v prostředí

POPs primárně emitované do atmosféry z různých zdrojů podléhají v atmosféře transformačním reakcím a mohou být transportovány na značné vzdálenosti, především sorbované na tuhé částice.

Z atmosféry jsou odstraňovány suchou a mokrou atmosférickou depozicí, její pomocí se dostávají do vody a půdy.

Vodním sloupcem se postupně dostávají do sedimentů.

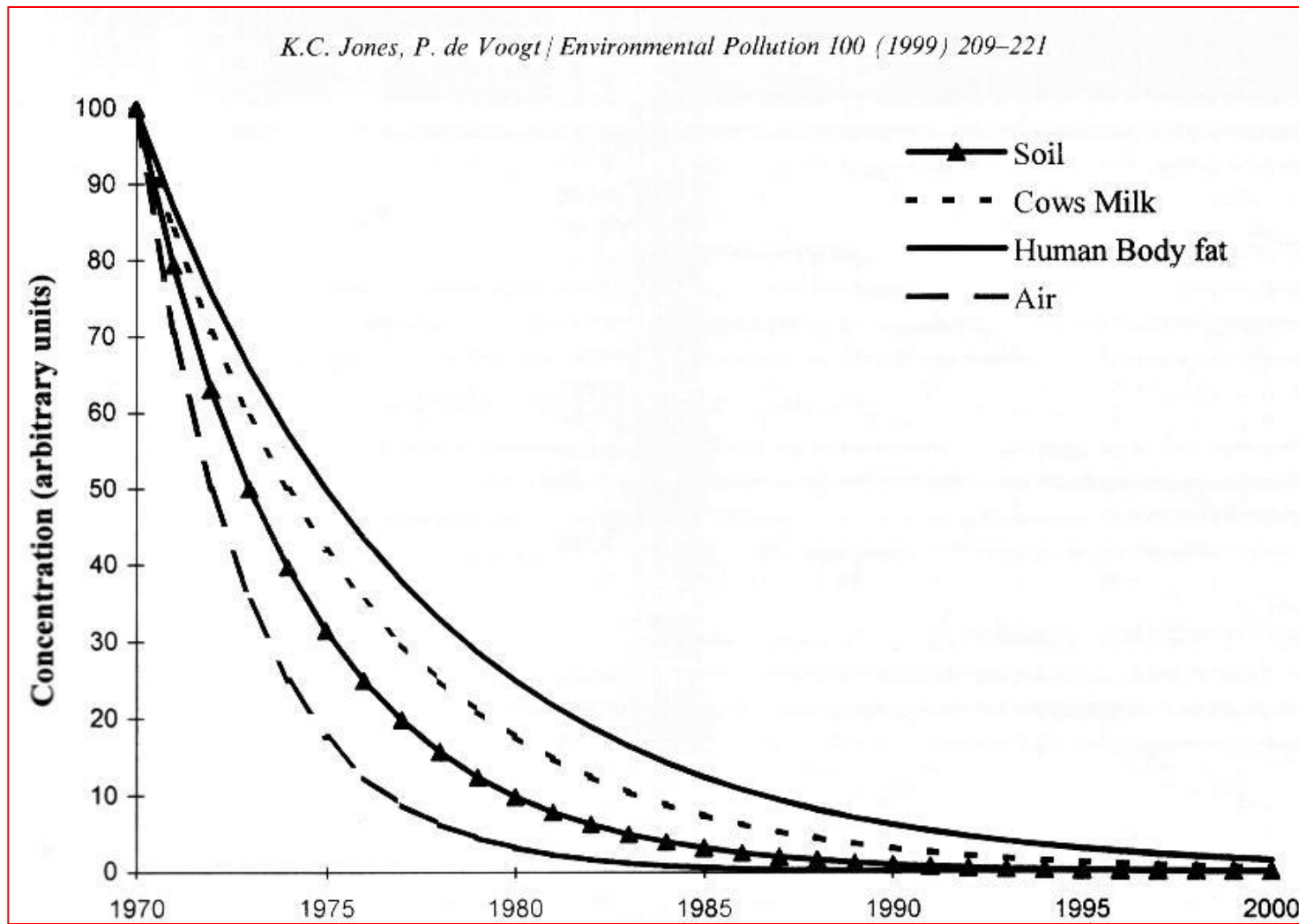
Atmosférickou depozicí, vodou či půdou se mohou dostat do živých organismů všech typů a v nich se významně kumulovat.

# POPs v prostředí

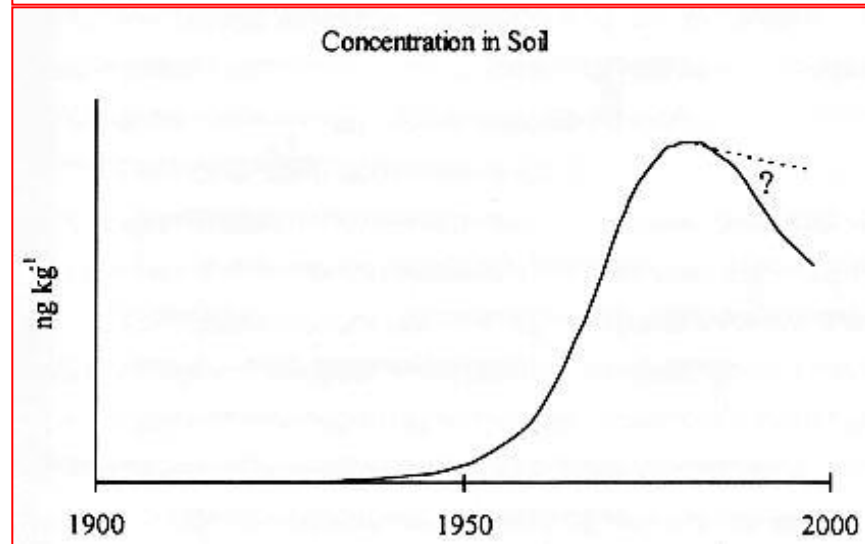
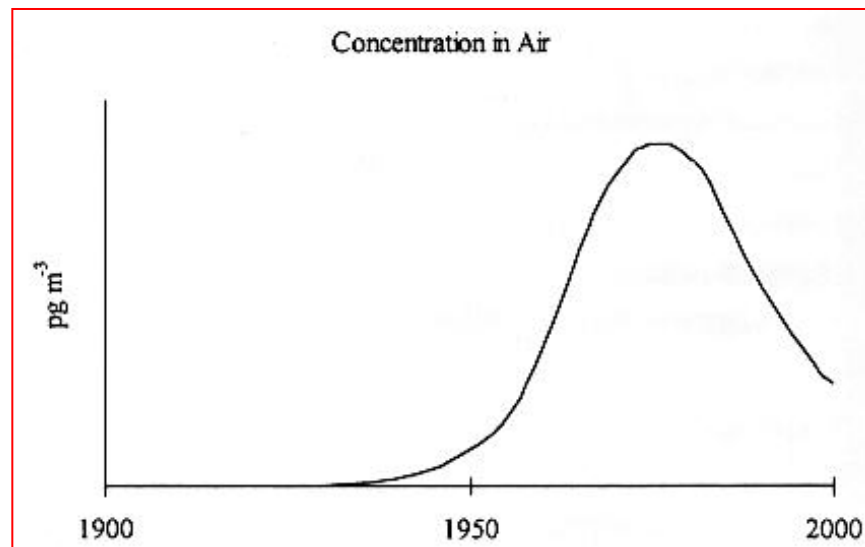
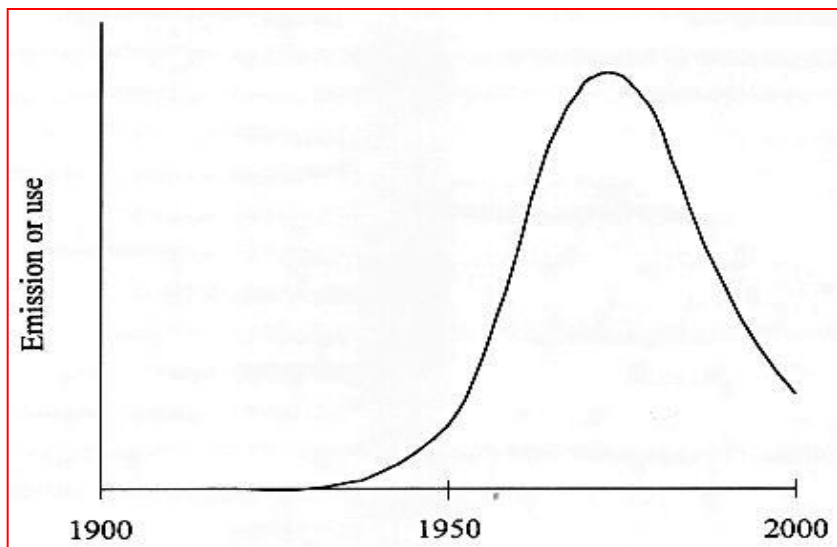
**Transport a distribuce POPs v prostředí** jsou určeny řadou fyzikálně-chemických vlastností a to se odráží v hodnotách charakteristik, jako jsou:

- ↪ rozpustnost ve vodě,
- ↪ tenze par,
- ↪ Henryho konstanta,
- ↪ rozdělovací koeficient n-oktanol-voda ( $K_{OW}$ )
- ↪ sorpční koeficient pro organickou složku půdy či sedimentu ( $K_{OC}$ ).

# Trendy v PCBs kontaminaci

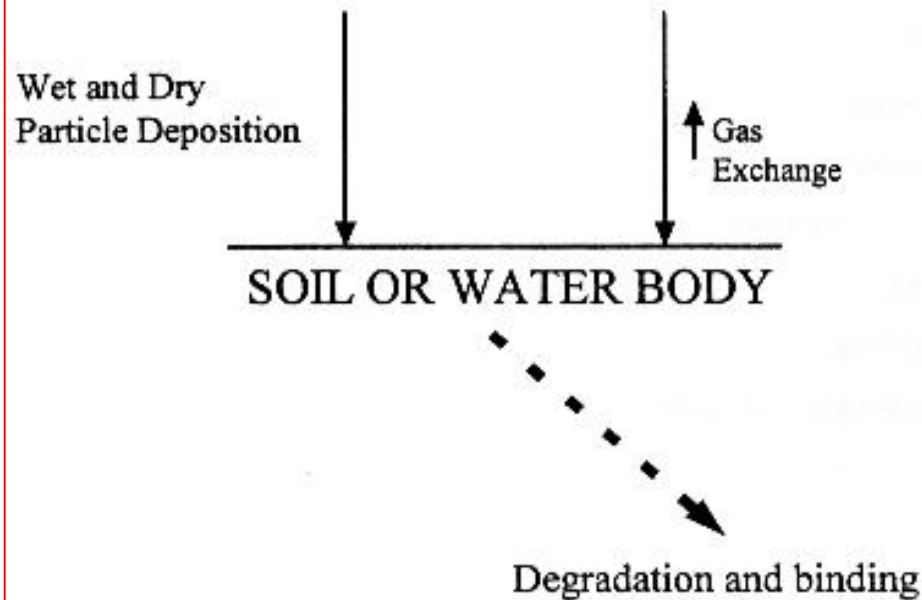


# Trendy v environmentálních hladinách POPs

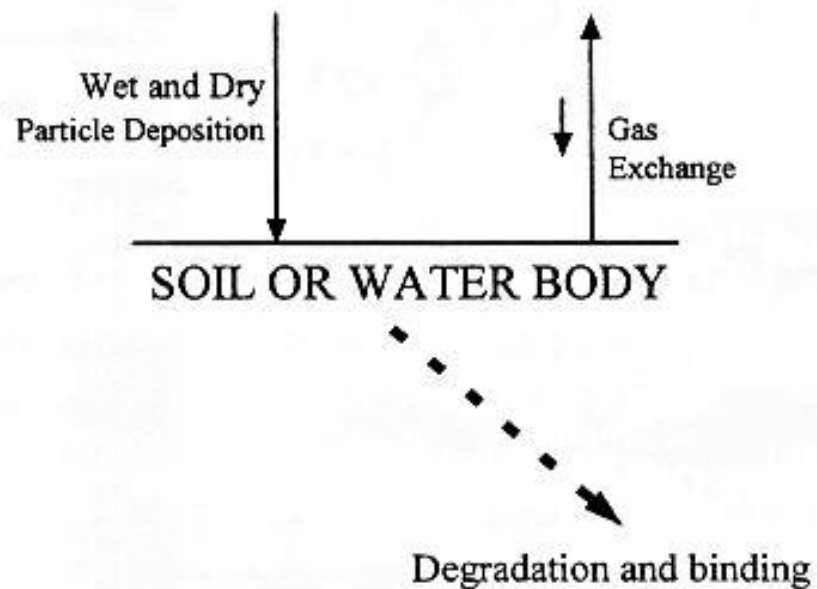


# Výměnné procesy vzduch – půda - trendy

In 1960:

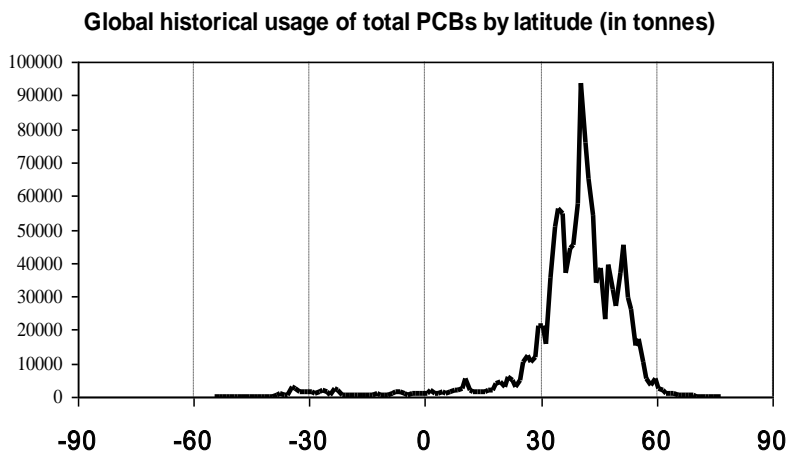


In 1995:



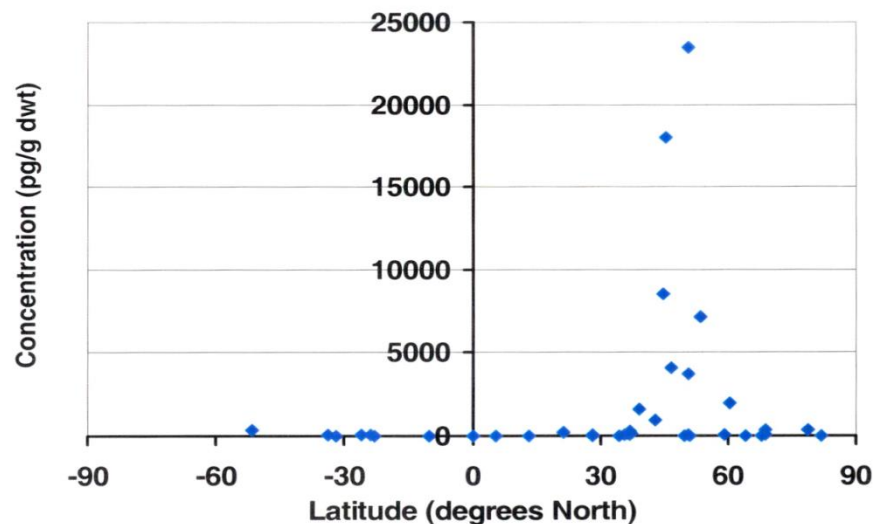
# Globální historické použití PCBs podle latitud a latitudální množství v půdách

## PCB použití

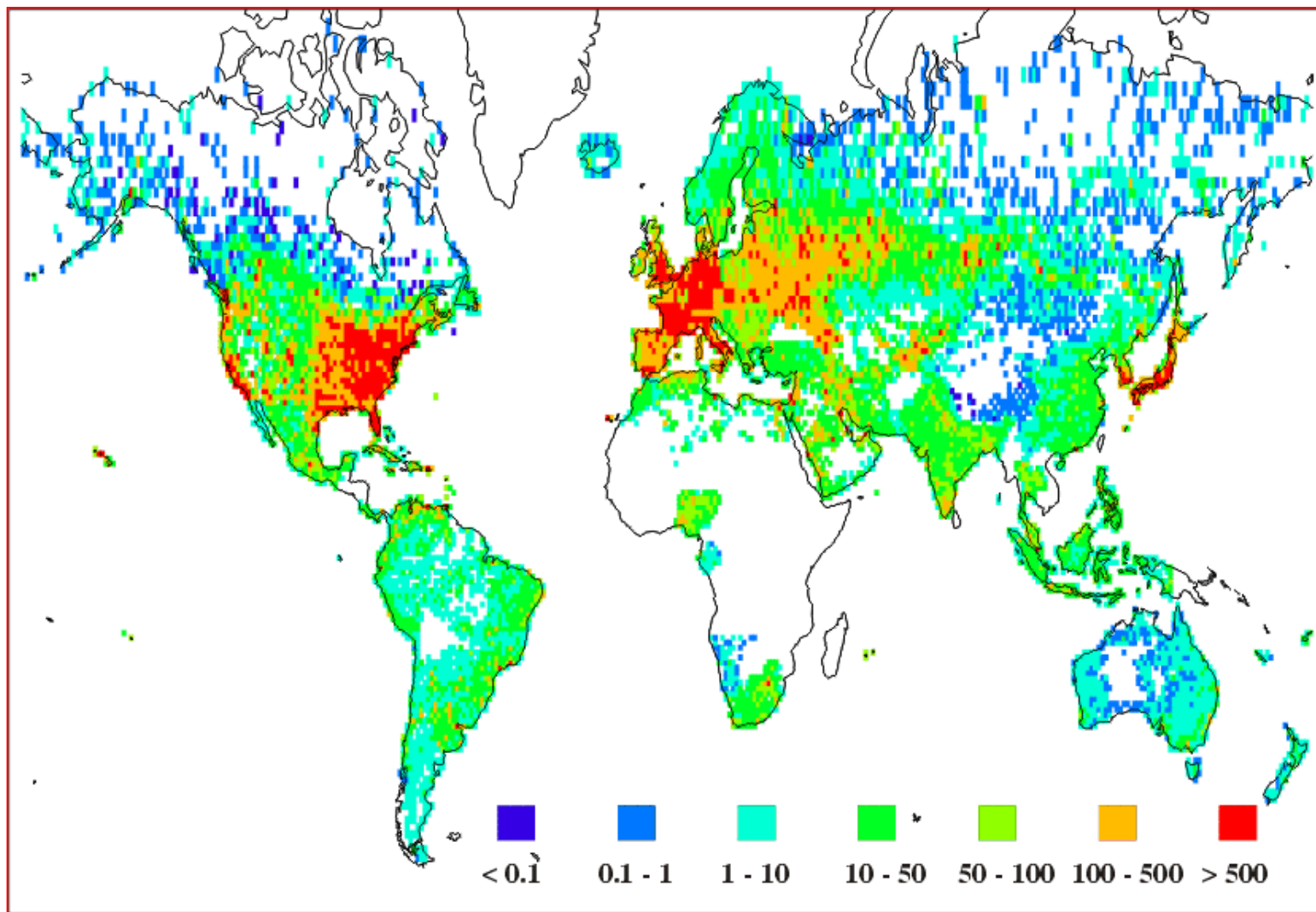


(Meijer et al., 2003)

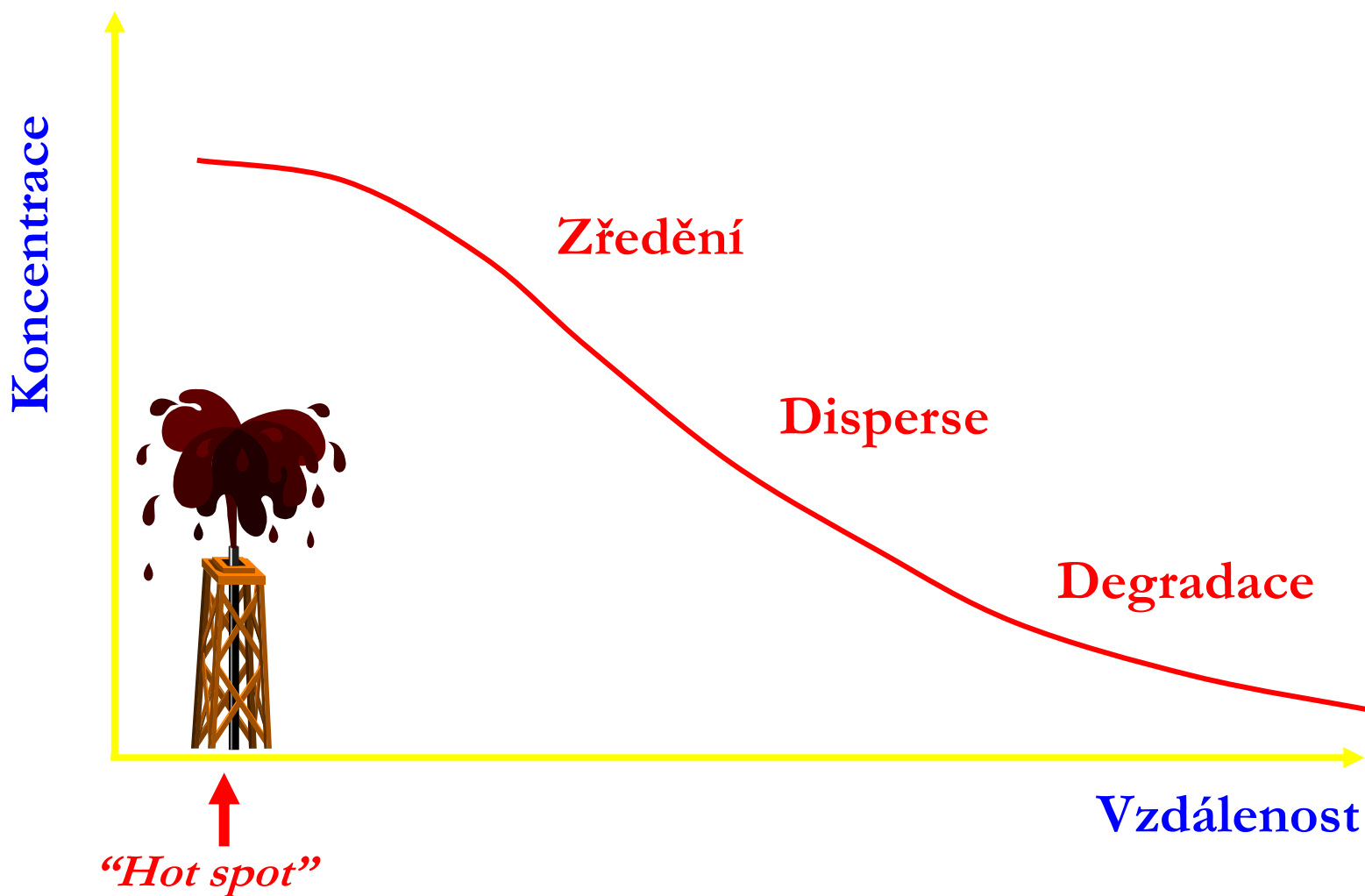
## Množství v půdách



# Globální PCBs emise

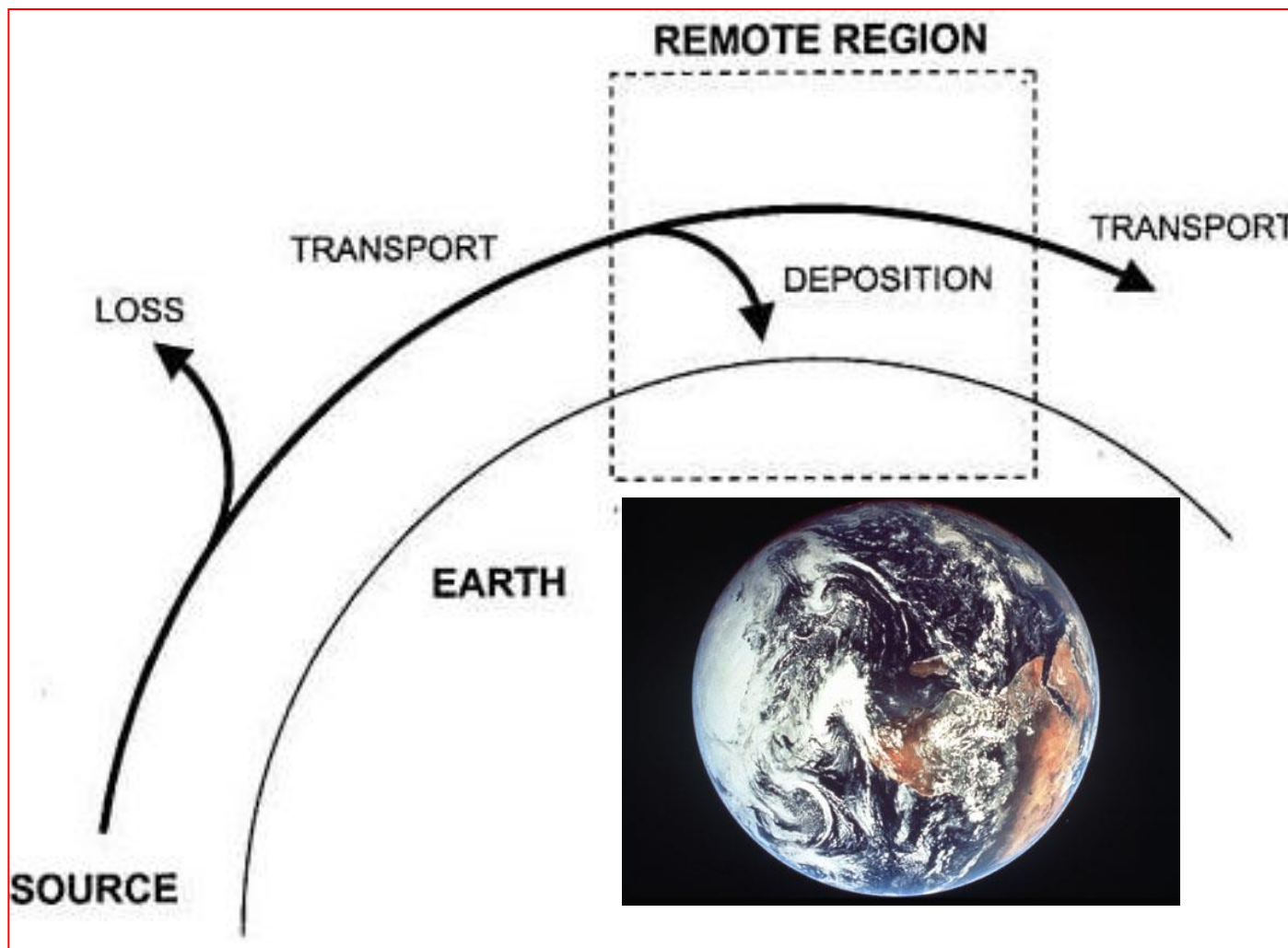


# Typický gradient znečištění

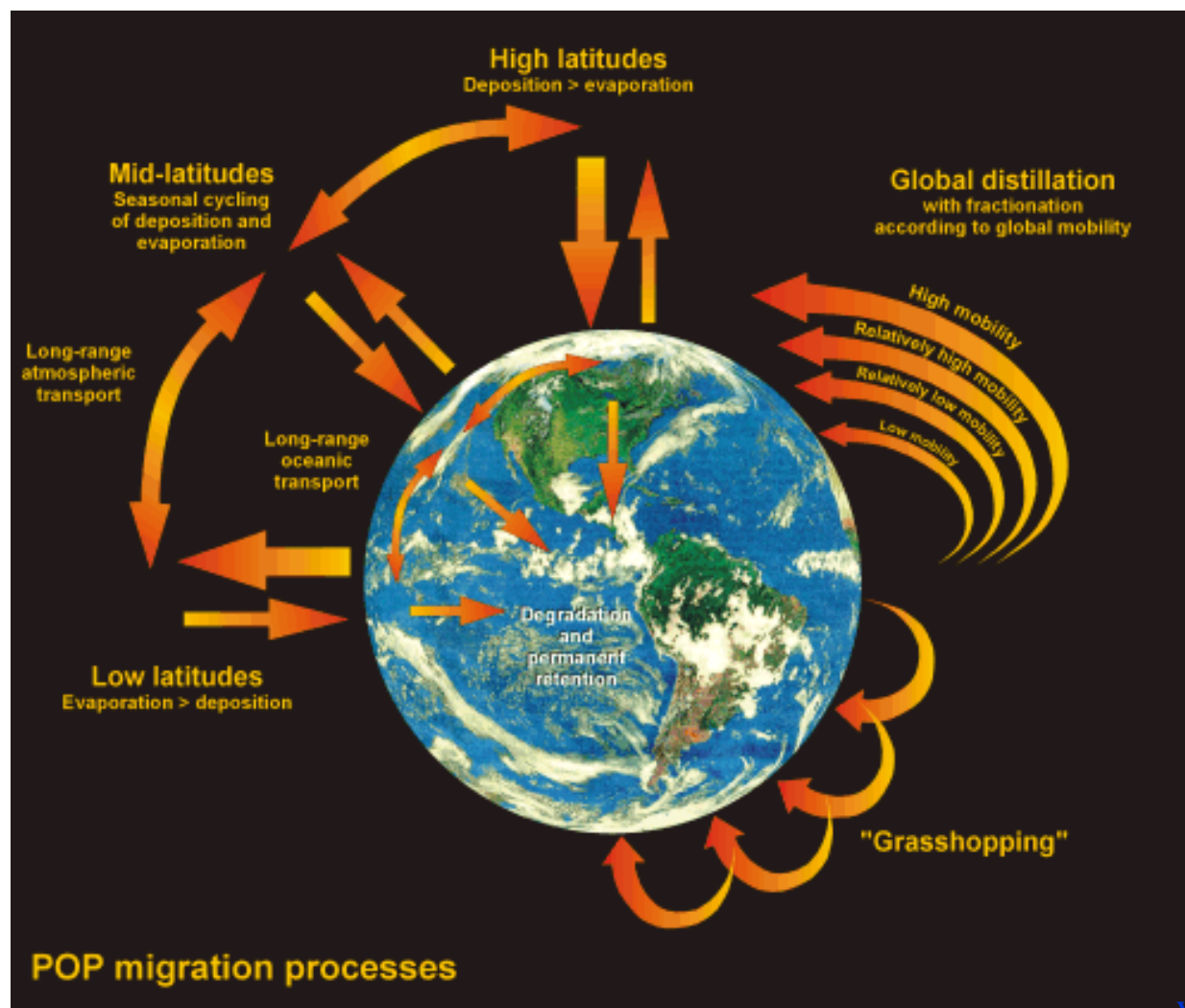




# PBTs – dálkový transport



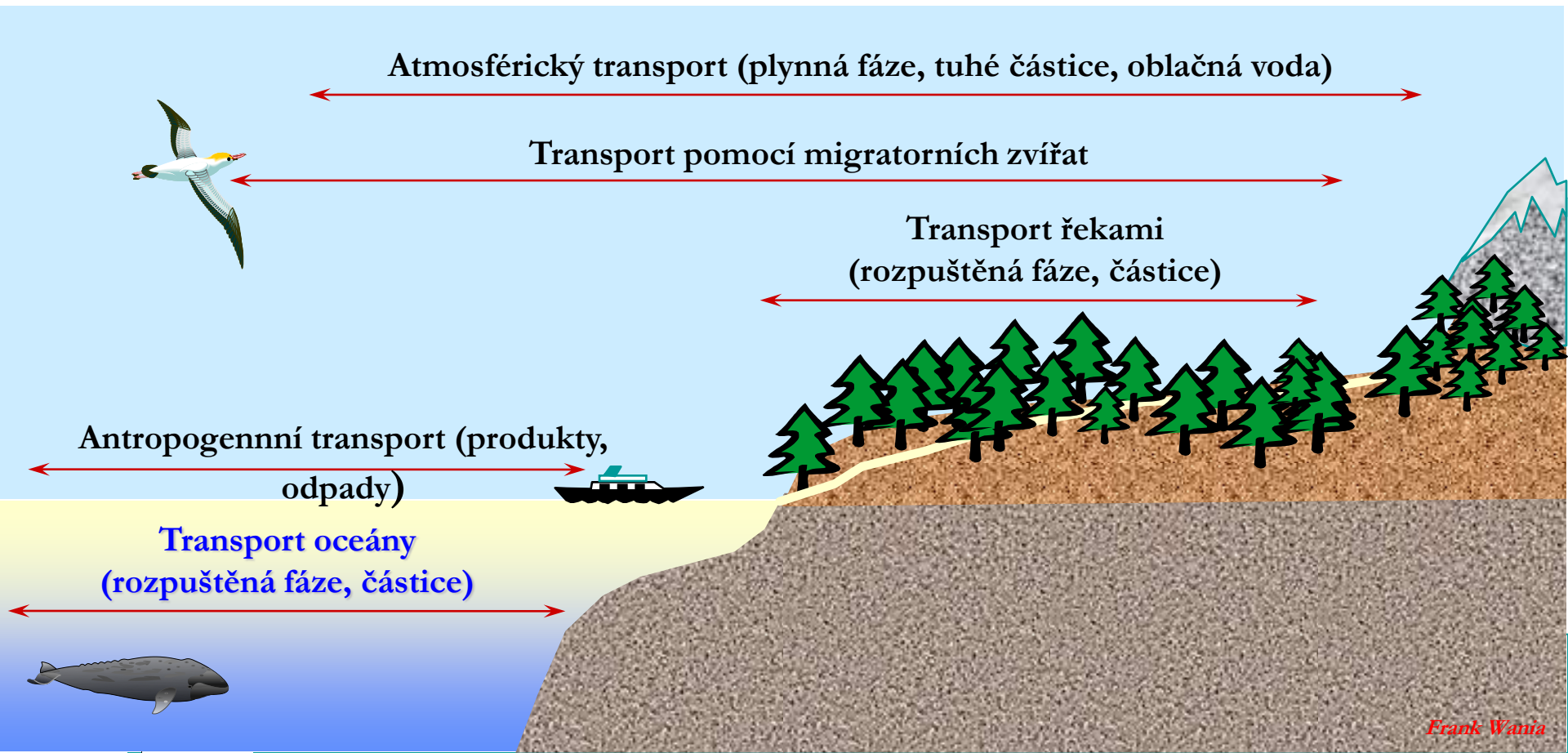
# Migrační procesy POPs



Wania, F., Mackay, D. 1996

# Podobnosti PBTs vzhledem k transportním mechanismům

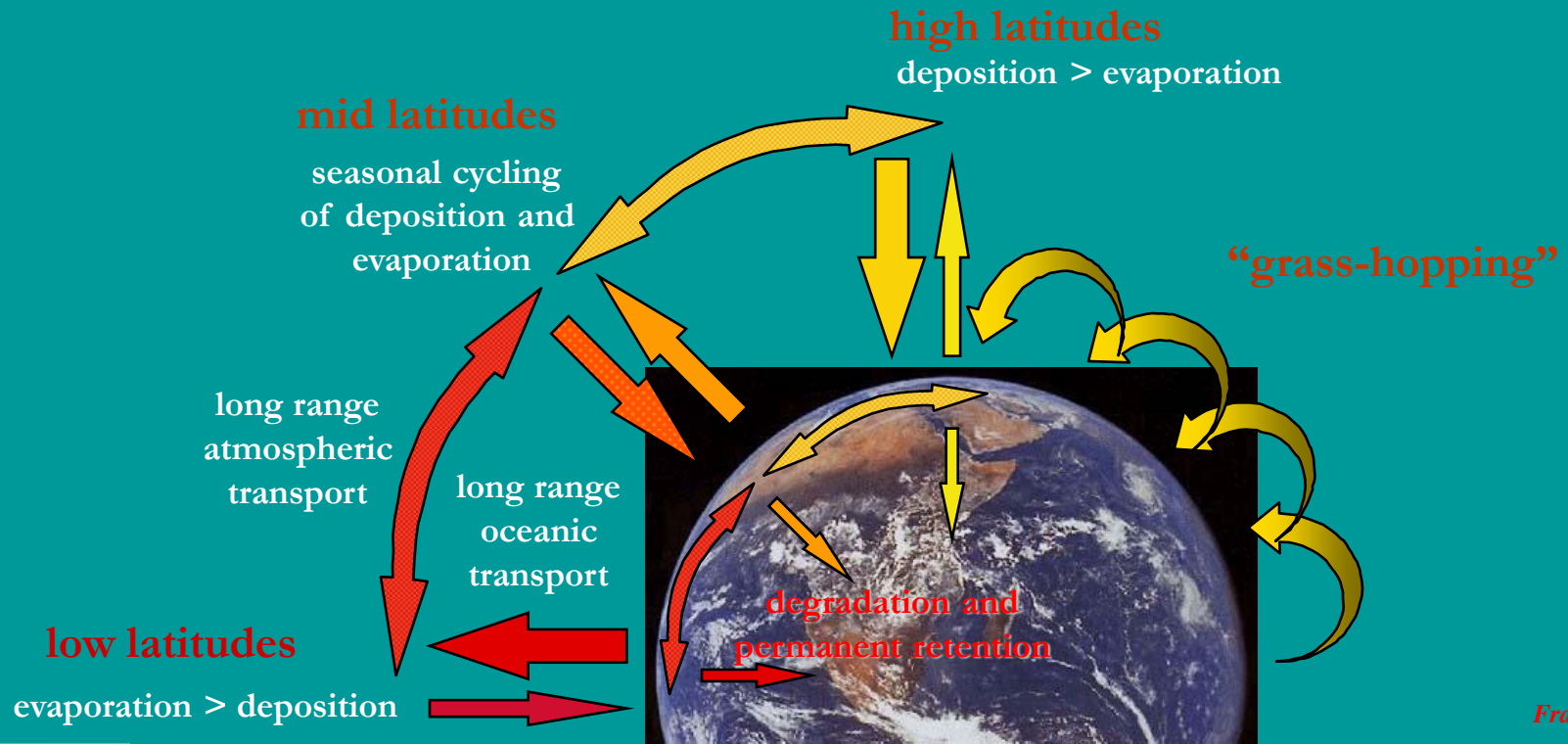
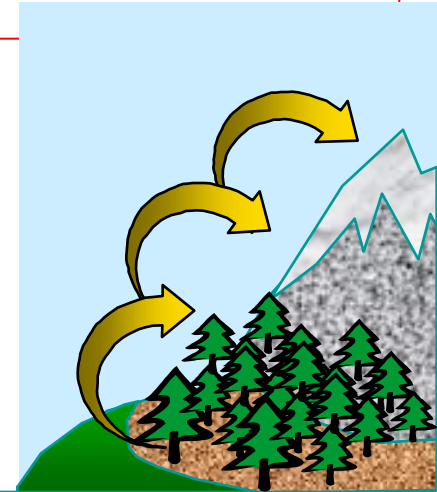
- ↪ persistence zvyšuje svůj relativní význam pro transport ve vztahu k transformacím řídícím osud kontaminantu
- ↪ distribuční charakteristiky vedou k významné přítomnosti v různých environmentálních složkách (ovzduší, voda, půda)



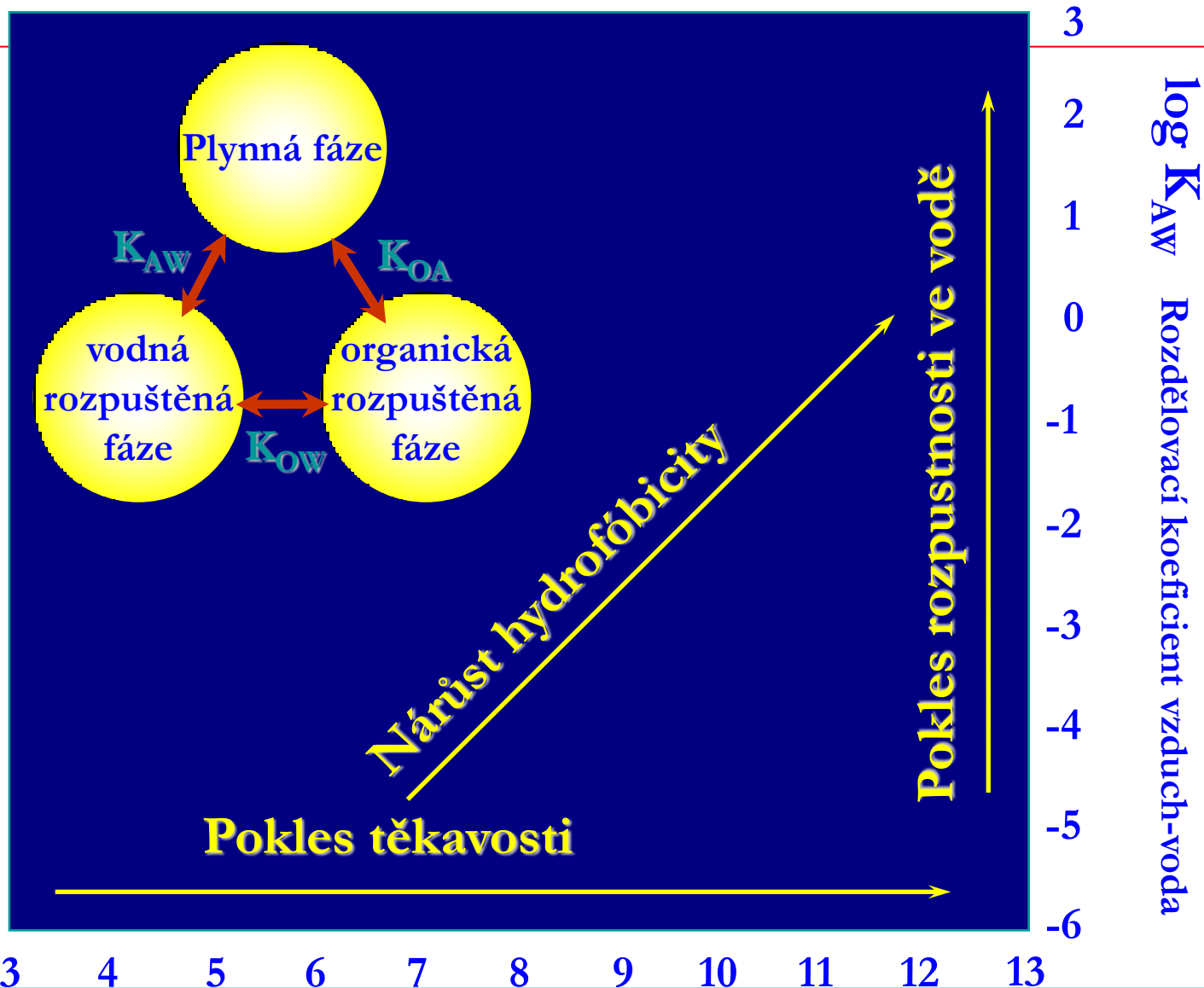
# LRT chování „Multi-Hop“ PBTs (HCB)

Protože rychlosti depozice a vypařování jsou teplotně závislé, poskakování (hopping) je řízeno sezónními, periodickými teplotními změnami

Teplotní gradienty jsou v prostoru v kombinaci s atmosférickým mísením a zajišťují přednostní transport z teplejších do chladnějších regionů na globální i regionální úrovni



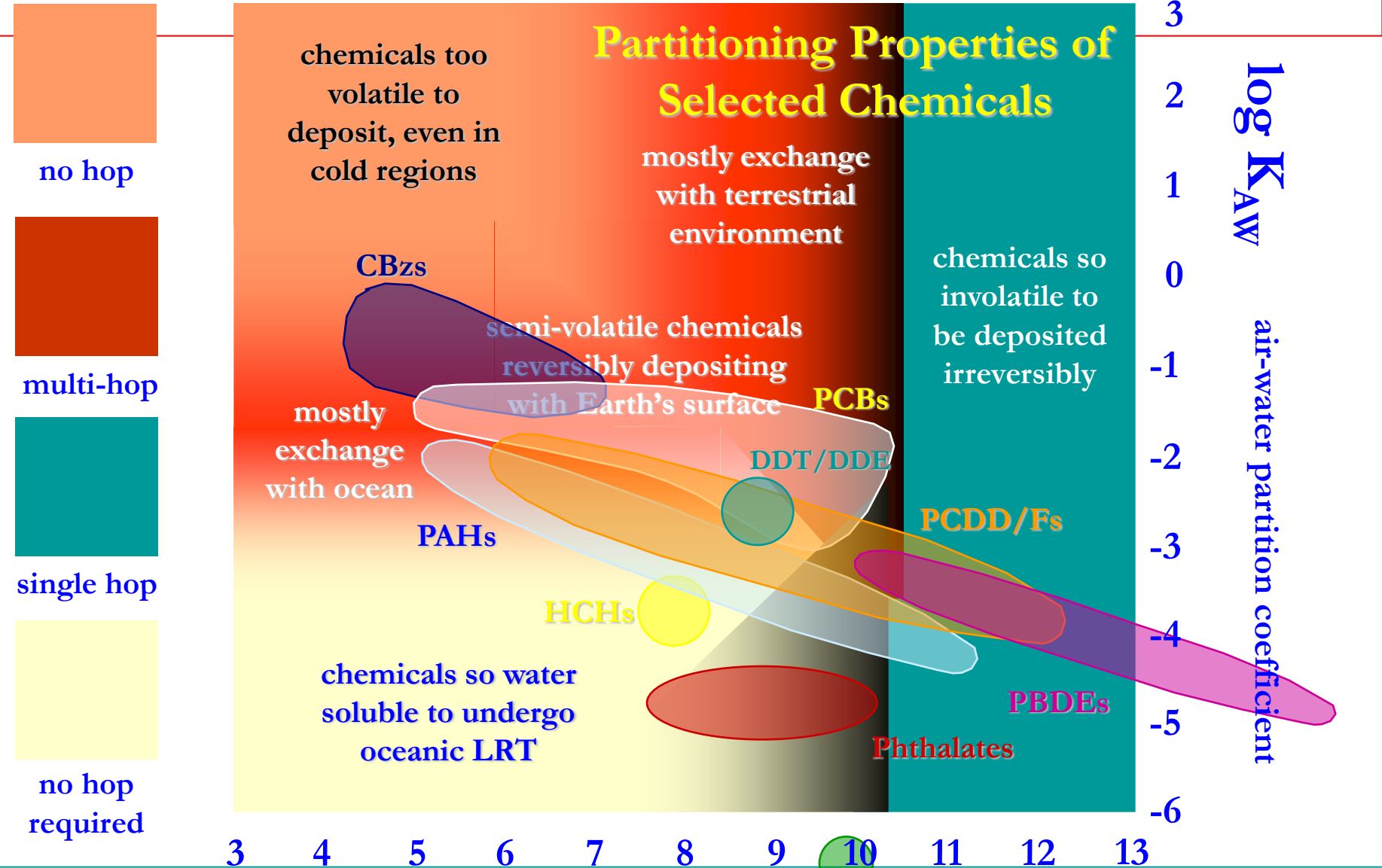
# Klasifikace PBTs dle rozdělovacích vlastností



$\log K_{OA}$

Rozdělovací koeficient oktanol-vzduch  
<http://recetox.muni.cz>

# Transportní chování jako funkce rozdělovacích vlastností



no hop

multi-hop

single hop

no hop required

log  $K_{OA}$  octanol-air partition coefficient  
<http://recetox.muni.cz>





# Transportní chování PBTs v různých regionech

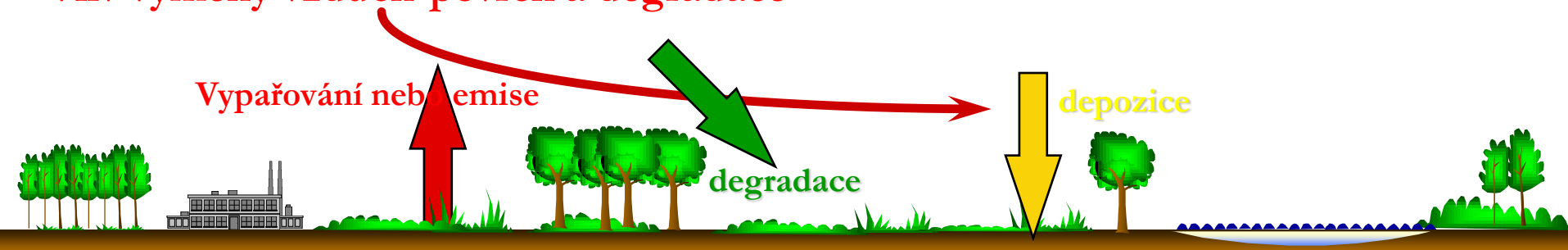
Zatímco relativní význam různých transportních mechanismů se může lišit pro jednotlivé regiony, **základní mechanismy a principy LRT jsou platné globálně.**

**Rozdíly v transportním chování mezi jednotlivými regiony jsou způsobeny variacemi:**

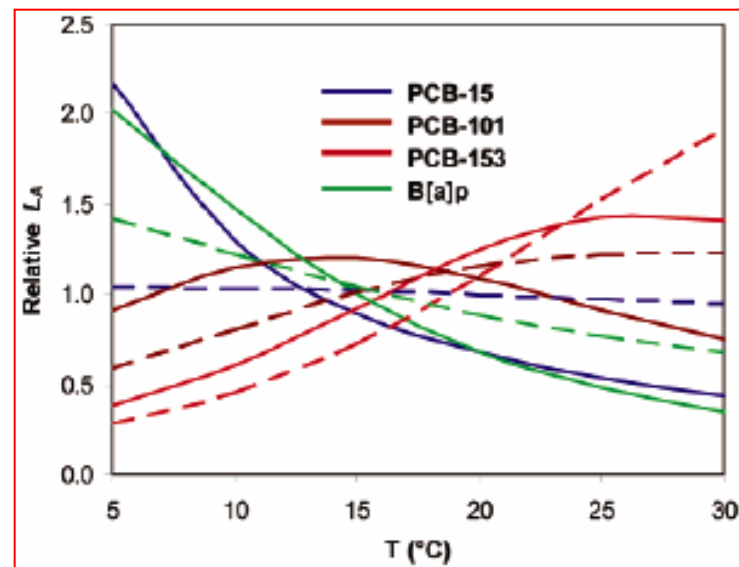
- ↪ **Klimatu (teplota, srážky, rychlost větru, variabilita)**
- ↪ **Vzdušných a oceánických proudění**
- ↪ **V pokrytí povrchu (distribuce země/oceán, pokrytí zemského povrchu, topografie)**
- ↪ **Charakteristik hydrologického cyklu**

# Region-specifické vlivy na atmosférický transport

## Vliv výměny vzduch-povrch a degradace



- ↪ **Atmosférická degradace** vzrůstá s koncentrací OH radikálů
- ↪ **Atmosférická depozice** vzrůstá s vyšší rychlostí srážek, nižší teplotou, vyšší zátěží atmosférickými částicemi, vyšší rychlost větru a atmosférické turbulence, vysoká retenční kapacita a drsnost povrchu
- ↪ **Vypařování** vzrůstá s vyšší teplotou, vyšší rychlostí větru, snížením retenční kapacity povrchového materiálu





# Potenciál pro atmosférický transport v regionech

## Nižší zeměpisné šířky

Pro PBTs, které reagují rychle s OH, atmosférický LRT je v nižších zeměpisných šířkách zcela omezen. Látky přežívající déle atak OH radikálu za koncentrací v nižších zeměpisných šířkách, mohou mít vysoký potenciál pro rychlé cykly opakovaných skoků.

## Střední zeměpisné šířky

Pokud je LRT limitován účinnou degradací (relativně reaktivní, relativně těkavé) atmosférický LRT je vyšší v zimě, zatímco pro látky, u kterých je LRT limitován účinnosti depozice (relativně pomalé reakce, semi-volatilní) nastane opačný případ.

## Vyšší zeměpisné šířky

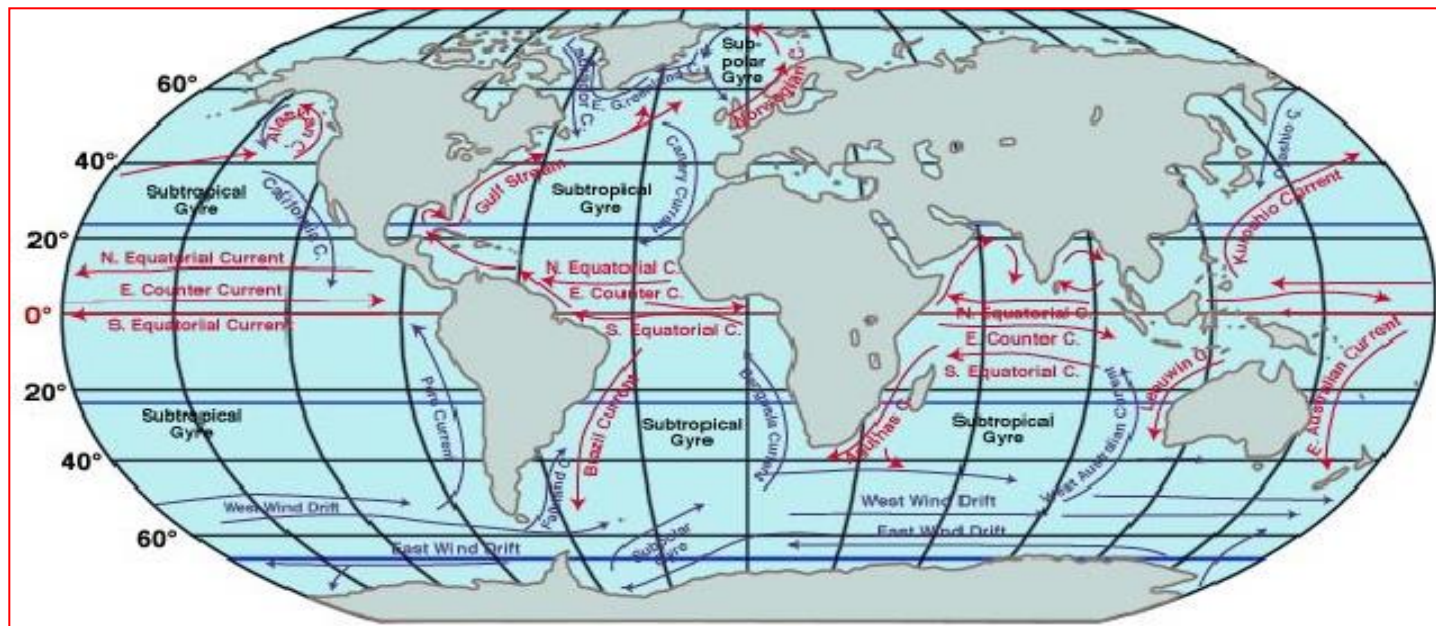
Nízký potenciál pro vypařování (nízká T, pokrytí sněhem/ledem), nízká degradace (tma, zima) a depozice (malé srážky, omezené množství aerosolů, silná stratifikace)



# Region-specific influences on oceanic transport

## Influences of oceanic currents

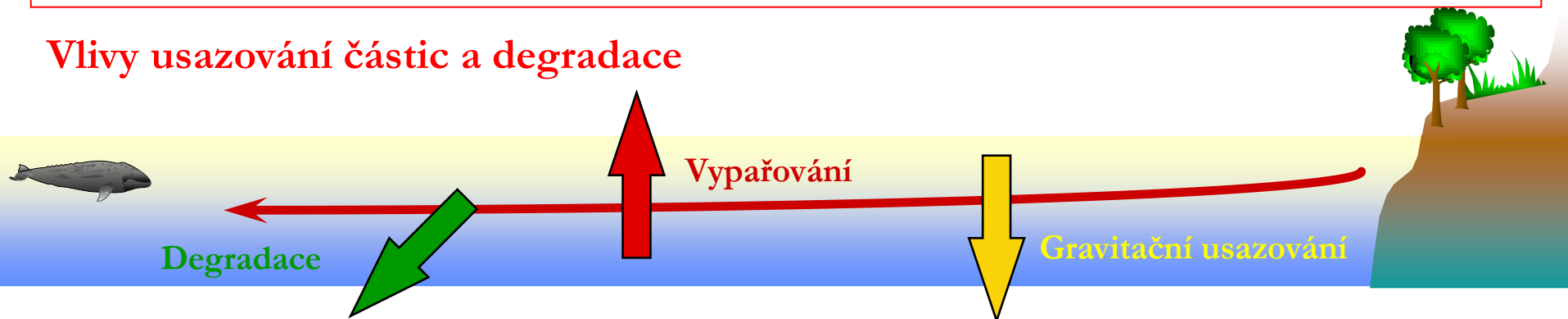
Regionally, in the surface layers of the oceans, they are controlled by geostrophic winds



- ↪ Existují velmi omezené experimentální důkazy pro mořský transport PBTs v nižších zeměpisných šířkách
- ↪ Množství důkazů velkoplošného transportu HCHs v severních vodách

# Region-specifické vlivy na oceánický transport

## Vlivy usazování částic a degradace



- ↪ **Degradace v oceánické vodě** je závislá na teplotě (hydrolýza), přítomnosti a aktivitě mikroorganismů (biodegradace), a intenzitě slunečního záření (fotooxidace). To předpokládá, že degradace je pomalejší ve vyšších zeměpisných šířkách a vyšší v teplejších, slunečných mořích s vysokou biologickou aktivitou.
- ↪ **Gravitační usazování** závisí na mořské biologické produktivitě a je vyšší v pobřežních mořích a zálivech.

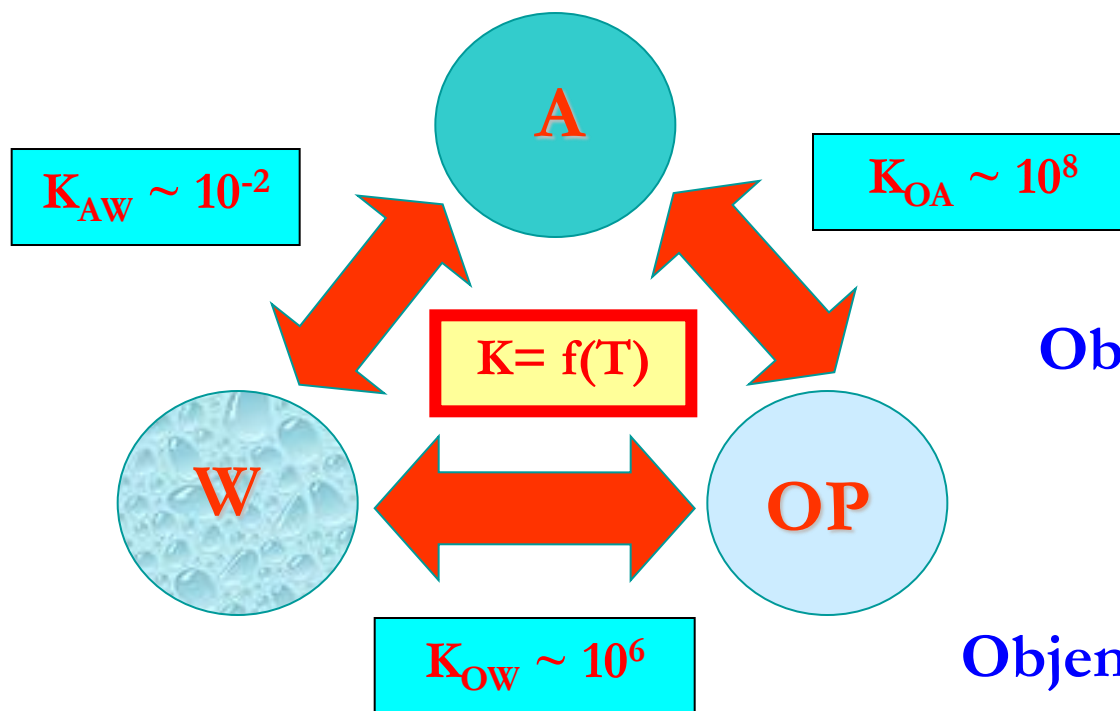
**Oceánický LRT je nejvýznamější ve vyšších zeměpisných šířkách, protože nízký výpar z vody, pomalé degradační rychlosti a omezené gravitační usazování budou zvyšovat dobu zdržení PBTs v chladných povrchových vodách.**

# Region-specifické vlivy transportu řekami

- ↪ **Rozpustnost ve vodě mnoha PBTs je příliš malá pro významný transport řekami v rozpuštěné fázi**
- ↪ **Transport málo rozpustných PBTs je pak závislý na transportu koloidních nebo suspendovaných částic sedimentů**
- ↪ **Závisí na hydrologickém režimu a charakteristikách povodí (relief, geologie, vegetační kryt a klima)**
- ↪ **Vysoké zátěže řek suspendovanými částicemi sedimentů jsou spojeny s vysokými proudovými podmínkami, v určitých obdobích na intenzitě odtoku a záplavách**
- ↪ **PBTs transportované řekami budou eventuálně kontaminovat pobřežní sedimenty**

# Modelování osudu a distribuce

# PBTs - výskyt v prostředí



Objemová koncentrace v rovnováze

$$OP \gg W > A$$

Objem environmentálních fází

$$A > W \gg OP$$

Environmentální koncentrace

$$A \approx W \approx OP$$

# PBTs - výskyt v prostředí

## Výskyt:

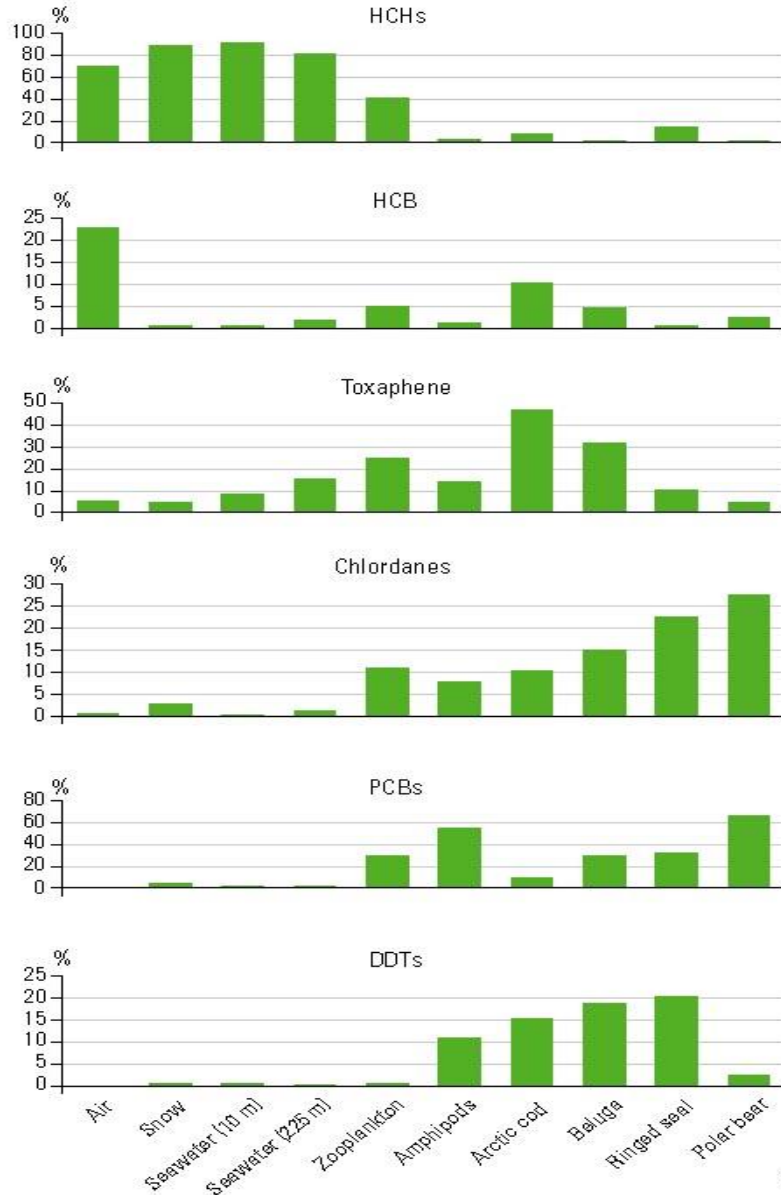
- ↪ Vyšší koncentrace v okolí zdrojů
- ↪ **Klesá s rostoucí vzdáleností** → výsledek zřed'ování, disperze, degradace (PCDDs)

**(SOLUTION OF POLLUTION IS DILUTION)**

- ↪ Vyšší koncentrace PBTs daleko od zdrojů:
  - severní polární oblasti (PCBs, DDTs)
  - vyšší hladiny v organismech Eskymáků
  - PBTs ve vegetaci - vyšší hladiny na severu než v místech původního použití
  - $\alpha$ -HCH - nárůst koncentrací podél pacifického pobřeží - od tropů k pólu
  - vyšší koncentrace ve vyšších nadmořských výškách

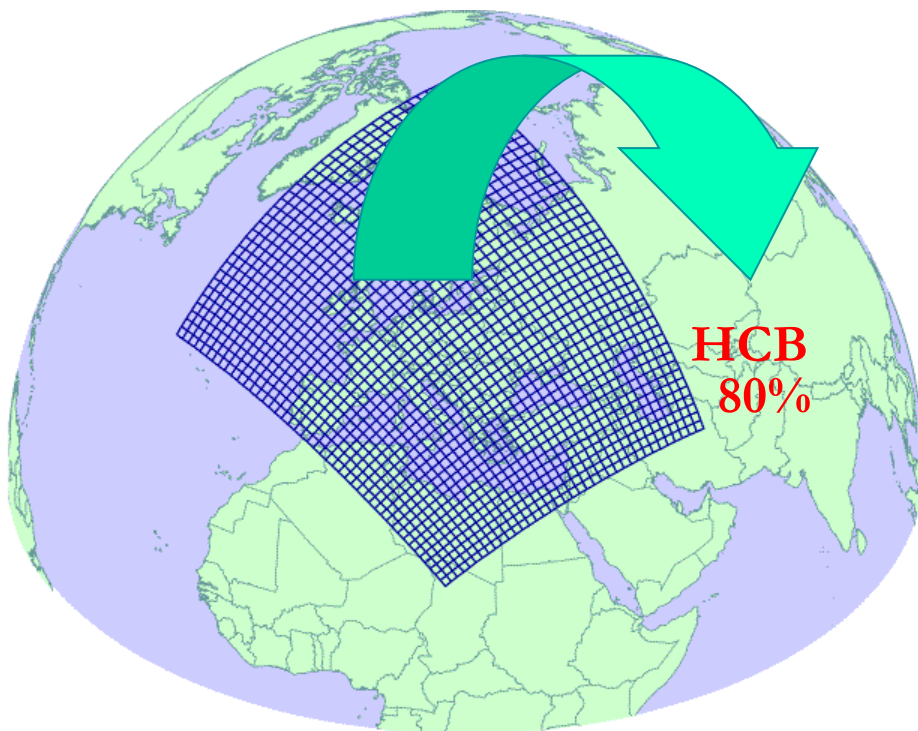


# Srovnání hladin POPs v arktickém ekosystému





# Transport POPs mimo EMEP region



Látka	Tok mimo, % roční emise
B[a]P	30
PCBs	50
PCDD/Fs	60
$\gamma$ -HCH	75
HCB	80

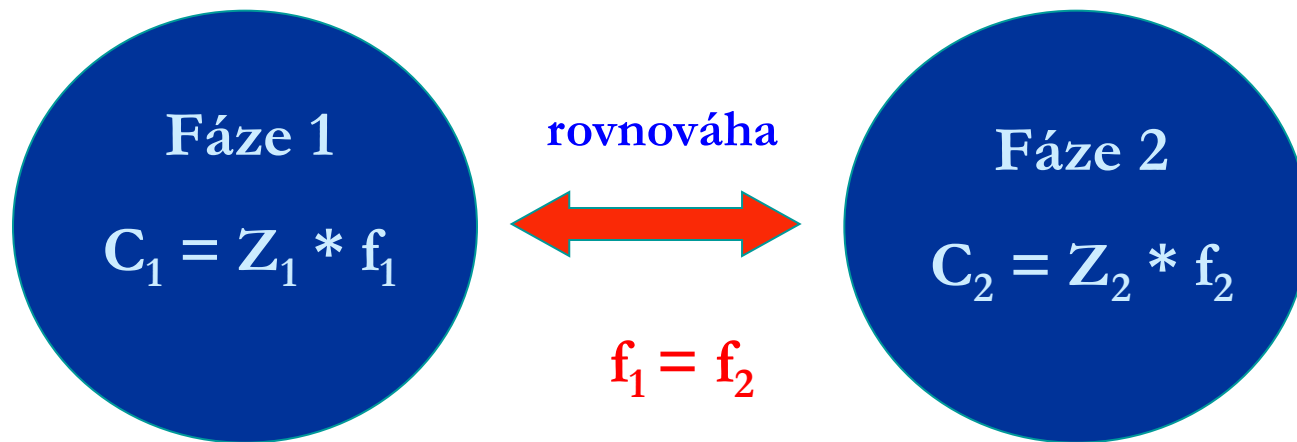
# PBTs – dálkový transport

Jaké je vysvětlení vysokých koncentrací a z toho plynoucí vysoké expozice ?

- (1) Vlivy rovnovážného rozdělení
- (2) Vlivy rychlých fázových změn
- (3) Dynamické a kinetické vlivy

# PBTs - rovnovážné rozdělení

## (1) Vlivy rovnovážného rozdělení



Fáze ale mají různé hodnoty  $Z$

pak

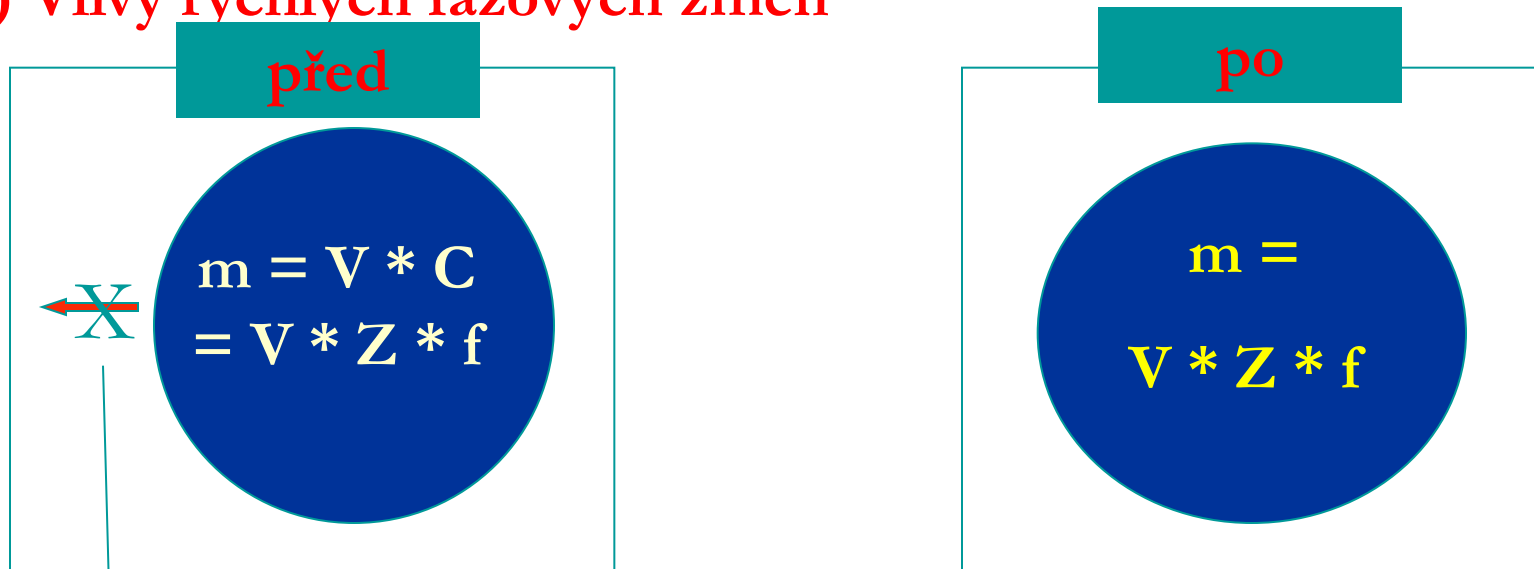
$$Z_1 > Z_2$$

$$C_1 > C_2$$

Fáze s vyšší  $Z$  má vyšší  $C$        $Z = f(T)$

# PBTs - rychlé fázové změny

## (2) Vlivy rychlých fázových změn



**Žádné nebo  
zanedbatelné  
ztráty**

Když:  $m_{po} = m_{před}$

a:  $V_{po} < V_{před}$

a/nebo:  $Z_{po} < Z_{před}$

pak:  $f_{po} > f_{před}$

a:  $C_{po} > C_{před}$

Změna fázového  
složení, nárůst T,  
snížení V, malé  
ztráty, f roste

# PBTs - rychlé fázové změny

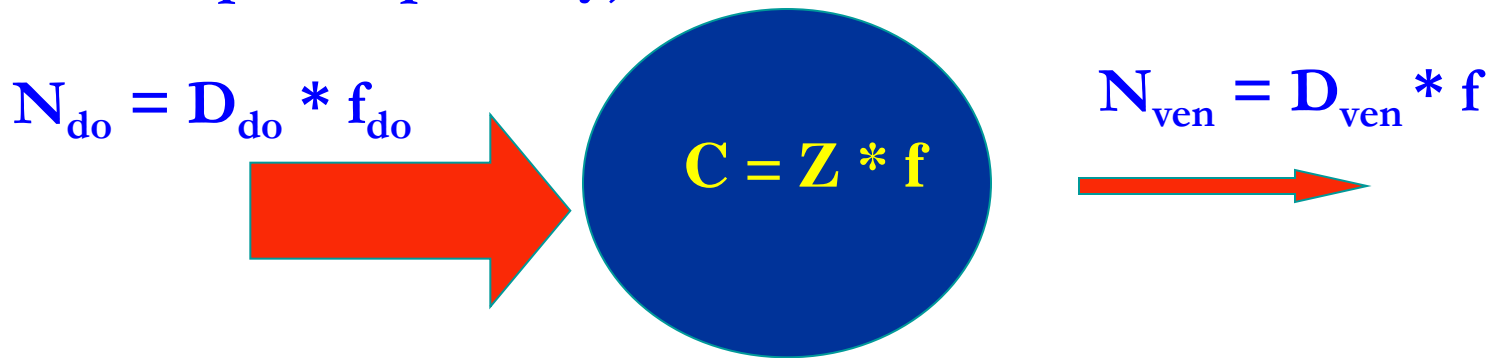
## (2) Vlivy rychlých fázových změn

- ↪ Bioobohacování v GIT
- ↪ Sedimentace biogenních částic ve vodních ekosystémech
- ↪ Metamorfóza sněhu
- ↪ Rychlá mobilizace lipidických tkání

# PBTs - dynamické vlivy

## (3) Dynamické a kinetické vlivy

Dynamické vlivy vedoucí ke zvýšeným hladinám (advektivní transportní procesy)



$$D_v \gg D_{vně}$$

$$N_v \gg N_{vně}$$

pak:

$C = Z * f$  ....je vysoká

# PBTs - kinetické vlivy

(3) Kinetické vlivy - základní principy vedoucí k vysokým vstupům a nízkým výstupům

- ↪ Princip „nálevky“ (funneling) - látka je z větší oblasti soustředěna v malé lokalitě,
- ↪ Princip filtrace (filtering) - látka dispergovaná v tekoucím mediu prochází porézním mediem a je oddělena,
- ↪ Princip pumpy (pumping) - látka je aktivně transportována z jednoho místa do druhého proti odporu,
- ↪ Princip záchytu (trapping) - látka je přinášena na místa, odkud se může dostat jen s obtížemi,
- ↪ Princip zachování (preserving) - látka je přinášena na místo, kde je snížena schopnost reagovat (degradace).



# PBTs - kinetické vlivy - příklady

↪ **Vzrůst depozice atmosférických kontaminantů v oblastech s vysokými srážkovými úhrny:**

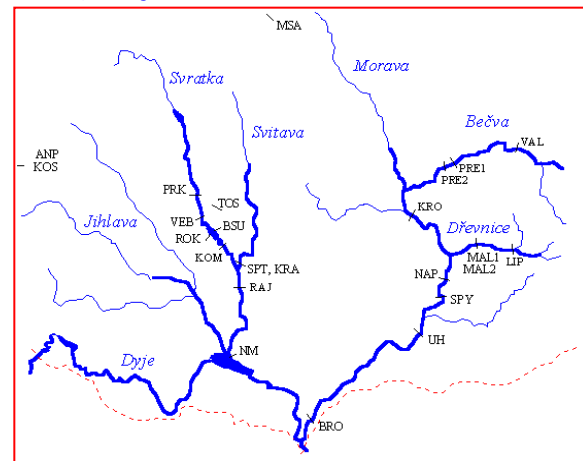
Dálkový transport do určitých oblastí (funneling) - depozice plynů a aerosolů (pumping) - průnik vegetací a půdou (filtering) - záchyt vegetací a půdou (trapping)

↪ **Biogenní fokusace:**

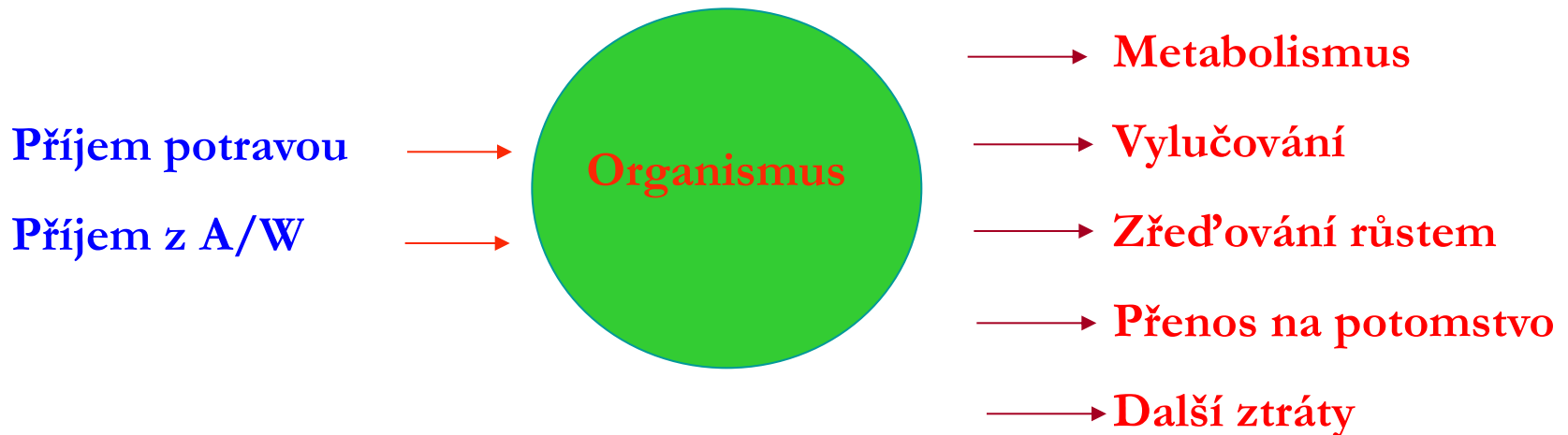
Kumulace v organismech, jejich migrace a rozšíření do jiných oblastí (pumping - funneling)

↪ **Jezera, povodí, sedimenty:**

Kumulace látek v sedimentech (funneling, trapping, preserving) - sedimenty hlavní rezervoáry PBTs



# PBTs - dynamické vlivy - organismus



**Filtering** - povrch těla, žábry, membrány

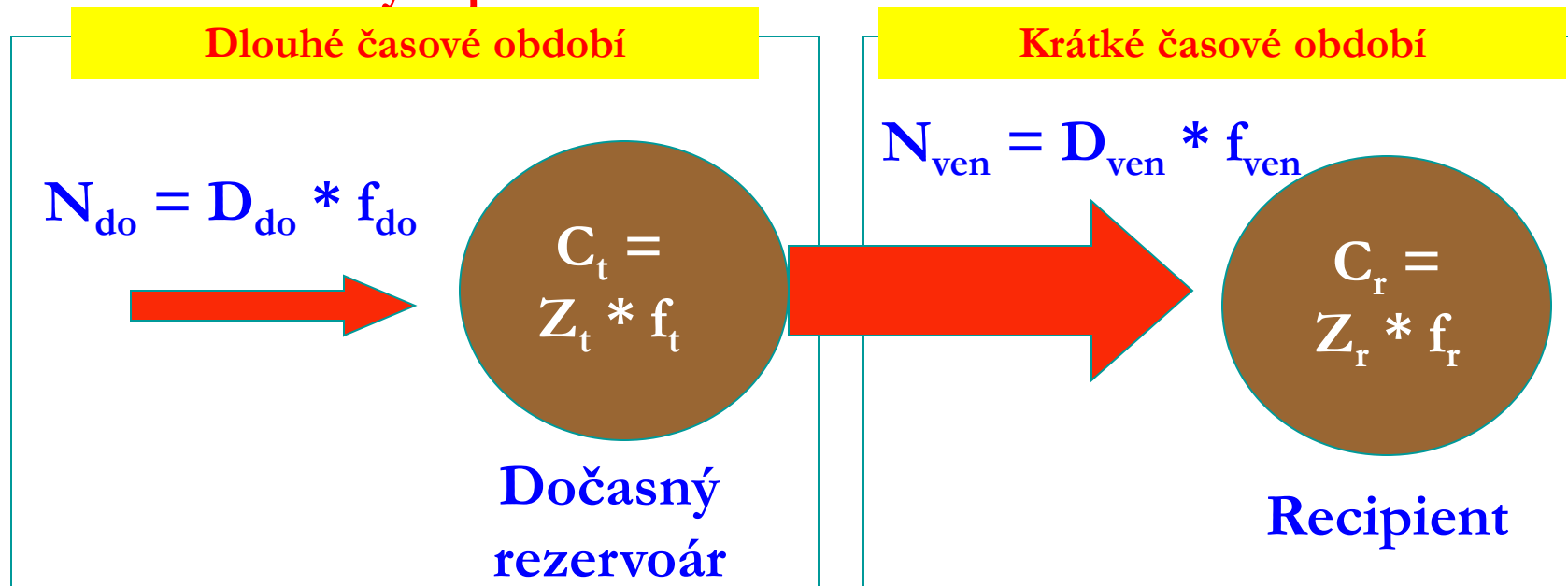
**Pumping** - GIT

**Preserving** - omezený metabolismus - kumulace v lipidické fázi

**Trapping** - záchyt mateřským organismem - přenos na potomstvo - plod, vajíčka, mateřské mléko

# PBTs - fokusace v čase

## Dynamické účinky v prostoru a čase



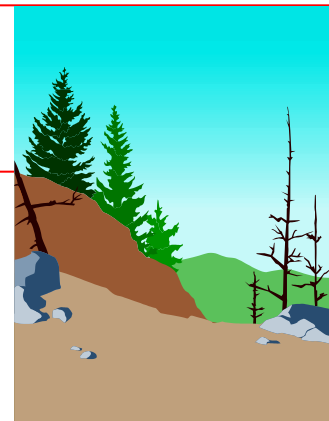
**Prostorová a časová fokusace prostřednictvím arktického ledu:**

Velké oblasti v Arktice kde led vzniká (Kara, Laptěvovo moře) a relativně malé, kde taje (Barentsovo moře, Buffinův záliv) - silné efekty:

„funneling“ - dálkový přenos - studená kondenzace, sibiřské řeky, Pacific +

„trapping“ - nízká T - nízký výpar - (depozice > kondenzace), velmi dlouhá doba zdržení, velmi stabilní vertikální stratifikace, malá primární produkce, bioobohacování

# PBTs - lesní půdy



## Zvýšené hladiny PBTs v lesních půdách

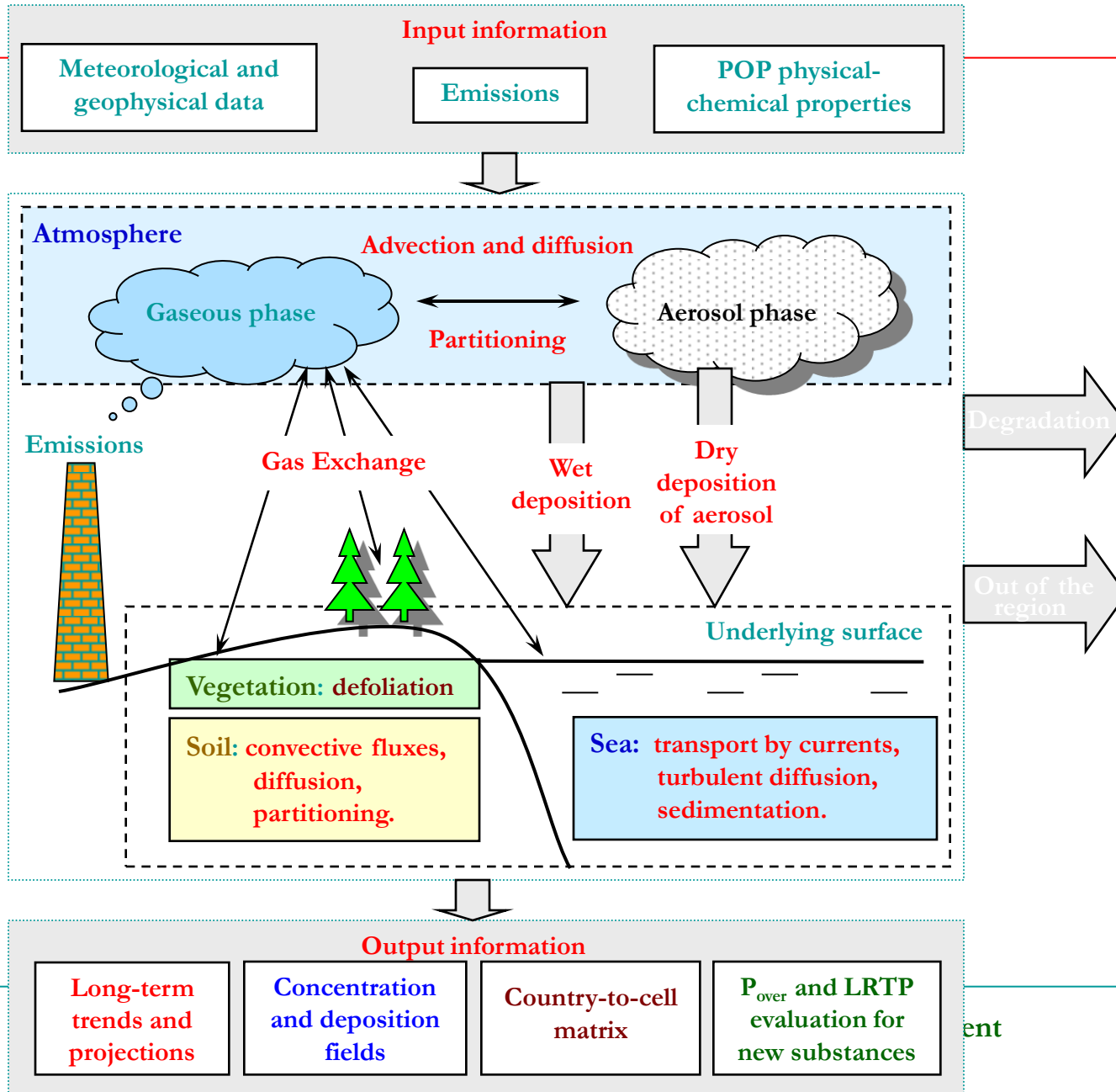
Vlivy rovnovážných rozdělení - lipidické kutikuly listů a jehličí mají vysoké hodnoty Z pro PBTs - **záchyt**.

**Dynamické vlivy** - transfer PBTs z atmosféry do půd je ovlivňován několika dílčími kinetickými procesy:

- **filtering** - záchyt (g) a (s) PBTs korunami stromů,
- **pumping** - sezónní opad a splach korun a kmenů stromů transportuje PBTs zachycené nadzemní částí do půdy,
- **trapping** - ztráty PBTs v půdách jsou omezené, lesní půdy jsou obecně méně „aktivní“ než zemědělské; povrchový splach a vymývání pod korunami stromů jsou omezeny díky ztrátám vody intercepce a evapotranspirací.

**Vlivy rychlých fázových změn** - po opadu - během přeměny čerstvých listů na surový humus dochází k redukcí objemu a rozklad opadu snižuje zádrž PBTs - koncentrace v surovém humusu mohou být až 10-krát vyšší než v jehličí na stejném místě.

# EMEP MSC East Model distribute POPs



# Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Název modelu	Reference	Média	Látky	Vstupní data	Typ modelu
Level I	D. Mackay (1991)	Vzduch, voda, půda, sediment, suspendovaný sediment, ryby, aerosoly		Vlastnosti látek a prostředí, emise	Regionální
Level II	D. Mackay (1991)			Vlastnosti látek a prostředí, emise	Regionální
Level III	D. Mackay (2001)			Vlastnosti látek a prostředí, emise	Regionální
CalTox	T. McKone (1993)	Vzduch, voda, sediment, 3 půdní vrstvy, vegetace			Regionální
ChemCAN	CEMC, Kanada	Vzduch, sladká voda, sediment, ryby, půda, vegetace, pobřežní vody		Regionální data, vlastnosti látek, emisní data	Regionální pro Kanadu, (24 regionů) Level III model

# Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

Název modelu	Reference	Média	Látky	Vstupní data	Typ modelu
Soil Model	A. Di Guardo et al. (1994)	Různé typy půd, vzduch	Pesticidy	Vlastnosti látek a půd, dávka	Reakce a degradace látek v půdě
TaPL3	A. Beyer et al. (2000)	Vzduch, voda, půda, sediment		Vlastnosti látek a prostředí	
EVN-BETR	K. Jones, A. Sweetman, Velká Británie	Vzduch, vegetace, půda, povrchové vody, sediment, pobřežní vody	PCBs, PAHs, PCDD/Fs, PBDEs, OCs	Environmentální charakteristika Evropy, vlastnosti látek, kontaminace	Pro celý evropský kontinent (54 regionů)
ELPOS	M. Matthies, Německo	Vzduch, voda	65 pesticidů, 21 POPs, 23 prům. chemikálií		Level III vícesložkový model
HYSPLIT 4	P. Bartlett, USA	Atmosféra	POPs, HCB, PCBs, dioxiny	Meteorologická data, vlastnosti látek	Model atmosférického transportu
ChemRange	M. Scheringer (1996)	Půda, povrch oceánů, troposféra	Nepolární organické látky, těžké kovy	Vlastnosti látek a prostředí	Globální model
MSCE-POP	Viktor Shatalov, MSC-E	Atmosféra, půda, mořská voda, vegetace, sediment	PAHs, HCHs, PCBs, HCB, PCDD/Fs	Fyz-chem.vlastnosti, meteorologická data, geofyzikální data, emise	Regionální a hemisferický model

# Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

## Nejistoty modelových odhadů

- ↪ Analýza nejistot – součást modelových odhadů
- ↪ Jaká je únosná míra nejistoty?
- ↪ *Screening x detailní studie*
- ↪ *Osud v jedné komponentě x více komponent*



# Modelování osudu a transportu organochlorových látek v prostředí

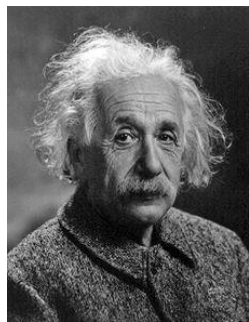
## Nejistoty modelových odhadů

- ↪ **Vstupní data** – *kvantifikace emisí a jejich prostorově-časová charakterizace*
- ↪ **Fyzikálně-chemická data** – *omezené zdroje informací (validita údajů)*
- ↪ **Data o transformaci v prostředí** – *údaje o rychlosti transformací (místně specifické podmínky), obecná znalost dějů (př. nepřímá fotolýza)*
- ↪ **Data o procesech** – *znalost rozdělovacích koeficientů (sníh – okolí, atmosféra – rostlina,...)*
- ↪ **Data o prostředí** – *údaje o fyzikálních a chemických vlastnostech prostředí (dynamika parametrů)*
- ↪ **Hodnocení pro komplexní směsi (odpady)** – *heterogenita vlastností (nutné provádět extrapolace z typického zástupce ve směsi)*
- ↪ **Validace výstupů z modelů** – *cross-validace (kalibrační data), srovnání s objektivní realitou*

# All models are wrong...some are usefull

Čím lépe matematické zákony popisují realitu, tím jsou méně přesné, a čím jsou přesnější, tím hůře popisují realitu.

Albert Einstein



Solution of pollution is not dilution