

Jak můžeme hodnotit znečištění

Podle zdroje (*průmysl, zemědělství, doprava*)

Podle zasaženého média (*voda, atmosféra, půda, biota*)

Podle druhu kontaminantu (*geogenní, antropogenní, anorganické, organické*)

A jak studovat?

Chemické analýzy - Identifikace a kvantifikace složek systému, posouzení vlivu na živou složku

Biologické monitorování – stanovení obsahu chemikálie ve vybraném druhu, hodnocení a pozorování druhů jako indikace kvality prostředí

Hodnocení zdravotních rizik –určení nebezpečných vlastností látky či faktoru, definování vztahu dávka – efekt, odhad expozice

smrtná dávka LD (Lethal dose) *udává se v jednotkách hmotnosti látky vztažené na jednotku hmotnosti těla zvířete - nejběžněji mg/kg*

LD50 = dávka, po které uhynulo 50 ze 100 pokusných objektů

- Akutní = jednorázové aplikace
- Chronická = opakované aplikaci

smrtná koncentrace LC (Lethal concentration)

koncentrace látky ve vdechovaném vzduchu

ET50 (tempus effectivum medium) - sledování účinků látek v čase, střední účinná doba, časový úsek mezi podáním léčiva a nástupem účinku u 50 % pokusných objektů

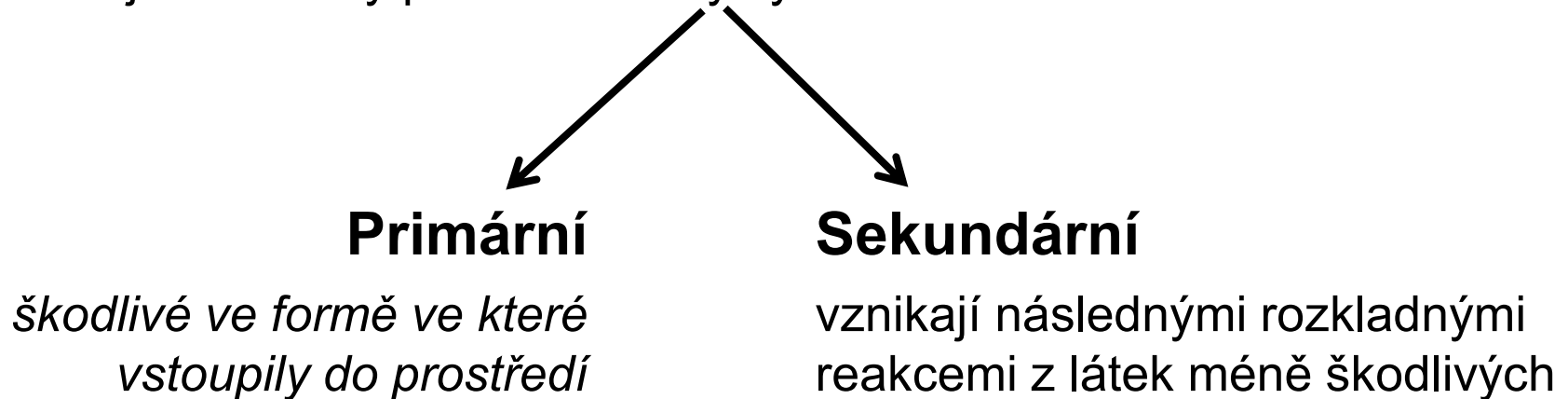
LT50 (tempus letale medium) - časový interval mezi podáním látky a úhynem 50 % pokusných objektů

Kontaminant a polutant

Kontaminant – složka uvolněná do prostředí u které se nepředpokládá škodlivý vliv. Pocházejí z přírodních i antropogenních procesů.

Je přítomen ve velkém množství na špatném místě ve špatném čase

Polutant – složka u které je prokázán škodlivý vliv, případně výskyt překračuje limit daný pro hodnocený systém.



Biokoncentrace

- proces, při kterém dochází k akumulaci látky v živém organismu. Zahrnuje příjem z okolního prostředí a vylučování dané látky organismem.

- vyjadřuje se jako biokoncentrační faktor (BCF)

BCF = koncentrace chemické látky v organismu/koncentrace v okolním prostředí

Bioakumulace

Koncentrace látky v tkáni vzrůstá průchodem více trofickými úrovněmi (umístění v potravinovém řetězci).

Bioobohacování

- pokud začíná být koncentrace látky vyšší v organismu než v jeho potravě
- významné pouze pro látky, které jsou ve vysokých koncentracích v potravě a velmi nízkých koncentracích v okolním prostředí

Mutageneze = genotoxicita je proces při kterém dochází působením mutagenních faktorů **mutagenů** k poškození DNA.

Mutageny = mutagenní faktory

- a) **Chemické** = chemické látky, které narušují přímo DNA (například kyslíkové radikály, dioxiny, těžké kovy, dehet, ethidium-bromid), nebo poškozují buňky
- b) **Fyzikální** = různé druhy záření, které poškozují DNA.
- c) **Biologické** = onkogenní viry, které vstupem do buňky zvyšují šanci na mutace v DNA.

Karcinogen

- způsobuje nebo napomáhá rakovinnému bujení buněk, vede k výskytu rakovinných nádorů.

Každý karcinogen je mutagenem, ne však u každého mutagenu byla prokázána karcinogenní aktivita.

Teratogen

- vnější faktory vyvolávající změny plodu během těhotenství, nejsou spojeny se změnou genotypu.

Endokrinní disruptory

- hormonálně aktivní látky, které přímo nebo nepřímo ovlivňují hormonální systém a narušují funkce endogenních hormonů.

Důsledky porušení procesů řízených hormony

Teratogenita

Poruchy metabolismu

Vznik alergických reakcí

Imunotoxicita

Narušení přirozeného vývoje

Transport chemických látek v ŽP

Životní prostředí

- prostorově uspořádaný dynamicky 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

Rozdělovací koeficienty – K_{ow} , K_{oc} ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Rychlost degradace

Nejriskantnější jsou látky

nízkou reaktivitou - **dlouhý poločas rozkladu**

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

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

Rozdělovací koeficient K_{ow}

- Jeden ze základních rozdělovacích koeficientů
- oktanol jako analog tukových tkání
- vyjadřuje míru hydrofónosti polutantů

N-OKTANOL A VODA (omezeně mísitelná rozpouštědla)

$$K_{ow} = C_o / C_w$$

kde:

C_o je koncentrace látky v n-oktanolu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)

C_w je koncentrace látky ve vodě ($\mu\text{g mL}^{-1}$)

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, teratogenita, sensibilizace, reprodukční toxicita, 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**

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

Organické látky

- Vysoká diverzita s ohledem na strukturu a fyzikálně chemické vlastnosti
- **Přírodní látky**
- **Antropogenní látky**
 - prioritní organické polutanty
 - nové polutanty
- **Xenobiotika** - látky, které nevznikají přírodními procesy a vstupu do organismu jej ovlivňují – farmakologicky, endokrinologicky nebo toxikologicky.

Historie znečištění organickými látkami

- 20. a 21. století = století chemiků
- v roce 1990 – 10 milionů chemicky definovaných látek, každý rok přibude asi 700 nových
- nově vyráběné syntetické látky se mohou volně šířit do prostředí – nevyskytují se v přírodě a nejsou známy jejich dlouhodobé účinky

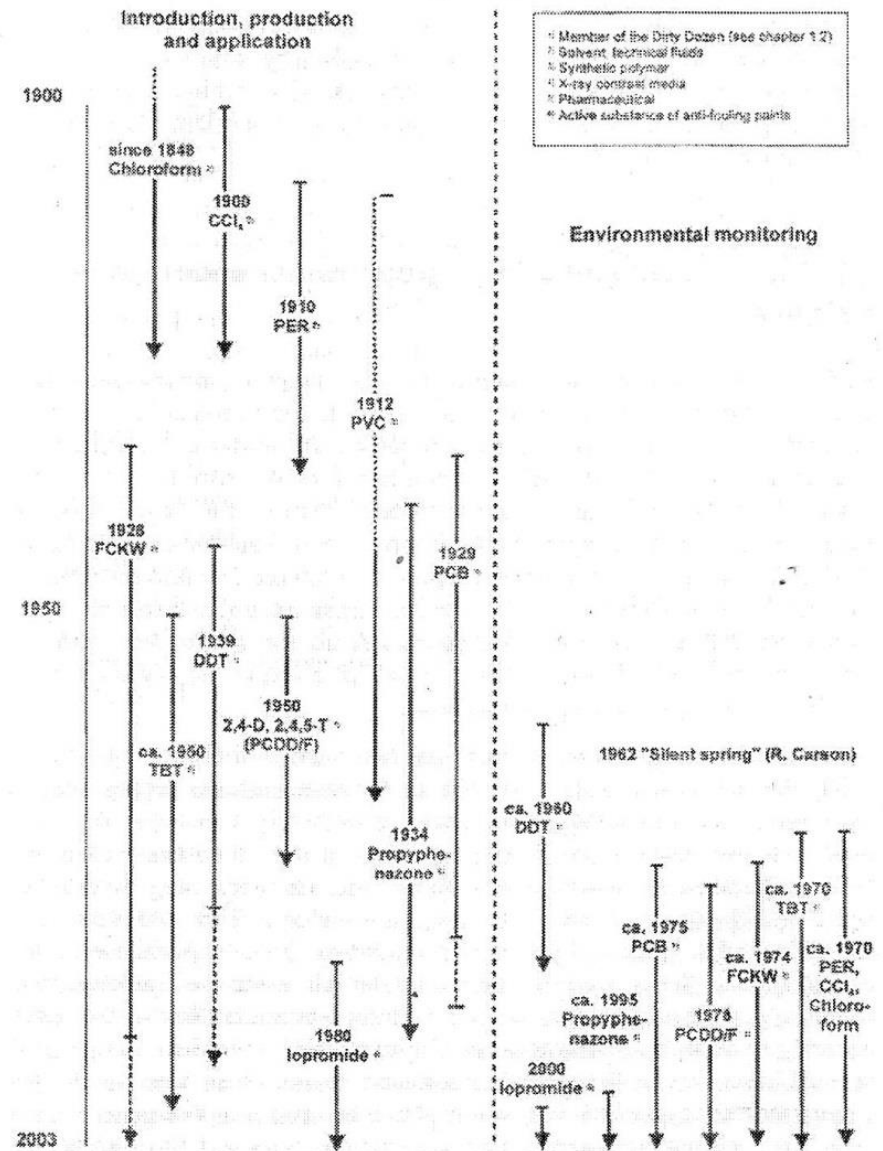
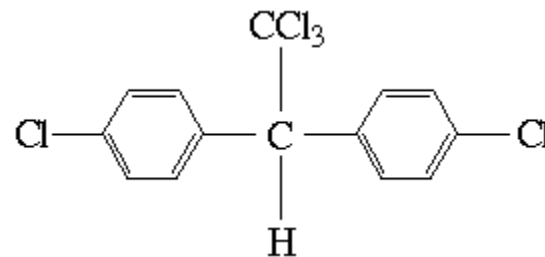


Fig. 1: Time period of application of selected xenobiotics in the technosphere contrasted to the time period of environmental monitoring. Data are adapted from Senthilkumar et al. (1999), Roempp (1995), Ternes and Hirsch (2000) and Scheringer (1999).

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



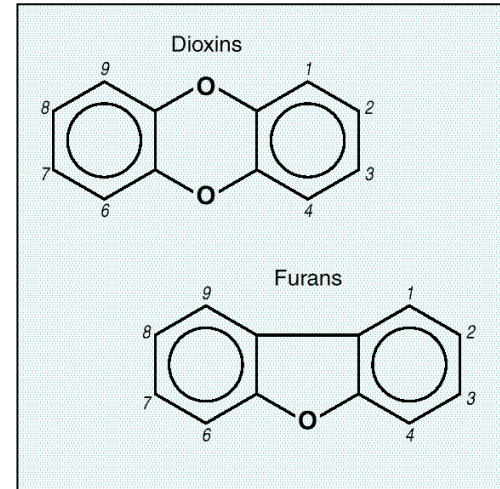
- Dichloro difenyl trichloroethane, C₁₄H₉Cl₅
- jeden z nejčastěji používaných pesticidů na světě
- vytvořen v laboratoři v roce 1873
- insekticidní účinky objevil teprve chemik Paul Hermann Müller v roce 1939
- od druhé světové války používán v masovém měřítku
- v čisté formě bílý krystalický prášek, 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
- vliv na přirozené fungování ekosystému a člověka = narušení hormonálního systému člověka a živočichů **endokrinní disruptor**.

Dioxiny a dioxinu příbuzné sloučeniny

- polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD)
- polychlorované dibenzofurany (PCDF)
- blízké chováním a chemickým složením.
- nízká rozpustnost ve vodě, vysoká rozpustnost v organických rozpouštědlech, schopnost bioakumulace 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

Toxicita

- Ve velmi vysokých dávkách způsobují dioxiny trvalé poškození pokožky známé jako chlorakné.
- V nízkých dávkách je dioxinům připisována teratogenita (vývojová toxicita) a karcinogenita.

Výskyt

- vyskytují se v plynné i pevné fázi. Poločas rozpadu plynné frakce v reakci s fotochemicky vznikajícími hydroxylovými radikály je asi 8,3 dne. Mohou podléhat i rychlejší přímé fotolýze. Pevná frakce může být transportována atmosférou na velké vzdálenosti a vylučuje se suchou nebo mokrou depozicí.

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.

Toxicita

- Objevena velmi brzy 1936-1940 po sérii průmyslových havárií
- akutní toxicita je vzácná (únava, zvracení, žloutenka)
- Nebezpečné je chronické vystavení nízkým dávkám,
- Za nejvážnější jsou považována karcinogenní rizika, ovlivňuje imunitní systém, poškozují játra, teratogenita (snižování plodnosti).

Těžké kovy a toxické kovy

Těžký kov = hustota větší 5 g.cm^{-3} (tj. 5000 kg.m^{-3})

TĚŽKÝ kov \neq TOXICKÝ kov

NE KAŽDÝ KOV JE TOXICKÝ

Be je toxický , ale ne těžký kov,

Fe a Mn jsou těžké, ale ne toxické kovy

Netoxické a “netěžké“ kovy: Ca, Mg, K, Na

Vysoce toxické – nemají žádné známé biologické funkce

Hg, Pb, Cd,

Nedegradovatelné na rozdíl od organických látek

Těžké kovy

- obecně spojovány se znečištěním a toxicitou, ale současně je řada z nich vyžadována v nízkých koncentracích rostlinami a organizmy **ESENCIÁLNÍ PRVKY**

ESENCIÁLNÍ PRVEK:

- Jeho nedostatek způsobuje poruchy růstu případně metabolické změny
- Je nenahraditelný jiným prvkem
- Ca, Mg, Na, K, Fe, I, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Se, Cr, Sn

TOXICKÉ KOVY, POTENCIÁLNĚ TOXICKÉ KOVY:

- Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, Zn

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:

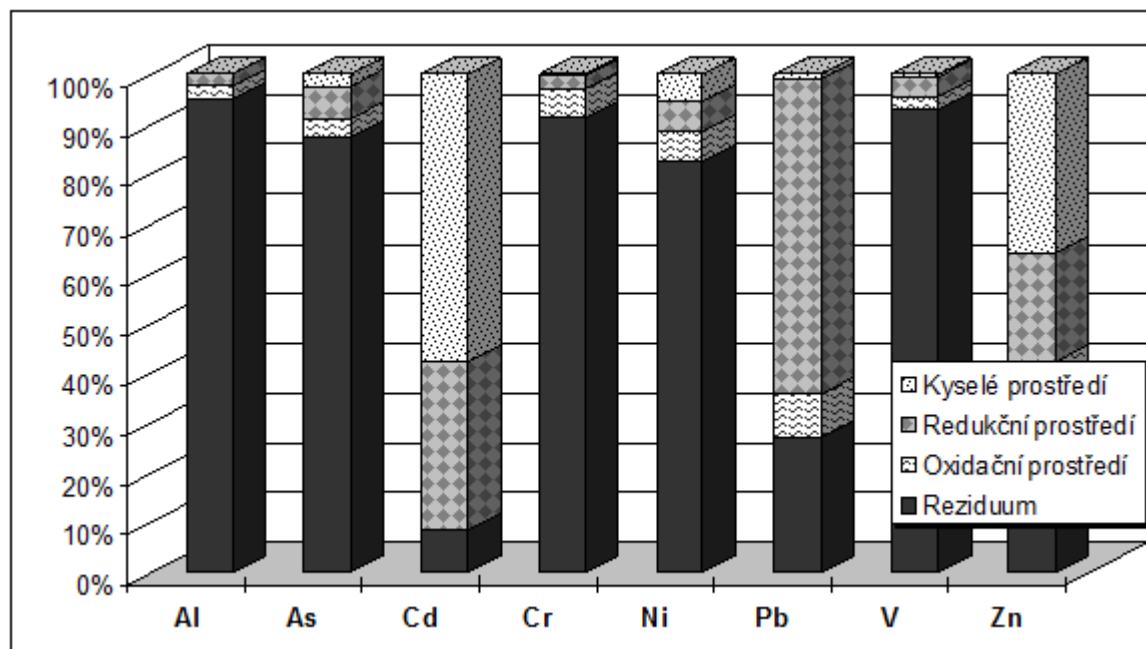
- a) Hornictví, haldy
- b) Průmysl
- c) Atmosferická depozice
- d) Zemědělství
- e) Uložiště odpadů, popílků

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:

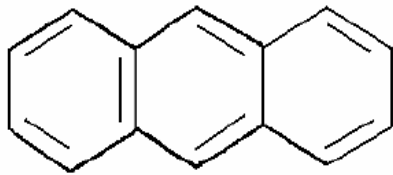
- 1) Biodostupnost
- 2) Migraci, mobilitu a reaktivitu v sedimentu



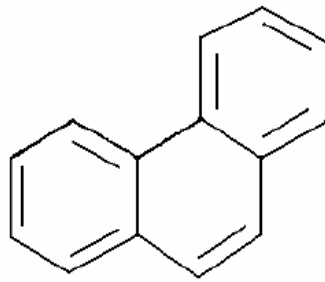
PAU

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

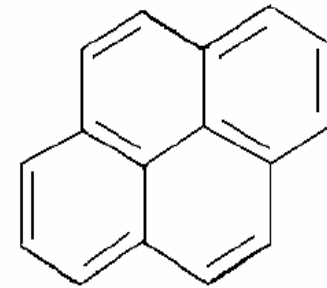
- stabilní, mají schopnost dlouhodobě přetrvávat v životním prostředí
- až na výjimky (naftalen, antracen) se cíleně nevyrábějí
- tvořené dvěma nebo více kondenzovanými aromatickými jádry v lineárním, angulárním nebo klastrovém uspořádání.



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.

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)perylene, 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 vodních prostředí v podobě atmosférického spadu
- V atmosféře fotolytické a chemické transformace, ale většina reakcí je velmi pomalá
- dálkový transport

(b) OSTATNÍ

- Mikrobiální syntéza
- Vulkanická činnost

(c) Přeměna OH v sedimentech = vznik fosilních paliv

Diageneze = biologická, chemická a fyzikální přeměna OH do 50 °C

Katageneze = přeměna v intervalu 50 – 200 °C

Ropa

- složení velmi proměnlivé,
- n-alkany, isoprenoidy, sterany, terpany, monoaromatické, polyaromatické uhlovodíky
- v přírodních podmínkách příspěvek minimální, uloženy v nepřístupném kolektoru

Uhlí

- 70-75% uhlíku se vyskytuje v aromatické podobě; 6- ring aromatics dominují, - *benz[a]anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[e]pyrene, dibenzo[c,d,m]pyrene, perylene, a phenanthrene*

ANTROPOGENNÍ ZDROJE

- nedokonalé spalování OH za vysokých teplot, nejefektivnější produkce PAU při teplotě 780 °C
- průmyslové (výroba tepla a elektrické energie, výroba plynu, koksu)
- zpracování černouhelného dehtu
- zpracování ropy
- výroba barviv, pesticidů, léčiv, spalovny odpadů apod.
- spalování uhlovodíků v dopravě
- neprůmyslové - požáry, domácí topeniště
- kouření

spalování = proces rychlé oxidace, termická přeměna organických paliv za dostatečného přístupu kyslíku na tepelnou energii

pyrolýza = termický rozklad organických materiálů za nepřístupu kyslíku, ohřev organických sloučenin nad mez termické stability, následné štěpení na stálé nízkomolekulární produkty a tuhý zbytek

Toxicita PAU

- mají dráždivé účinky na oči a kůži, působí fotosensibilizaci
- indukuje zánětlivé procesy
- negativní účinky na ledviny a játra
- ovlivněna substitucí na jádře
- **karcinogenní a mutagenní,**
- škodliviny s pozdním účinkem,

Příklad:

Pyren - běžně považován za nekarcinogenní a nemutagenní sloučeninu, jeho nitroderiváty vykazují vysokou mutagenitu (vznik při pečení a vaření = tepelná úprava masa obsahujícího dusitany)

16 prioritních EPA PAU

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

Mutagenní látky v bytovém interiéru

1. Radioaktivita (radon)
2. Formaldehyd
3. Azbestová vlákna
4. Pevné a plynné produkty vznikající při vaření
5. Biologické znečištění (bakterie, plísně, viry) - aflatoxiny
6. Bromované zpomalovače hoření
7. Ftaláty