

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ I

Environmentální procesy

(04)

Chemické látky v prostředí – základní definice a pojmy

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

(04) Chemické látky v prostředí – základní definice a pojmy

Chemické látky v prostředí – základní pojmy a definice.

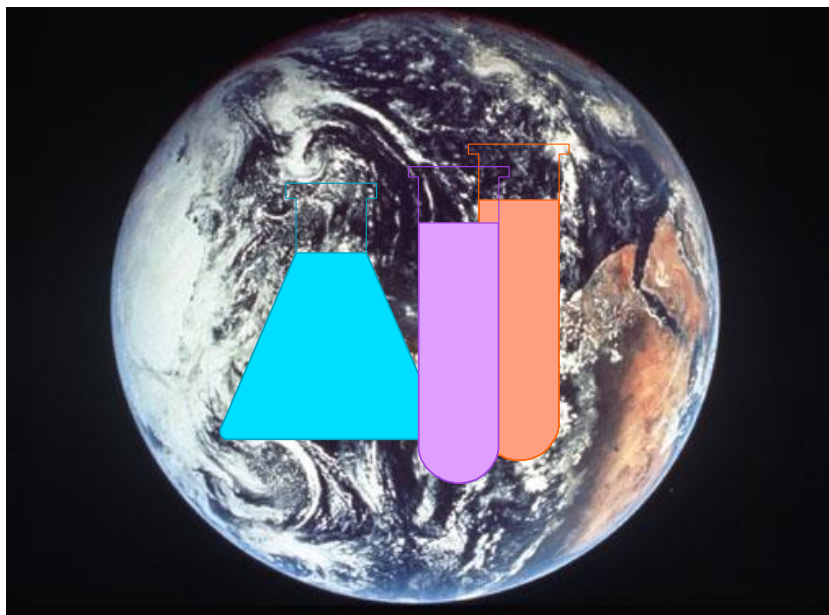
Environmentálně nebezpečné chemické látky.

Osud chemických látek v prostředí.

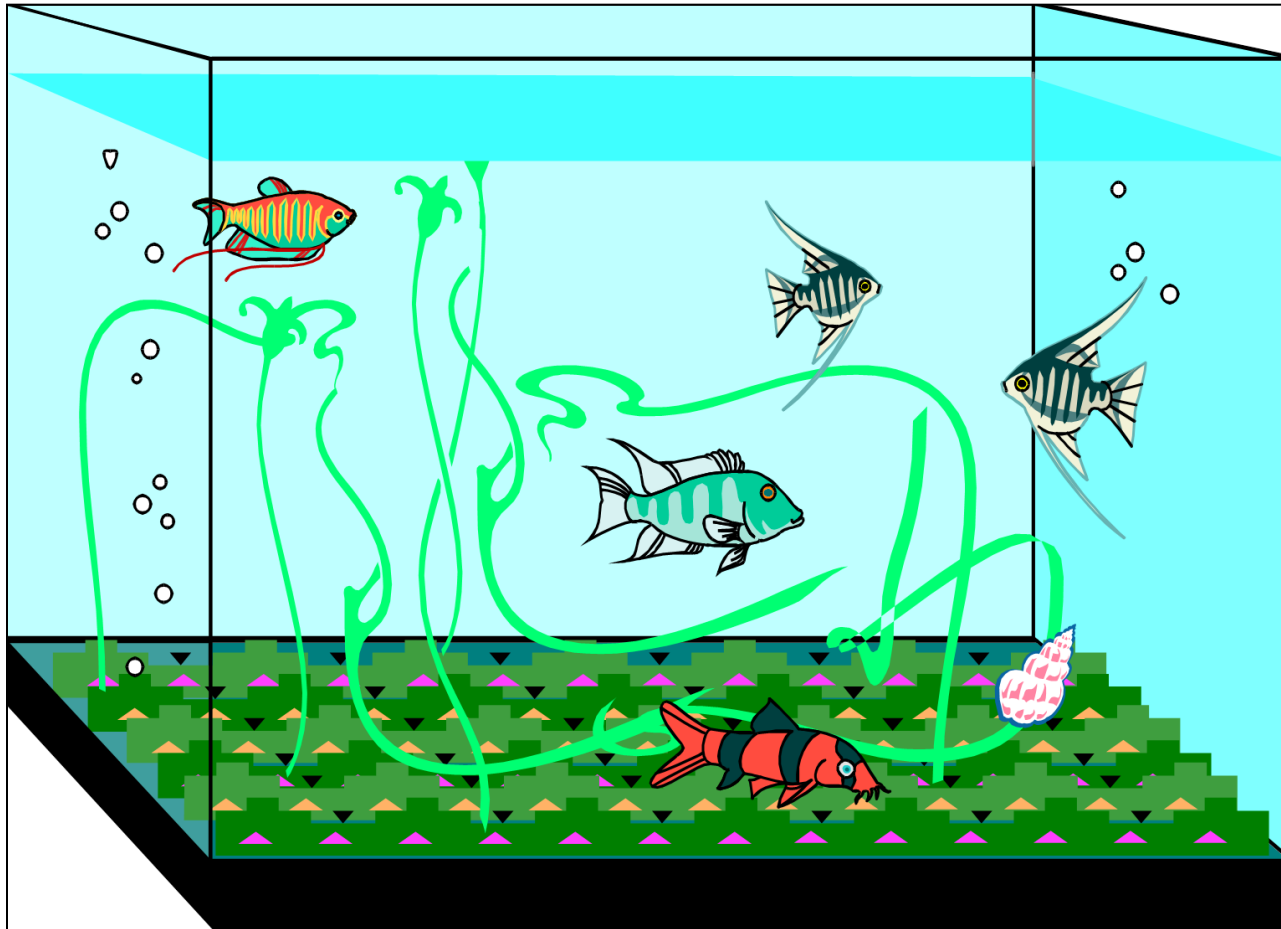
Environmentální chemie - současné přístupy a trendy

aneb

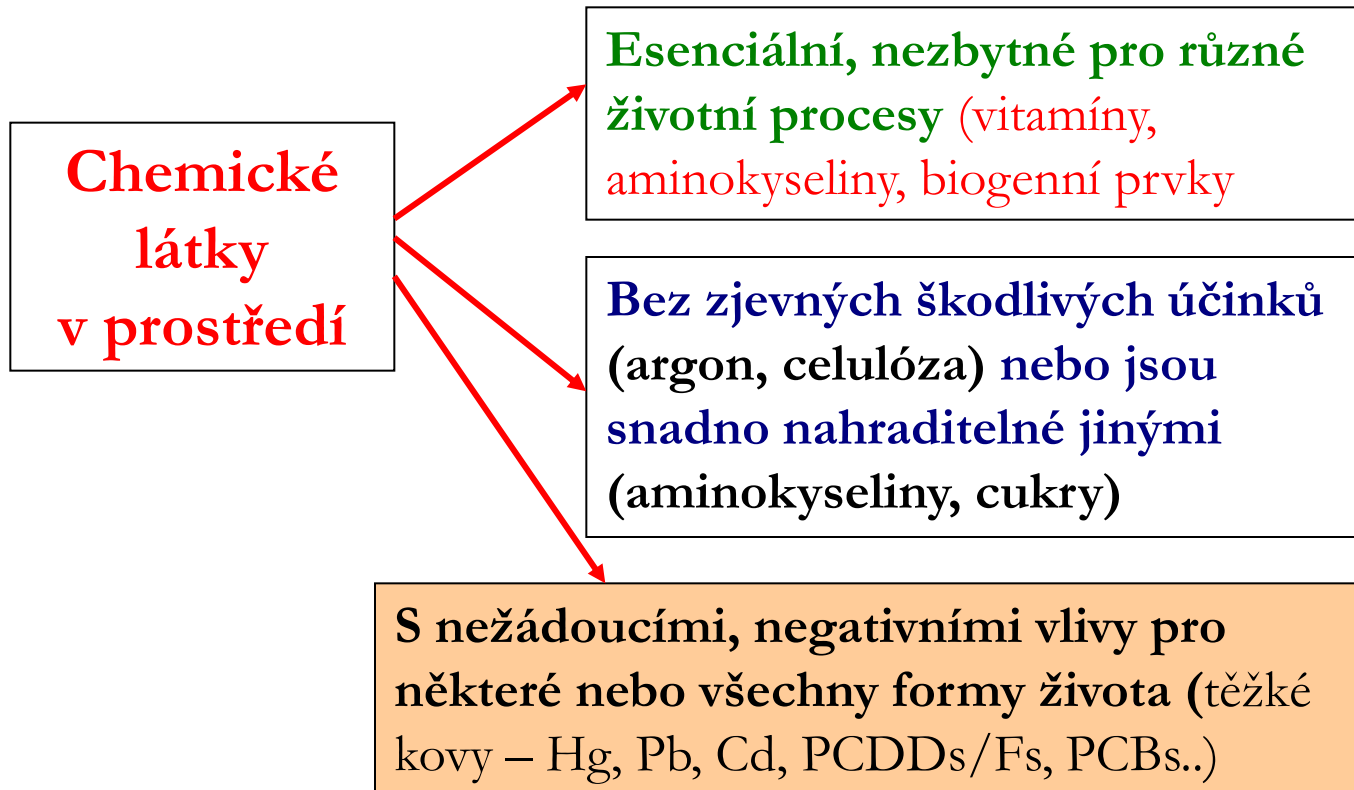
Chemie vně reakční nádoby



Ekotoxikologie - Studium vlivů chemických, fyzikálních a biologických faktorů na populace a společenstva nehumánních druhů



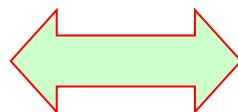
Chemické látky - > 65 000 000



Hodnocení výskytu chemických látek v prostředí

Chemické látky v prostředí

Chemická struktura



Biologická aktivita

Co znamená přítomnost chemických látek
v prostředí pro živé organismy ?

Riziko spojené s jejich přítomností – akutní,
chronické

Definice, základní pojmy

Škodlivina / polutant

Chemická látka přítomná v prostředí v koncentraci vyšší než je přírodní jako důsledek lidské aktivity a mající široké, nežádoucí vlivy na prostředí

Cizorodá látka / xenobiotikum

Sloučeniny antropogenního původu, přírodě cizí

Jed

Všechny látky jsou jedy, nic není bez jedovatých vlastností. Je to pouze dávka, která činí z látky jed.

Paracelsus, 1493 – 1541

Sekundární toxicita

Antropogenní látky v prostředí

Od průmyslové revoluce

↪ nárůst koncentrací antropogenních chemických látek v prostředí [man-made chemicals]

Proč ??

- ↪ **Populační exploze**
- ☞ **Zemědělství**
 - ☞ **Průmysl**
 - ☞ **Válečné konflikty**

Kontaminace vs. znečištění

- ↪ **Kontaminace** = chemická(é) látka(y) jsou přítomny v koncentracích vyšších je přírodní pozadí
- ↪ **Znečištění** = chemická(é) látka(y) jsou přítomny v koncentracích způsobujících negativní dopad

Co je škodlivé ?

Co je škodlivé ?

- ↪ Smrt
- ↪ Vážné poškození
- ↪ Vážné onemocnění
- ↪ Genetické mutace
- ↪ Vrozené vady
- ↪ Snížení obranyschopnosti
- ↪ Neurotoxicita

Znečištění

Kontaminace:

↪ Nevykazuje škodlivé účinky

Znečištění:

↪ Škodlivé účinky jsou přítomny

Mohou to být stejné chemické látky, záviset bude na:

↪ Koncentraci

↪ Organismu

↪ Přítomnosti dalších látek

Typy polutantů

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
 - ☞ biologické procesy
 - ☞ chemické reakce

Cause - effect paradigm: nothing new....



Paracelsus (1493 - 1541)

What is there which is not a poison?

↪ All things are poison and nothing without poison.

↪ Solely the dose determines that a thing is not a poison.'



Definice, základní pojmy

Toxicita

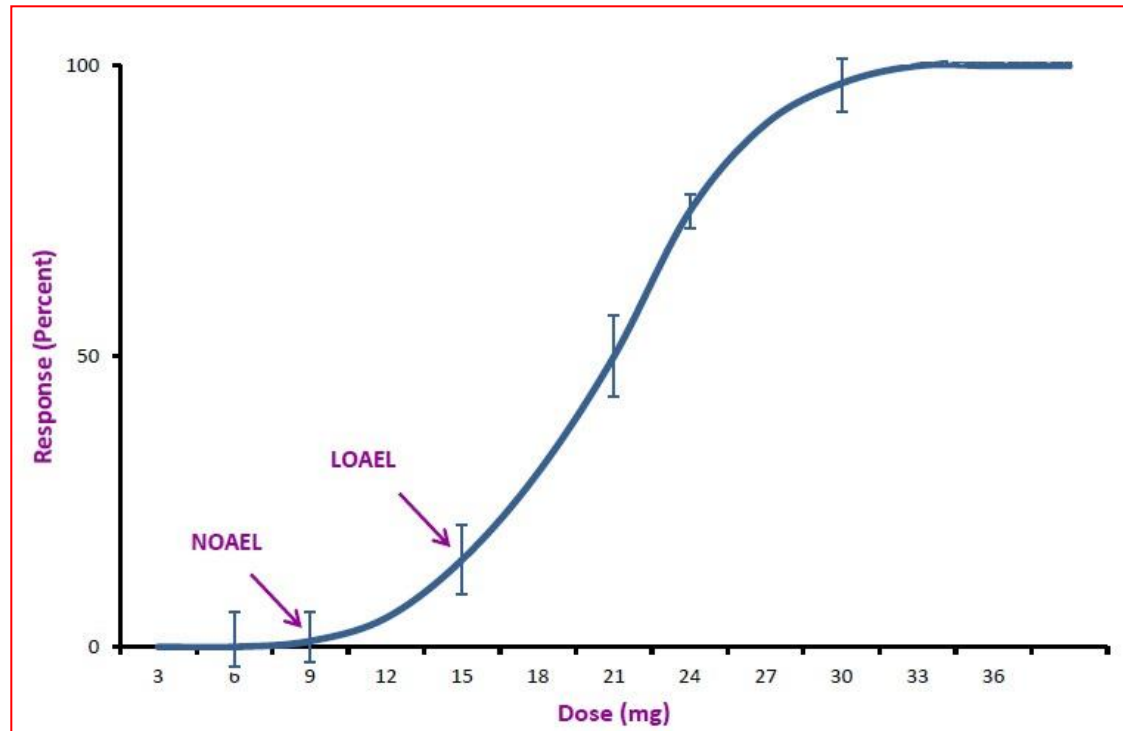
Toxicita (toxicity) – schopnost látky poškozovat živý organismus, je dána jejími fyzikálně-chemickými vlastnostmi

Expozice

Expozice (exposure) – proces, při kterém organismus přichází do styku s látkou a při kterém lze předpokládat přestoupení hranice organismu.

Expoziční cesty (inhalační, perorální, dermální..)

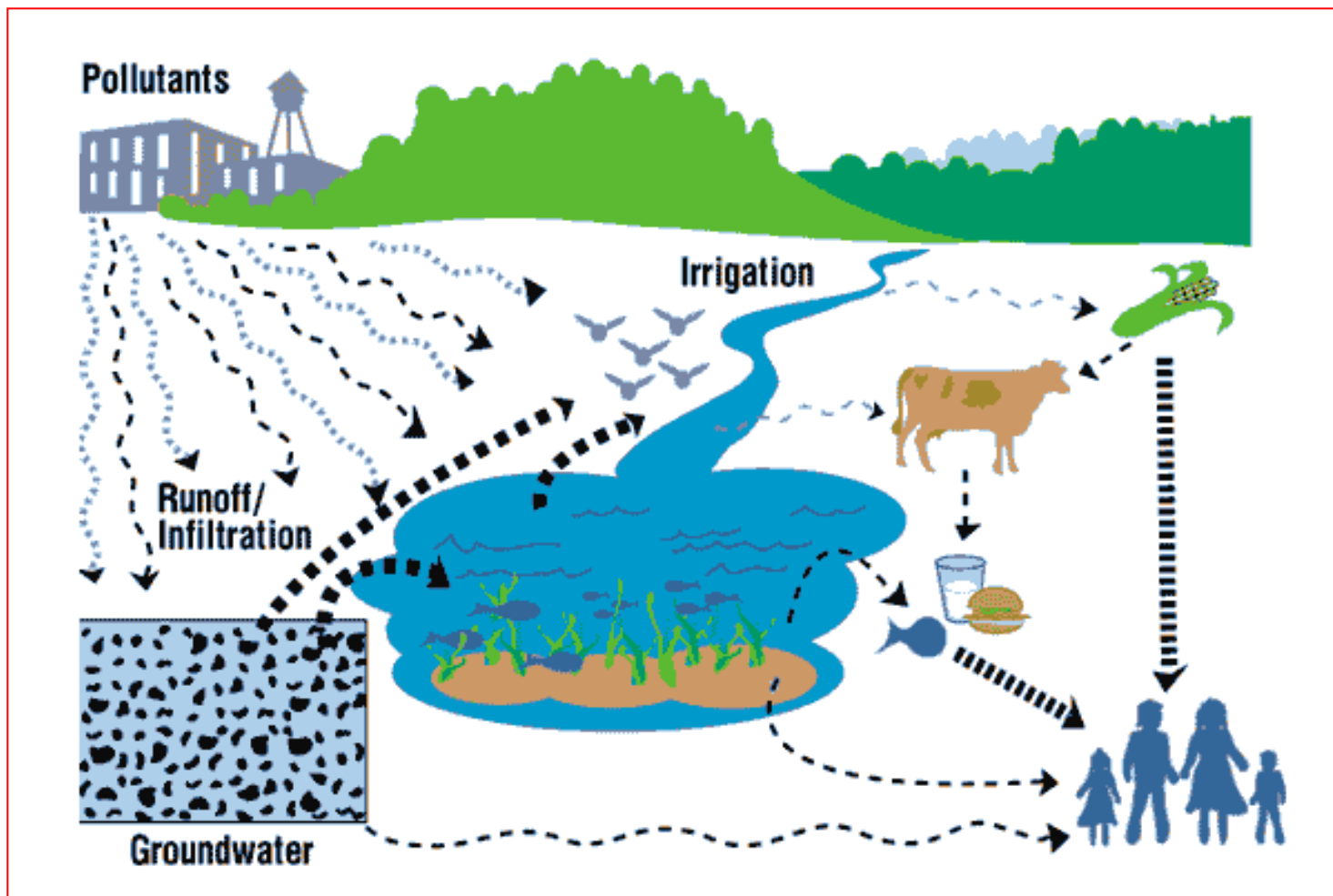
Křivka dávka - odpověď



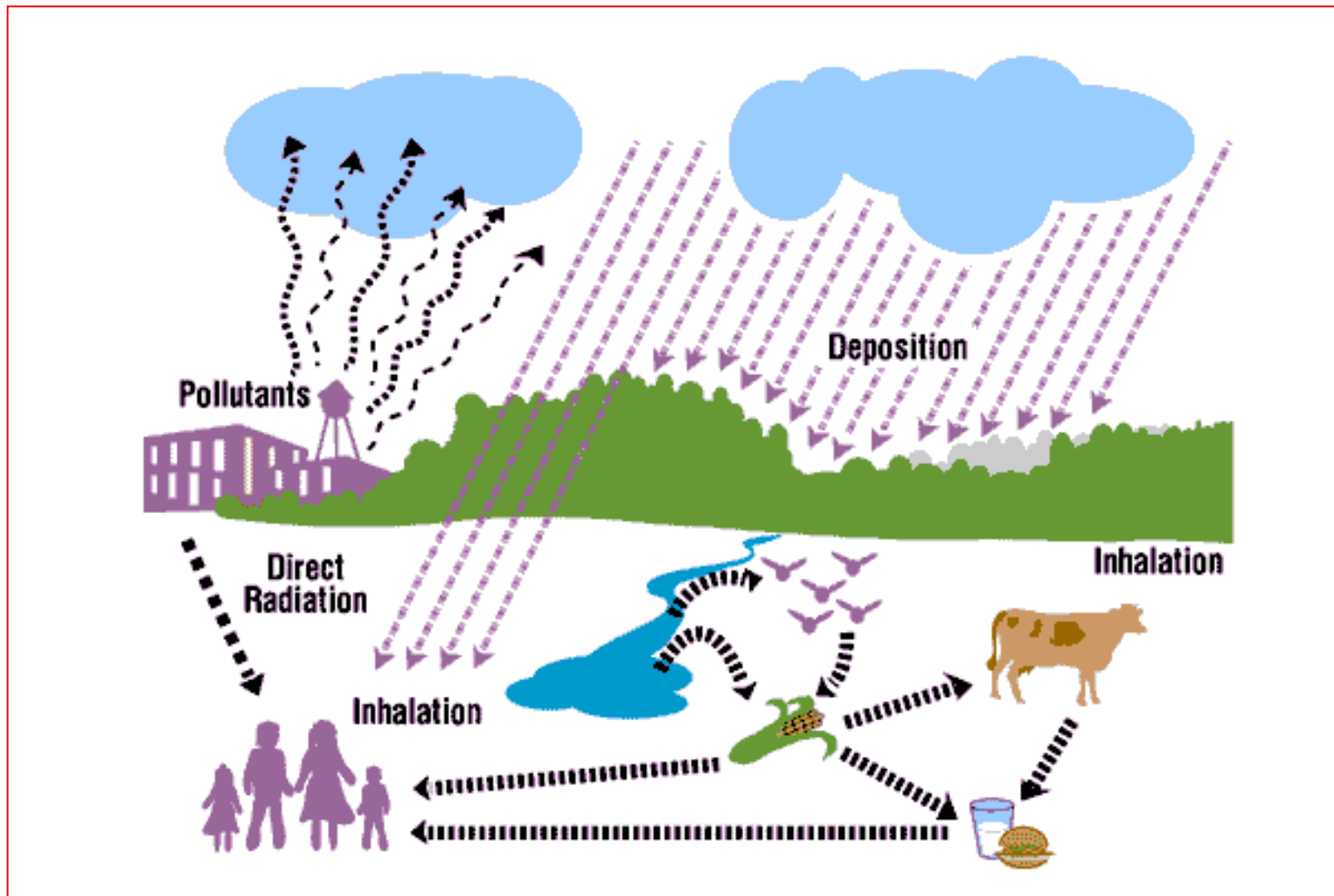
NOAEL: It is the highest data point at which no observed adverse effect was found.

LOAEL: It is the lowest data point at which observed adverse effect was found

Expozice



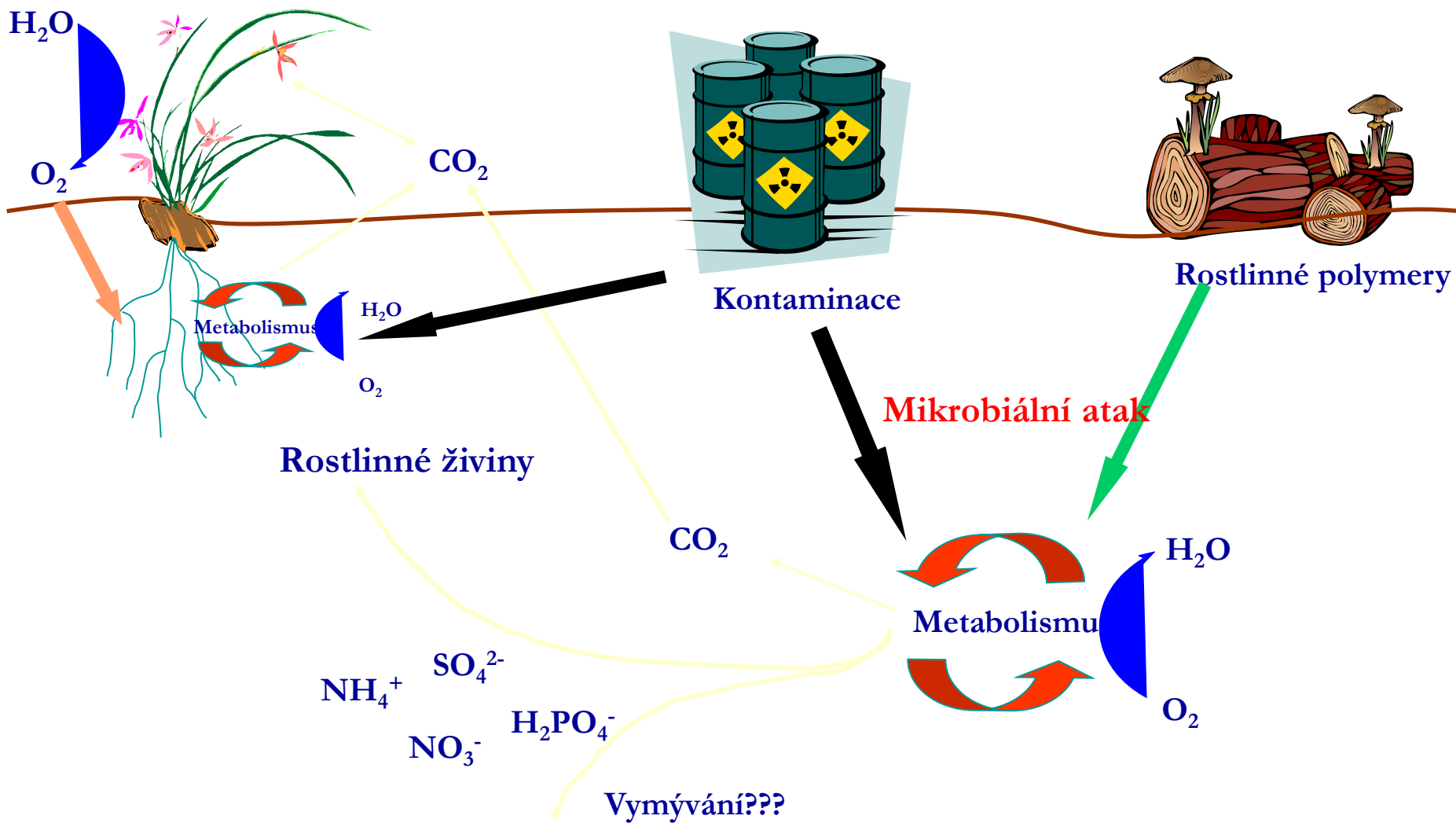
Expozice



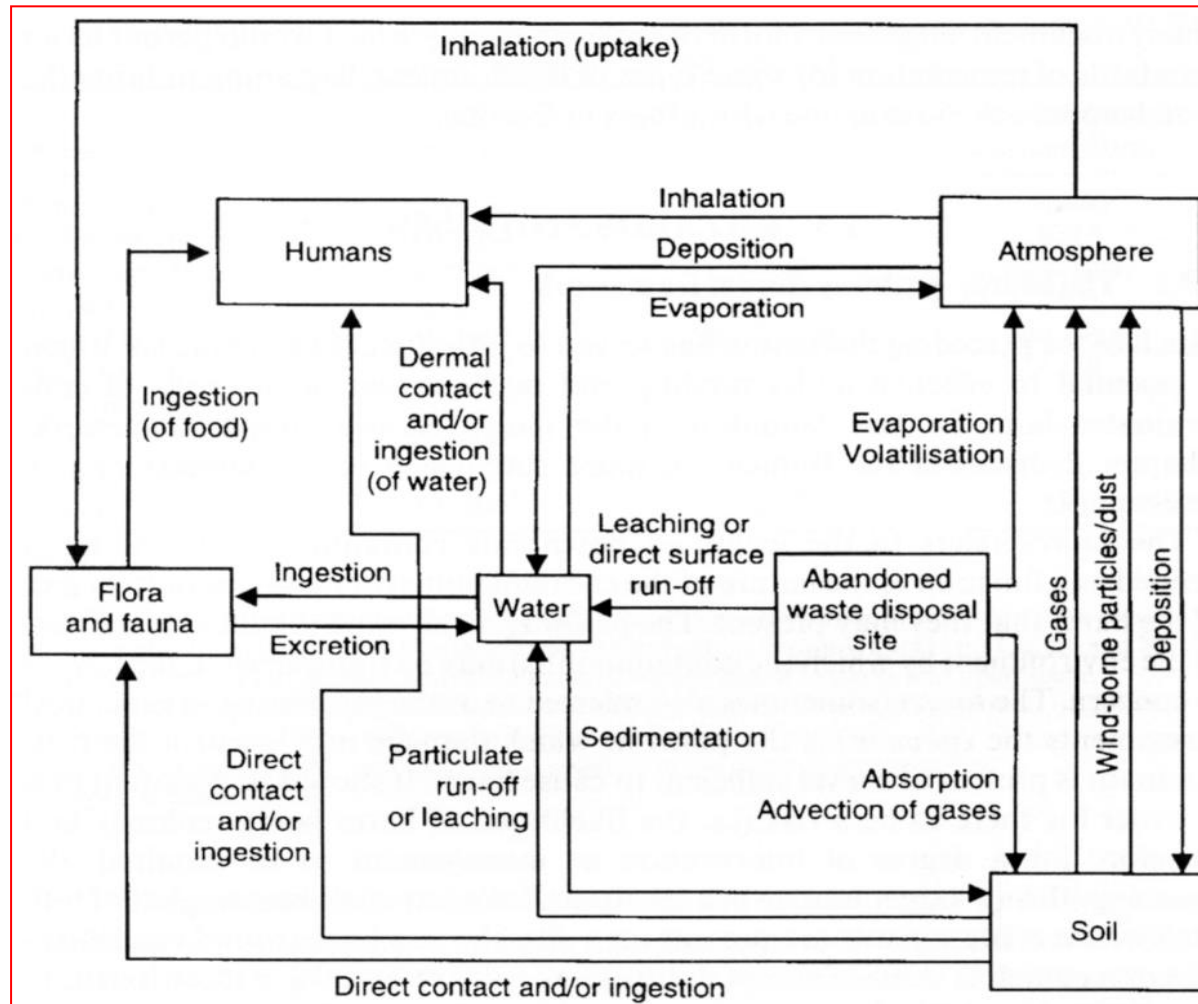


Energie

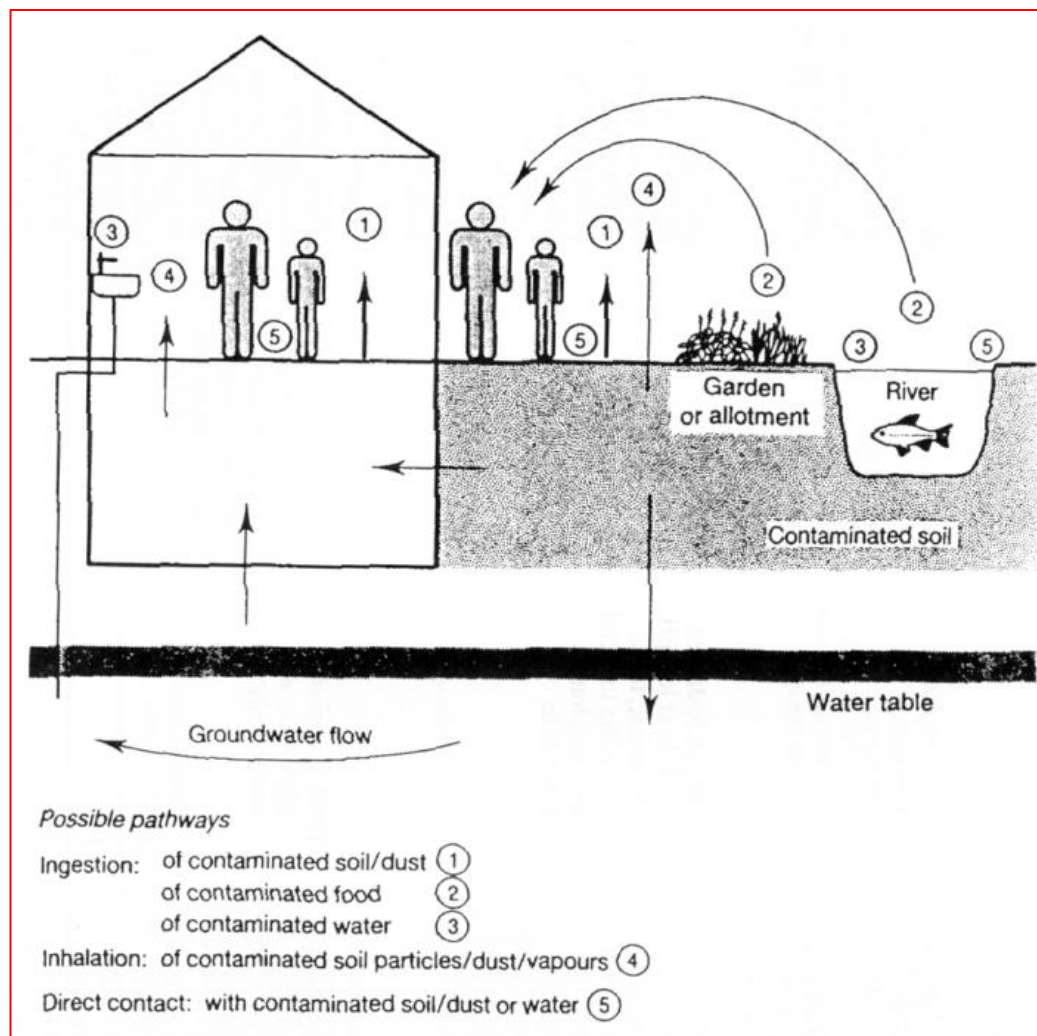
Cyklus kontaminantů



Cesty kontaminace a expozice



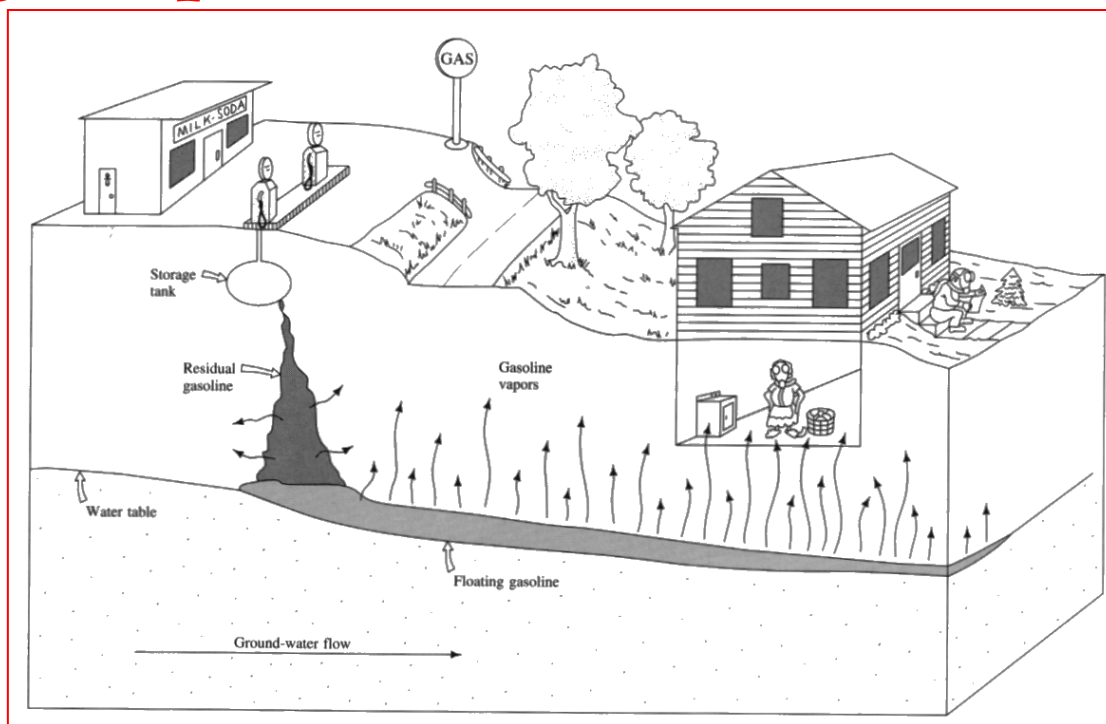
Expozice lidské populace



Fyzikální, chemické a biologické mechanismy řídicí migraci polutantů

Příklady:

- ↪ Vstupy chemických látek z půd (vymývání)
- ↪ Transport vodou v nasycených a nenasycených půdních zónách
- ↪ Tok volné fáze (LNAPL migrace)
- ↪ Sorpce
- ↪ Biodegradace



[C.W.Fetter, 1999]

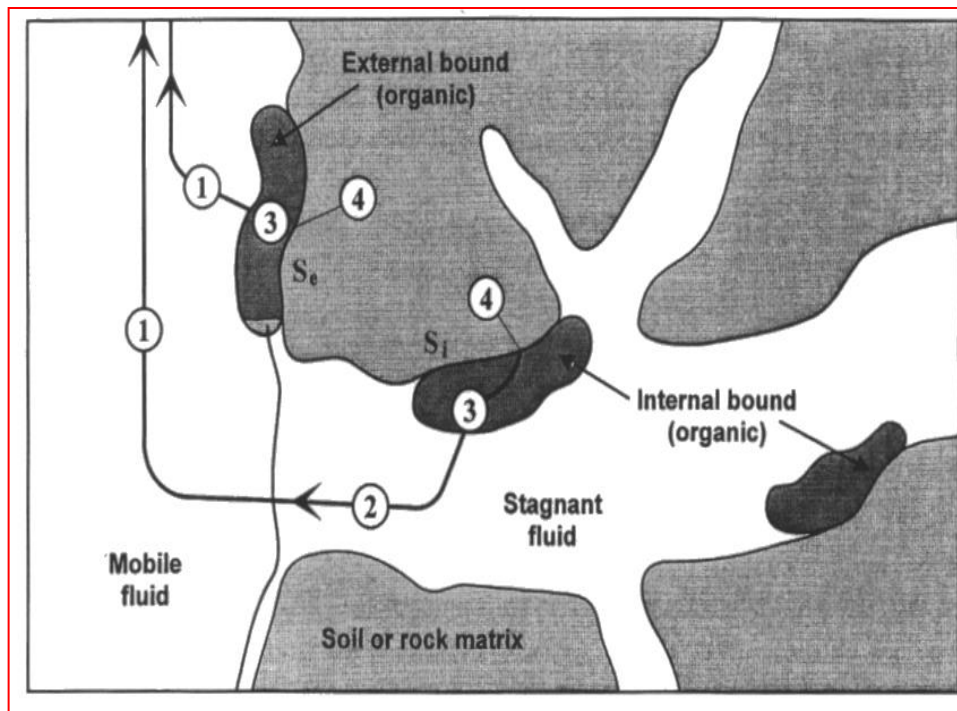
Chování chemických látek

Společným jevem je **adsorpce** rozpuštěných látek na povrchu tuhé fáze.

Typické pro hydrofóbní organické látky.

Podobně některé kationy kovů mají afinitu k jílovým minerálům a může docházet k **iontové výměně**.

Rozpuštěné látky také **difundují** z/do zón s nízkou rychlostí toku.



[E.K.Nyer et al., 1996]

Definice, základní pojmy

Dávka

Dávka (dose) – množství látky vstupující do organismu během expozice vztažené na jednotku tělesné hmotnosti a jednotku času (např. $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)

Účinek

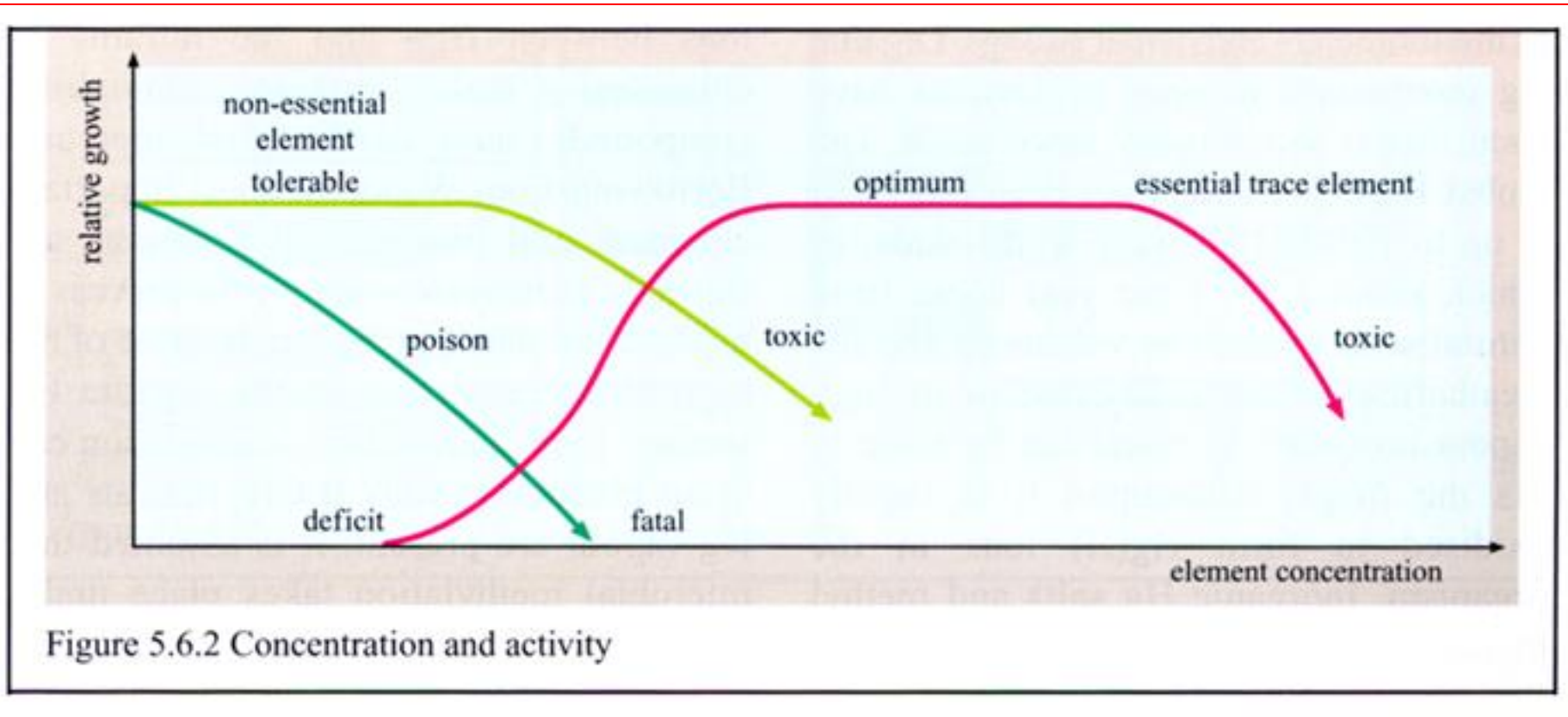
Výsledek interakce chemické látky s živým organismem

Účinek (effect) – kvalitativní pojem (hepatotoxický, genotoxický...)

Odpověď (response) – měřitelná míra téhož (změna aktivity některého jaterního enzymu..)

Vztah dávka – účinek (dose - response curve)

Koncentrace a účinky

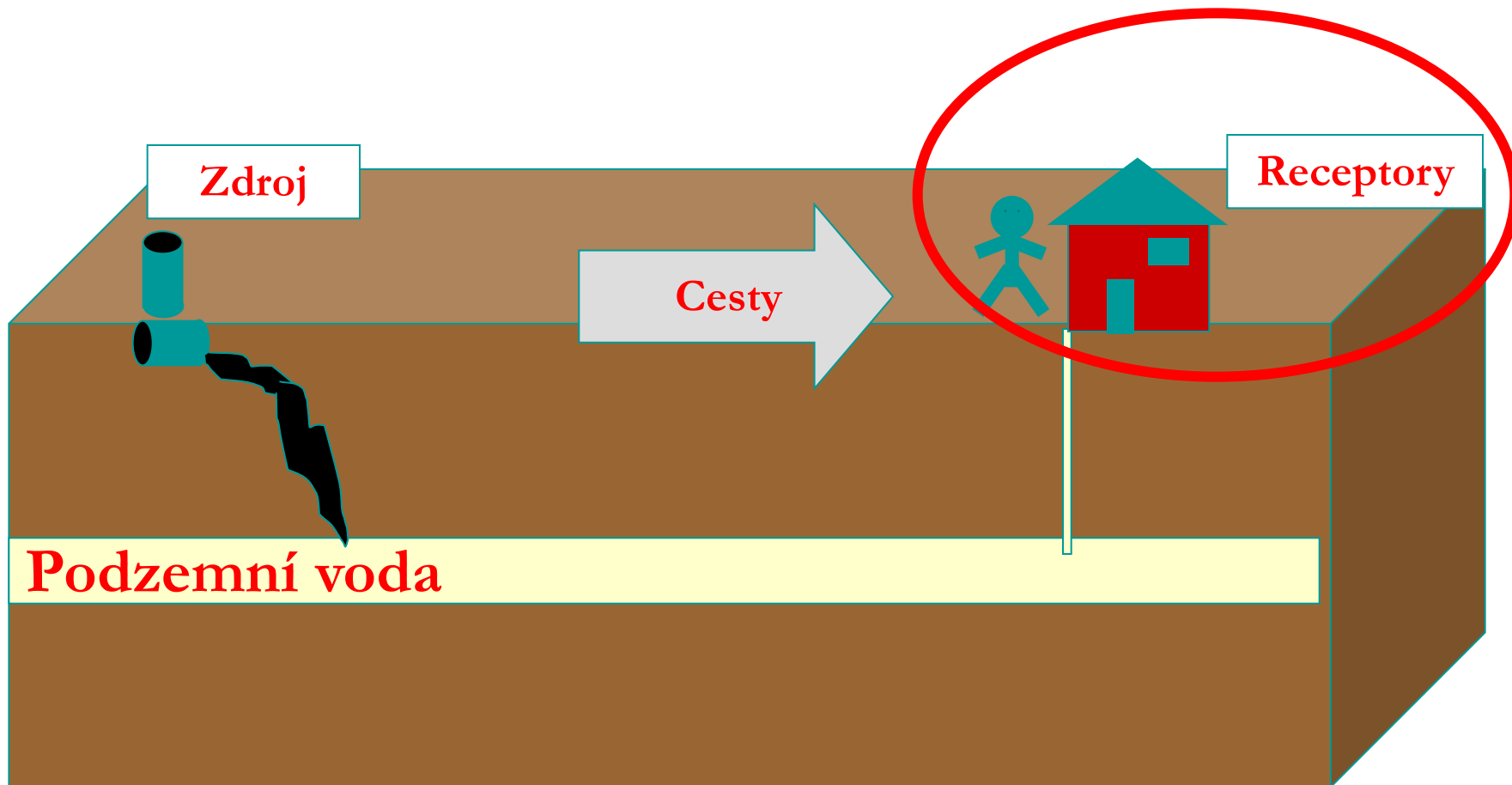


Definice, základní pojmy

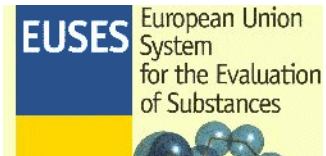
Druhy účinků

- ↪ **akutní** – expozice vysokou koncentrací toxické látky,
- ↪ **chronický** – opakovaná, dlouhodobá expozice relativně nízkými koncentracemi
- ↪ **genotoxický** – ovlivnění genetické informace (mutagenní, teratogenní, karcinogenní)

Koncept rizika pro lidskou populaci



Hodnocení rizik



Expozice

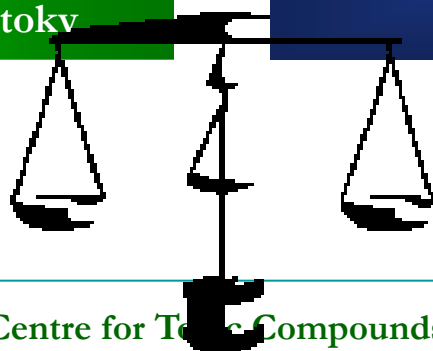
Účinky



Laboratorní (a terénní) studie
Testy ekotoxicity

Předpovídaná expoziční
koncentrace (PEC)

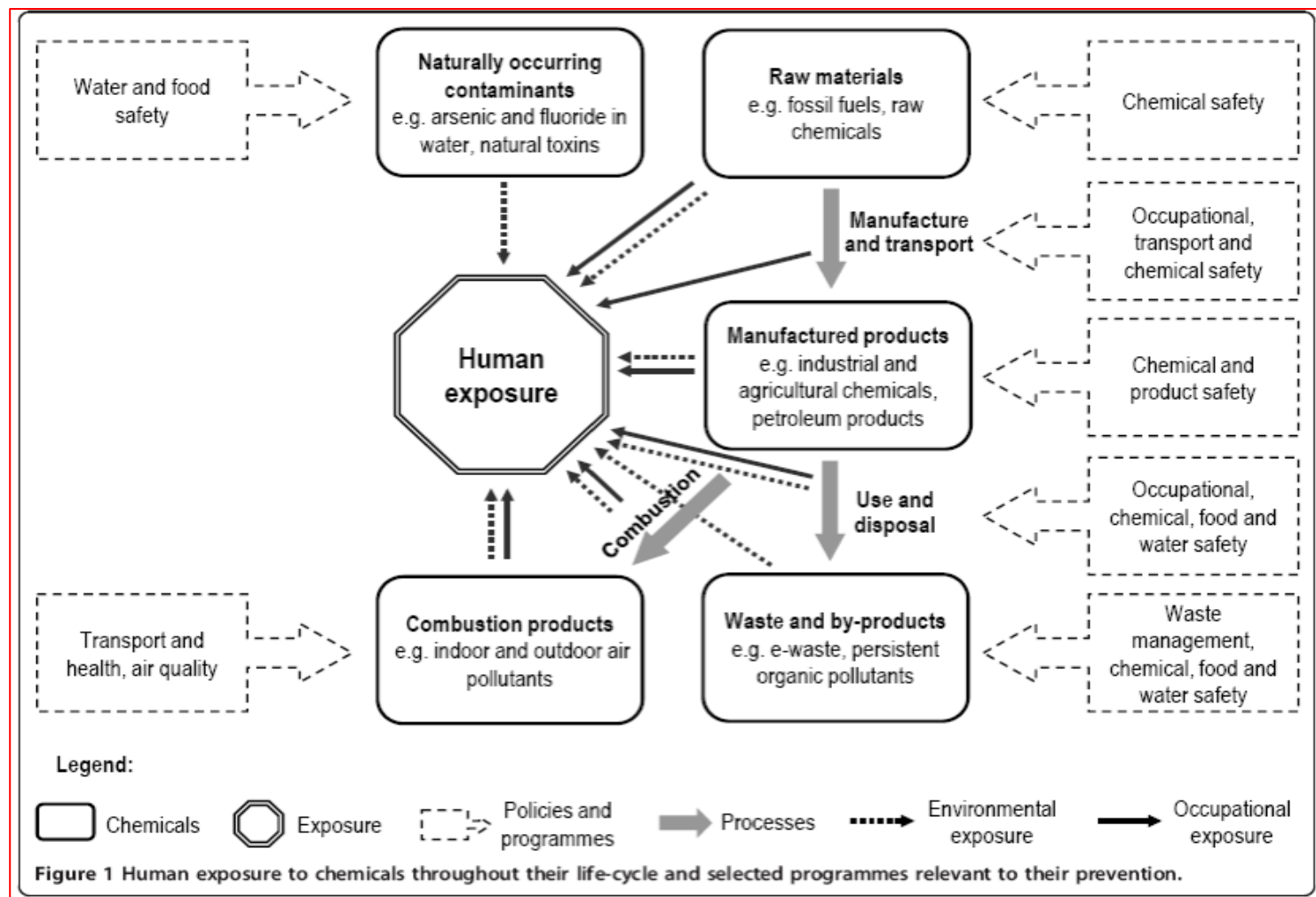
Předpovídaná koncentrace
bez účinku (PNEC)



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Chemické látky - > 65 000 000



Definice, základní pojmy

Persistence

Environmentální persistence – představuje odolnost látky vůči rozkladu – chemickému, fotochemickému, termickému, biochemickému – charakterizuje dobu setrvání (života) chemické látky v prostředí.

Nejčastěji se vyjadřuje pomocí **poločasu života ($t_{1/2}$)**, tedy doby, kdy koncentrace sledované látky klesne na polovinu původní hodnoty v dané složce prostředí.

Definice, základní pojmy

Persistence

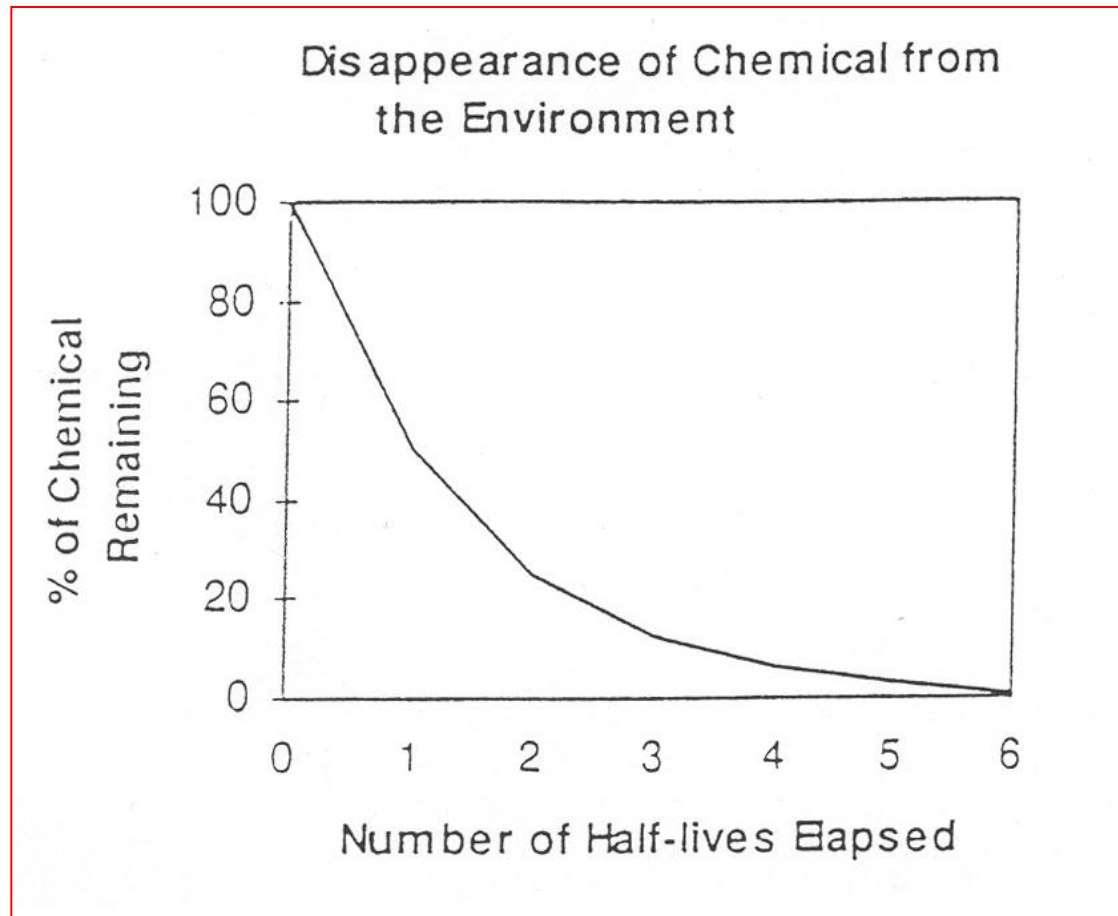
Persistence za daných environmentálních podmínek závisí na:

- ↪ vlastnosti dané sloučeniny

- ↪ vlastnosti dané složky prostředí
 - intenzita slunečního světla
 - koncentrace hydroxylových radikálů
 - složení mikrobiálních společenstev
 - teplota...

Definice, základní pojmy

Persistence



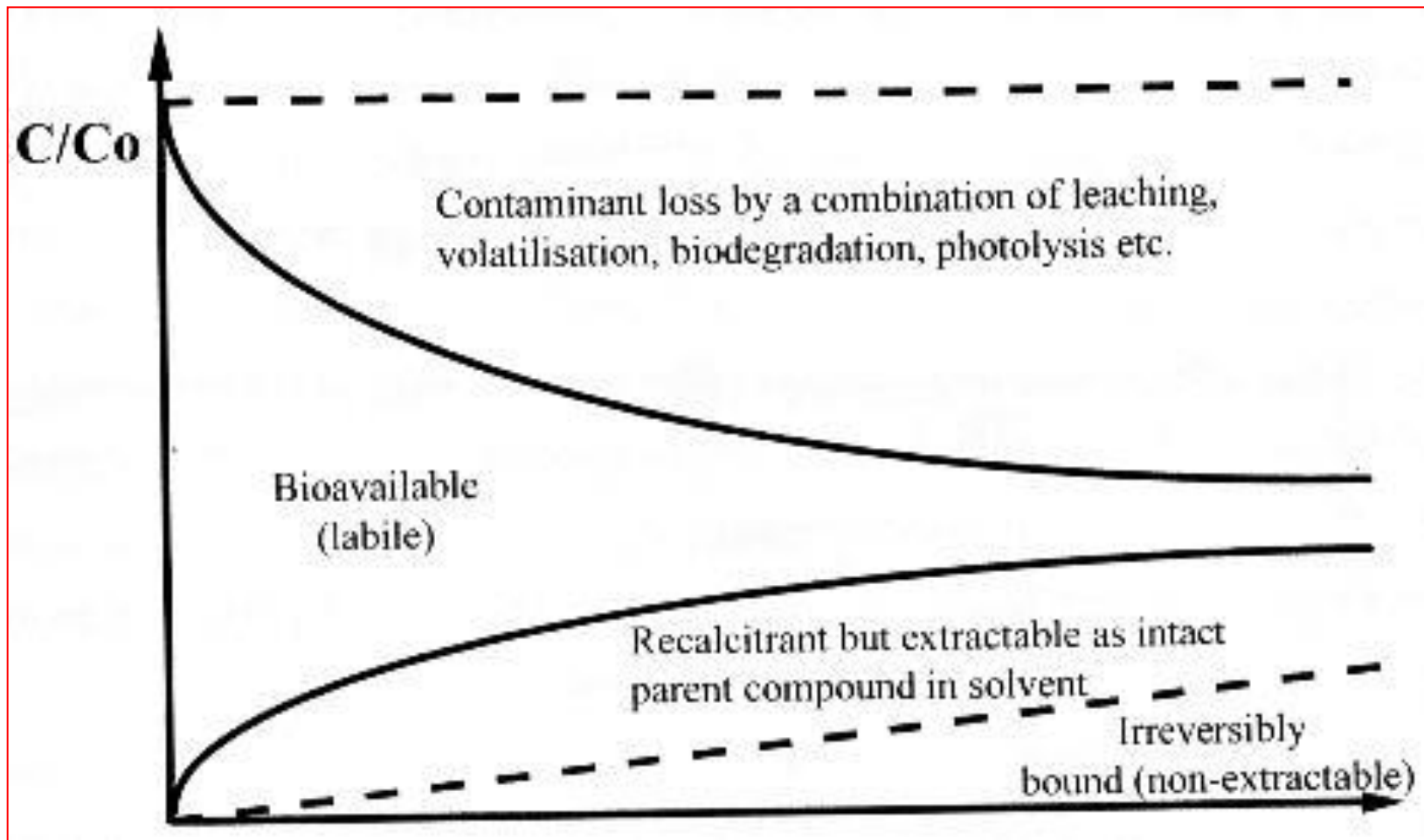
Definice, základní pojmy

Biodostupnost

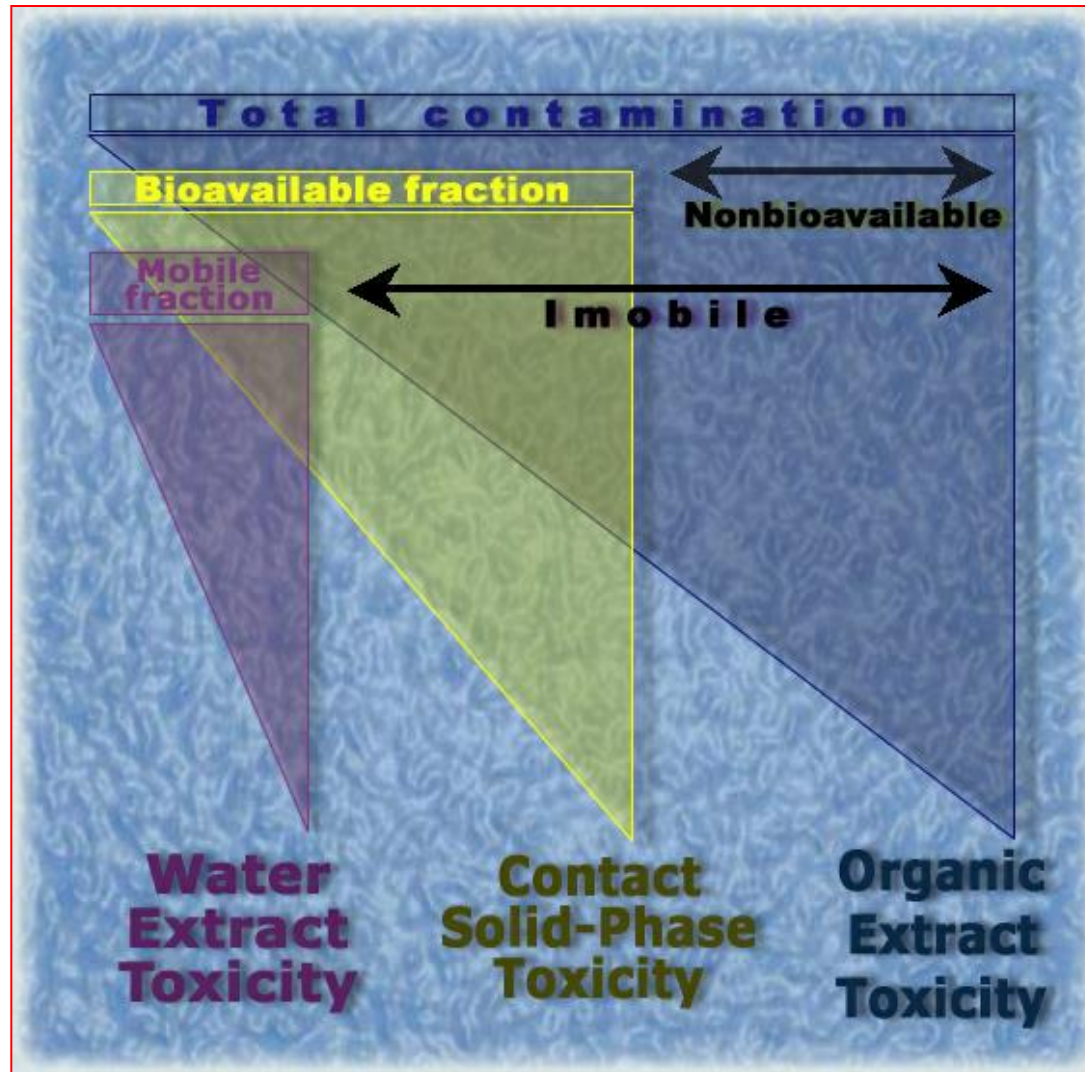
Biodostupnost (bioavailability) – chemická látka je biodostupná, když může být přijímána organismem z okolního prostředí (voda, sedimenty, půdy, potrava..).

Je funkcí vlastnosti dané sloučeniny (forma výskytu, polarita, rozpustnost ve vodě..) a fyzikálních a chemických vlastností prostředí, ve kterém se nachází (sorpce..).

Schéma možných forem výskytu POPs v pôdách alebo sedimentech (C_0 = koncentrace v čase $t = 0$; C = koncentrace v čase t)



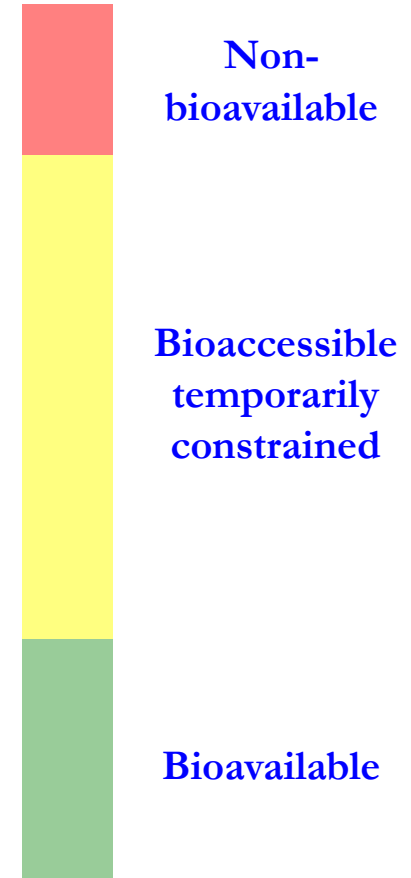
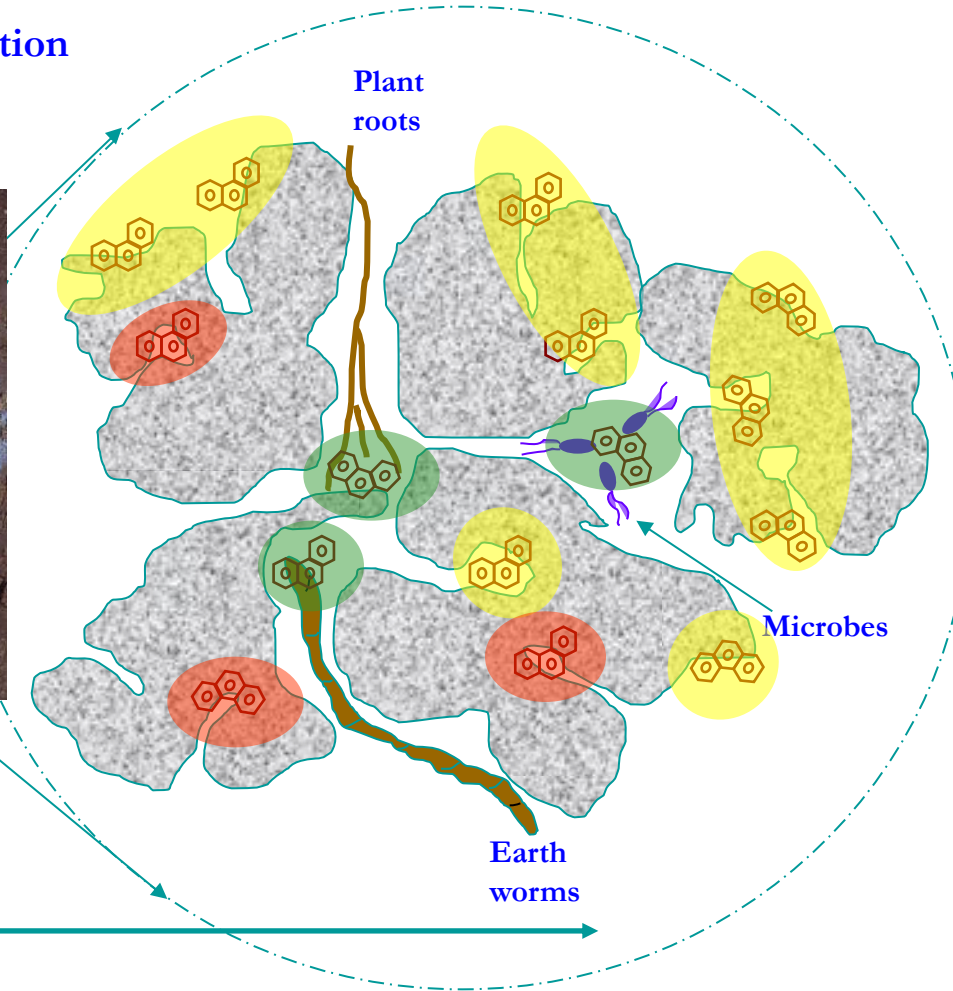
Biodostupnost



Biodostupnost – omezená biodostupnost hydrofóbních organických látek

Adapted from: Semple et al., 2004, *ES&T* 38: 209A

Slow biodegradation as problem



Definice, základní pojmy

Bioakumulace

Bioakumulace (bioaccumulation) – je proces, během kterého jsou chemické látky **akumulovány** organismy přímo z okolního média (biokoncentrace) nebo/a prostřednictvím potravy kontaminované těmito sloučeninami (bioobohacování).

Bioakumulace = biokoncentrace + bioobohacování

Bioakumulace, biokoncentrace i bioobohacování, tedy procesy vedoucí k nahromadění látky v organismu jsou **výsledkem procesu daného příjmu a eliminace látky.**

Definice, základní pojmy

Biokoncentrace

Biokoncentrace (bioconcentration) – je proces, během kterého dochází k akumulaci chemické látky přímo ze zevního prostředí do živého organismu jako výsledku simultánního příjmu a vylučování.

Definice, základní pojmy

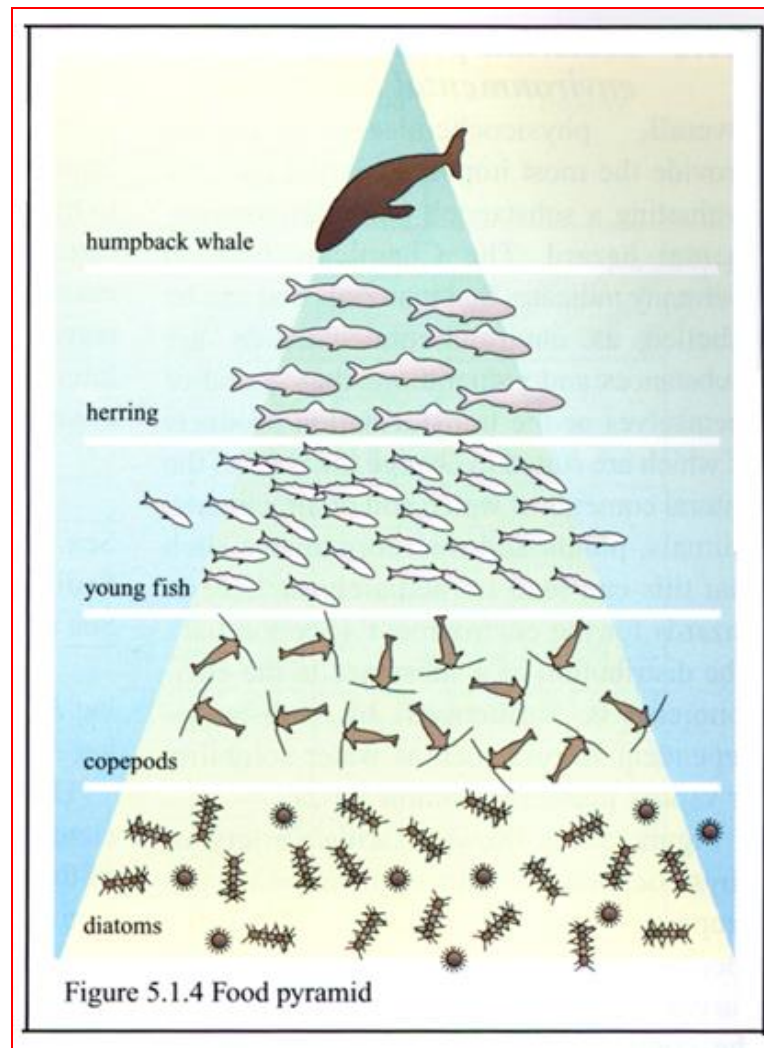
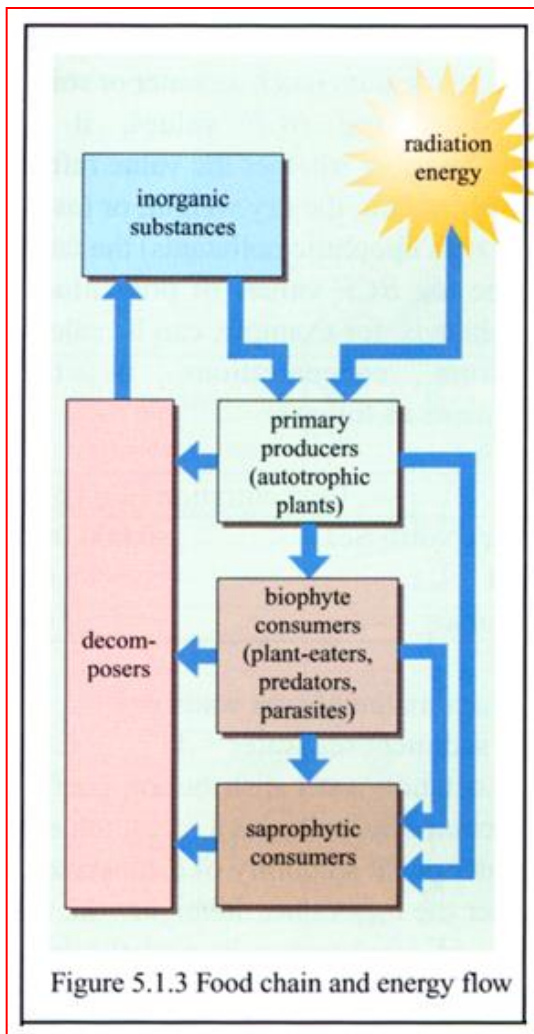
Bioobohacování

Bioobohacování (biomagnification) – tento proces popisuje transfer z potravy do konsumenta tak, jak residuální koncentrace narůstají z jedné trofické úrovně do další.

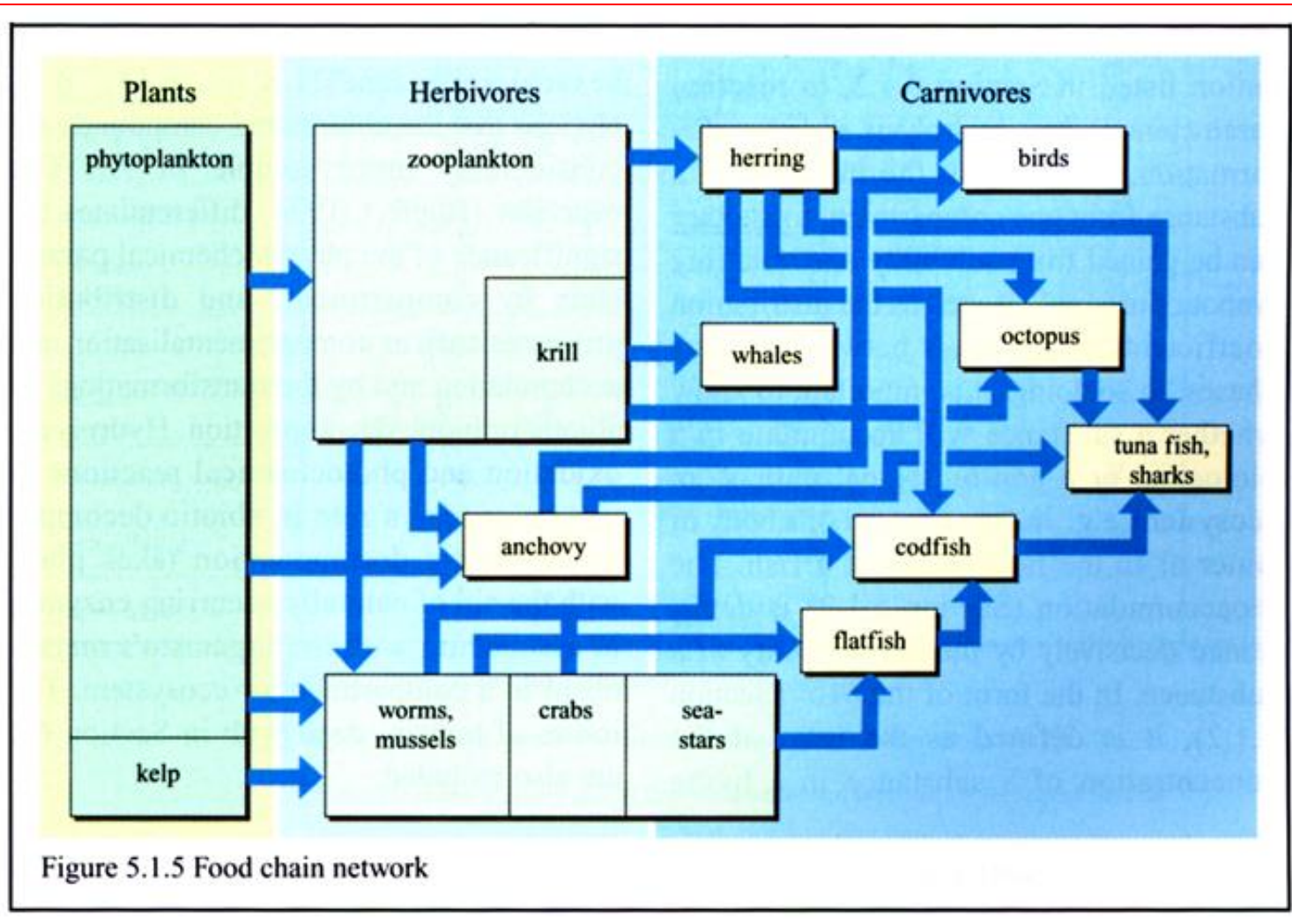
Bioobohacování je ovlivňováno řadou faktorů:

- vlastnostmi bioakumulované sloučeniny
- počtem trofických úrovní,
- druhem organismů tvořících potravní řetězce,
- schopností organismu metabolizovat danou látku
- koncentrací látky na každé úrovni

Biokumulace, bioobohacování



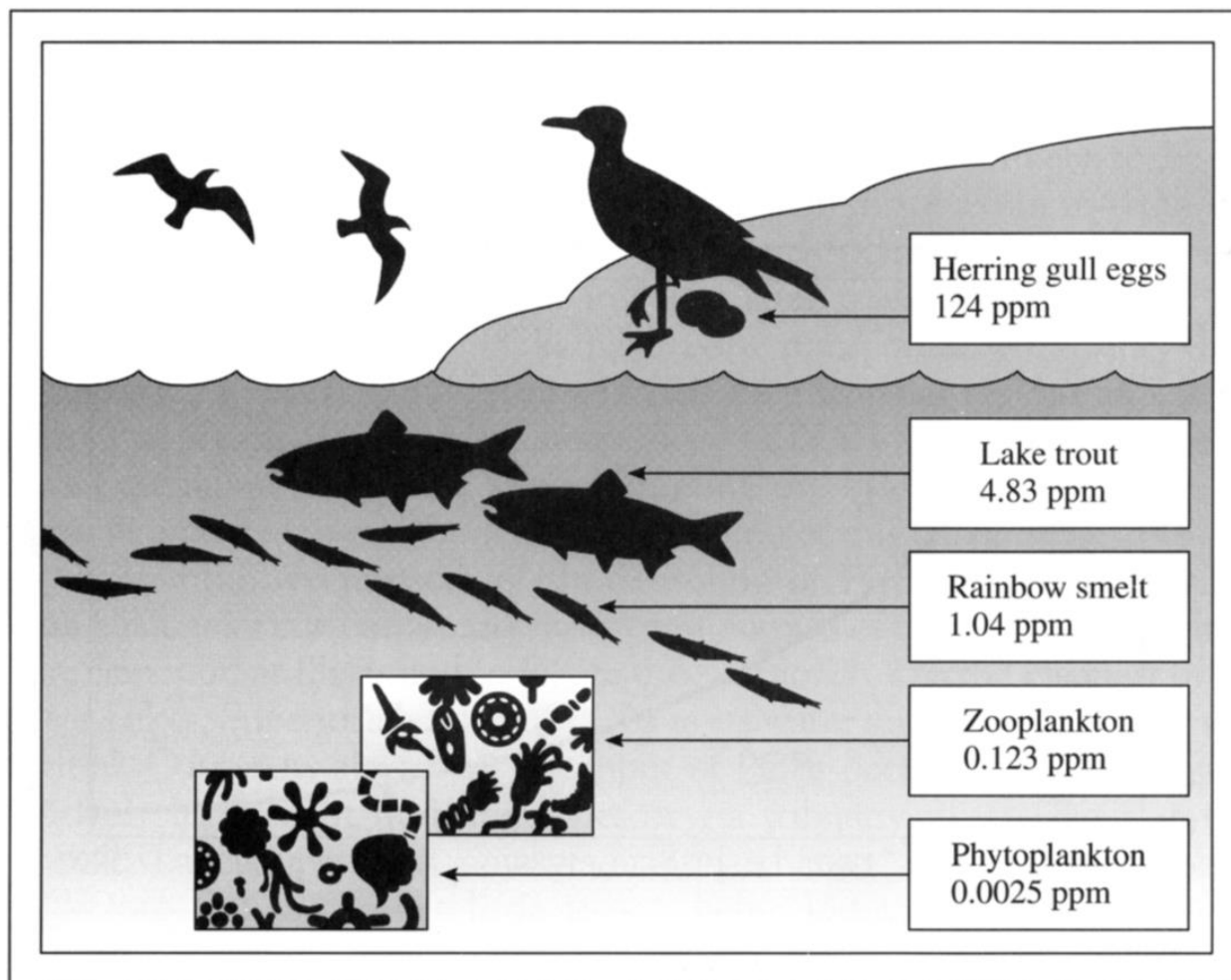
Biokumulace, bioobohacování



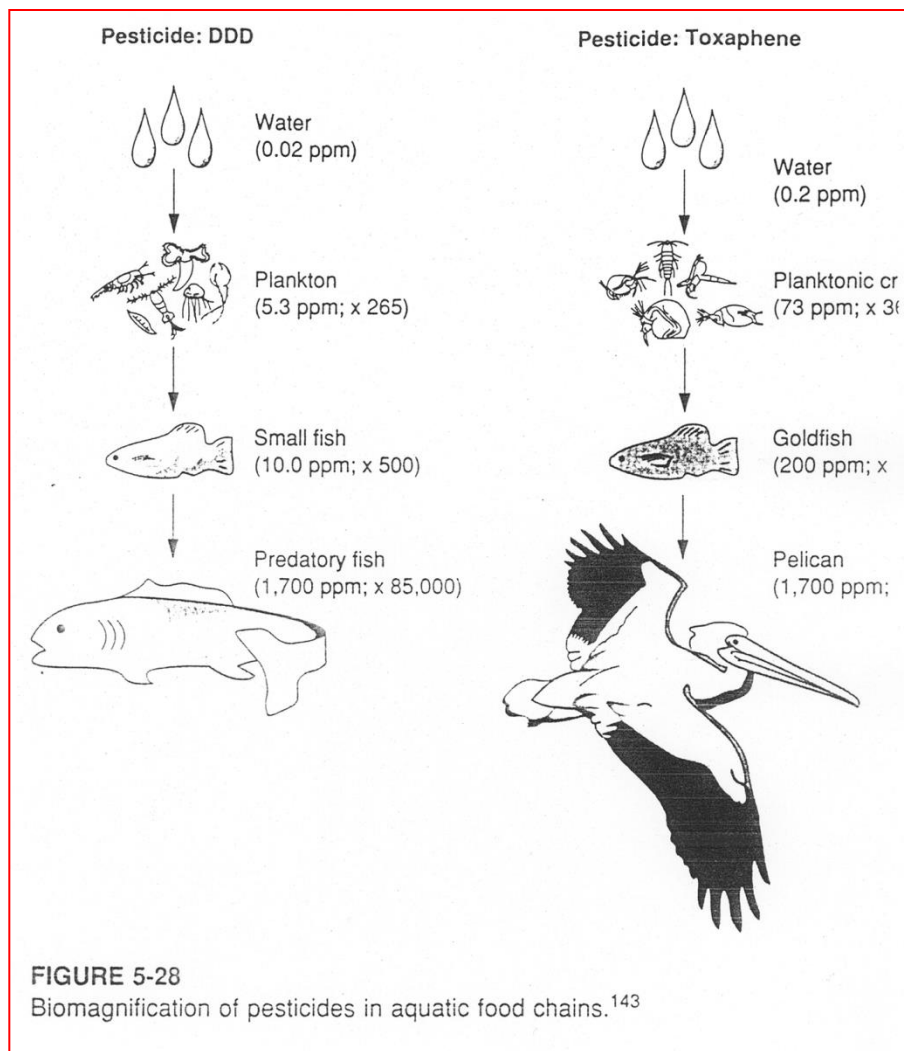
Biokumulace, bioobohacování

Figure 6-7

The bioaccumulation and biomagnification of PCBs in the Great Lakes aquatic food chain. (Source: *The State of Canada's Environment*. 1991. Ottawa: Government of Canada.)



Biokumulace, bioobohacování



Biokumulace, bioobohacování

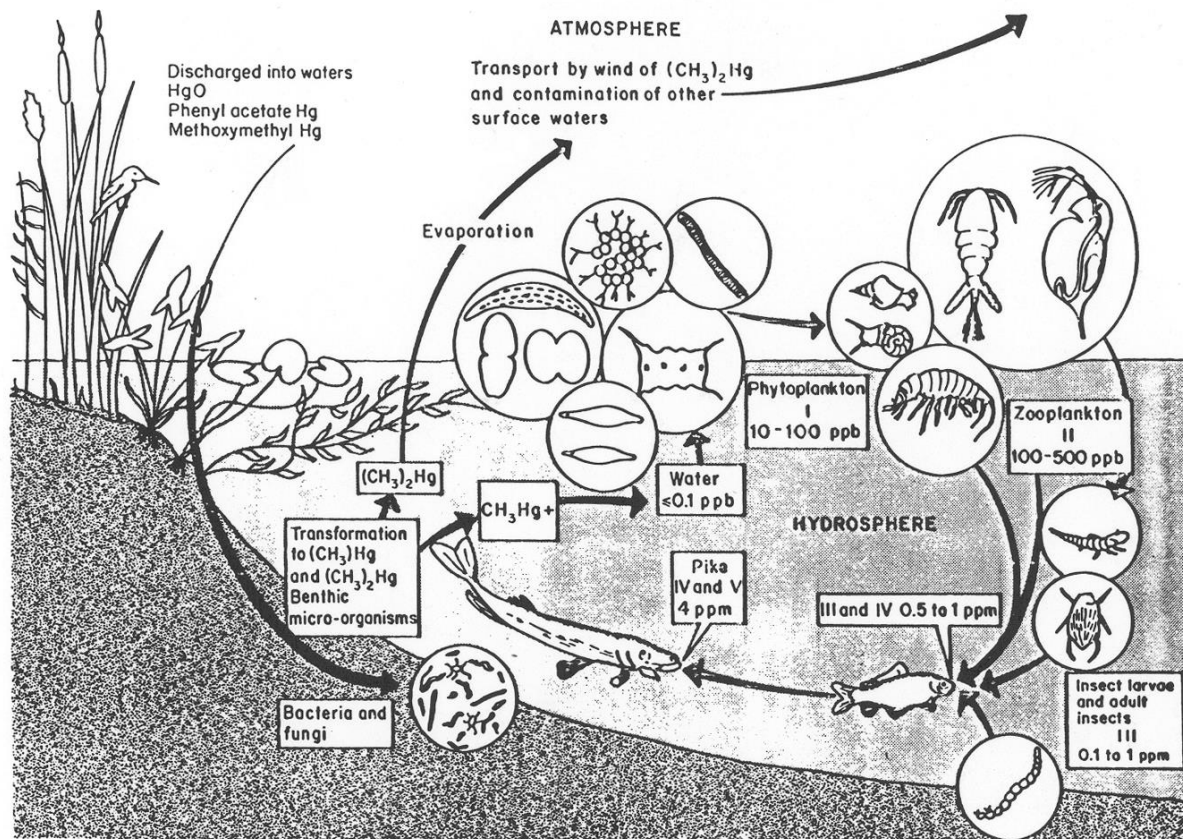
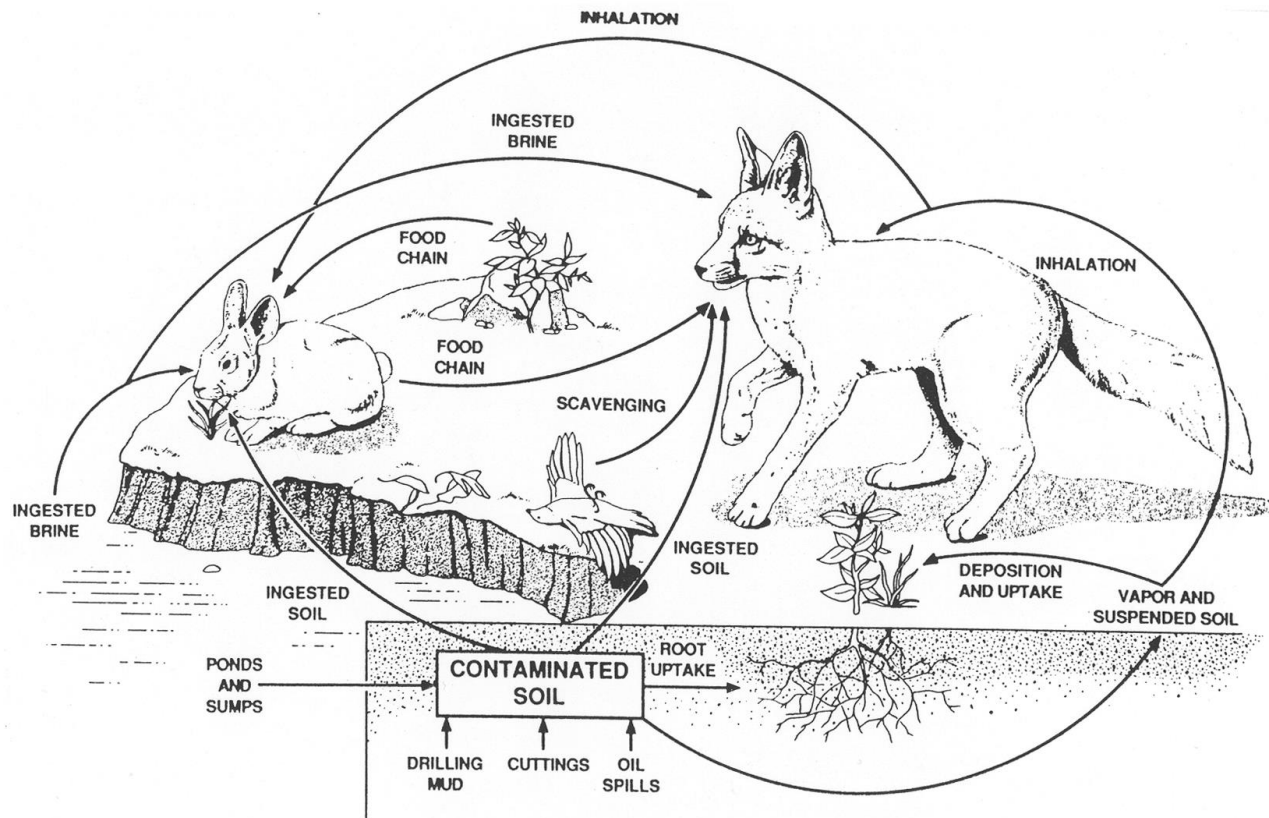


Fig. 3.24 Contamination of the food chain of the pike in Sweden (this diagram has been based on one by Duvigneaud (1974) and on analytical data on mercury contamination from various Swedish researchers). (In Ramade, 1982. Reproduced by permission of McGraw-Hill)

Biokumulace, bioobohacování



A depiction of the diverse modes of exposure of a fox on an oil field. Contaminants occur in sumps, soils, and the air. Direct routes include inhalation, ingestion of soil, and consumption of water. Indirect routes include ingestion of prey, and scavenging of oiled animals.

Příklad potravního řetězce

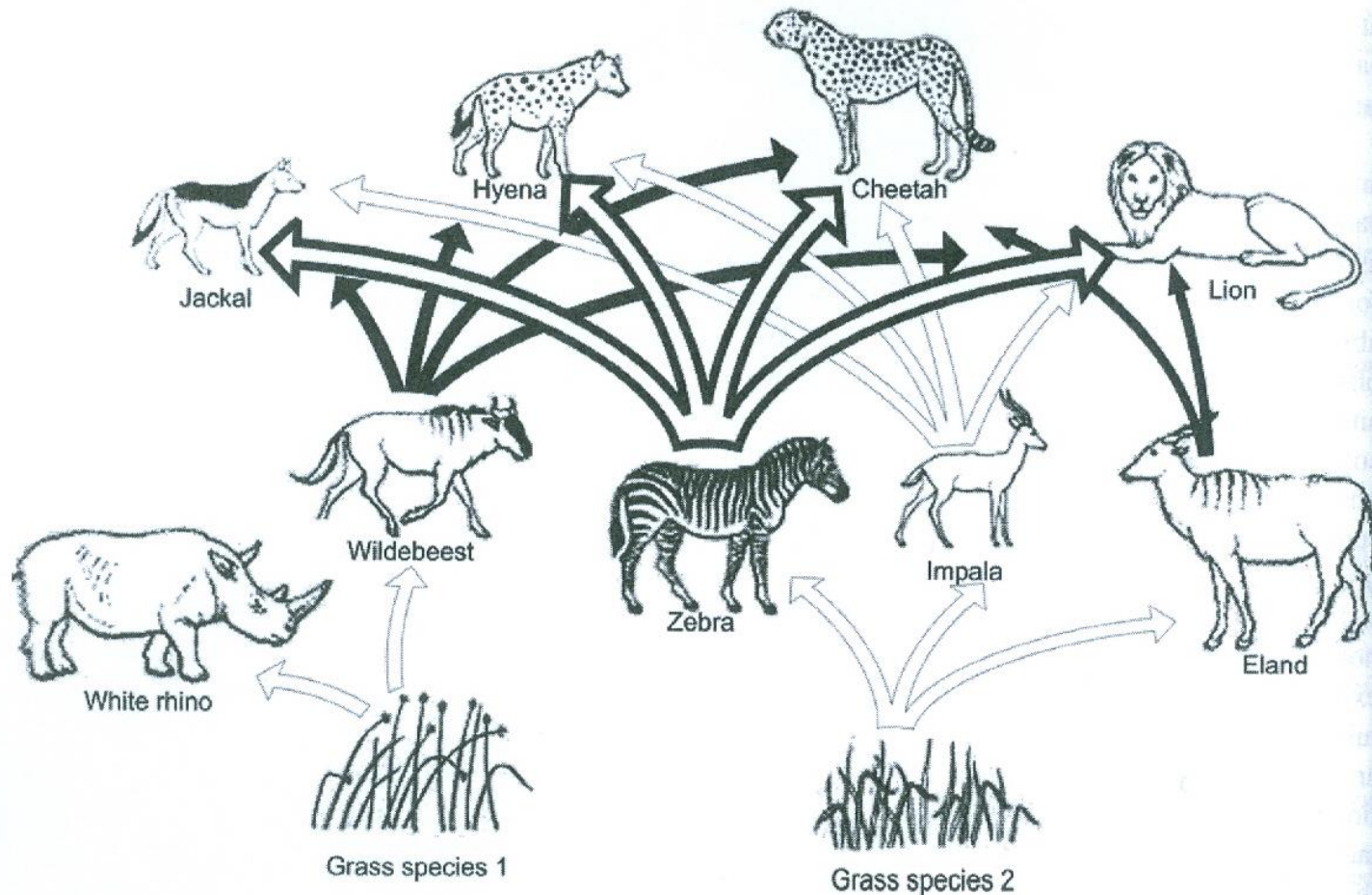


FIGURE 7.3. Sample food web.

Definice, základní pojmy

Biokoncentrační faktor

Biokoncentrační faktor (bioconcentration factor) BCF – je poměr koncentrací chemické látky nalezených v biotě ku koncentraci v zevním prostředí (voda..), ve kterém daný organismus žije.

Je uvažována expozice při ustálených podmínkách.

Definice, základní pojmy

Bioakumulační faktor

Bioakumulační faktor (bioaccumulation factor) BAF – je odvozen z poměrů koncentrací ve vodě a v potravním řetězci.

Hodnoty BCF jsou dostupnější, obecně hodnoty BAF jsou technicky obtížněji měřitelné.

Výpočty BCF i BAF jsou často velice variabilní i pro jeden druh organismu.

Variabilita je dána:

- ↪ testovacími podmínkami
- ↪ fyziologickým stavem testovaného organismu, který může být u polních experimentů ovlivněn sezónními variacemi, dostupností potravy a dalšími faktory.

Definice, základní pojmy

Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda

Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (partition coefficient n-octanol-water) K_{OW} (P) – představuje odhad lipofility látky nebo odhad rozdělovací tendence mezi vodou a organickým rozpouštědlem jako jsou lipidy.

Definice, základní pojmy

Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda

Stanovení K_{OW} :

- ↪ experimentálně – HPTLC, HPLC,
- ↪ výpočtem – z molekulární struktury..

K_{OW} je experimentálně snadněji měřitelný než BCF či BAF, environmentálně však méně významný.

Pro ryby – obecný předpoklad – hodnota $\log K_{OW}$ kolem 5 odpovídá BCF řádově kolem 5 000.

Hodnota $\log K_{OW}$ vyšší než 7 musí být používána s opatrností, látka nemusí být akumulována tak, jak by z této hodnoty vyplývalo (nepřístupnost, stérické zábrany..).

Definice, základní pojmy

Environmentálně nebezpečná chemická látka

Chemický prvek nebo sloučenina, které mohou být nebezpečné přírodnímu prostředí již v malých koncentracích, protože jsou toxické, mohou být odolné vůči různým formám rozkladu, mají tendenci ke kumulaci v abiotických i biotických složkách prostředí.

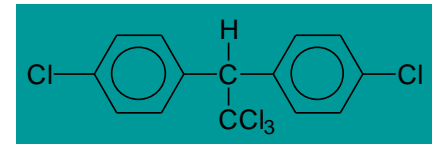
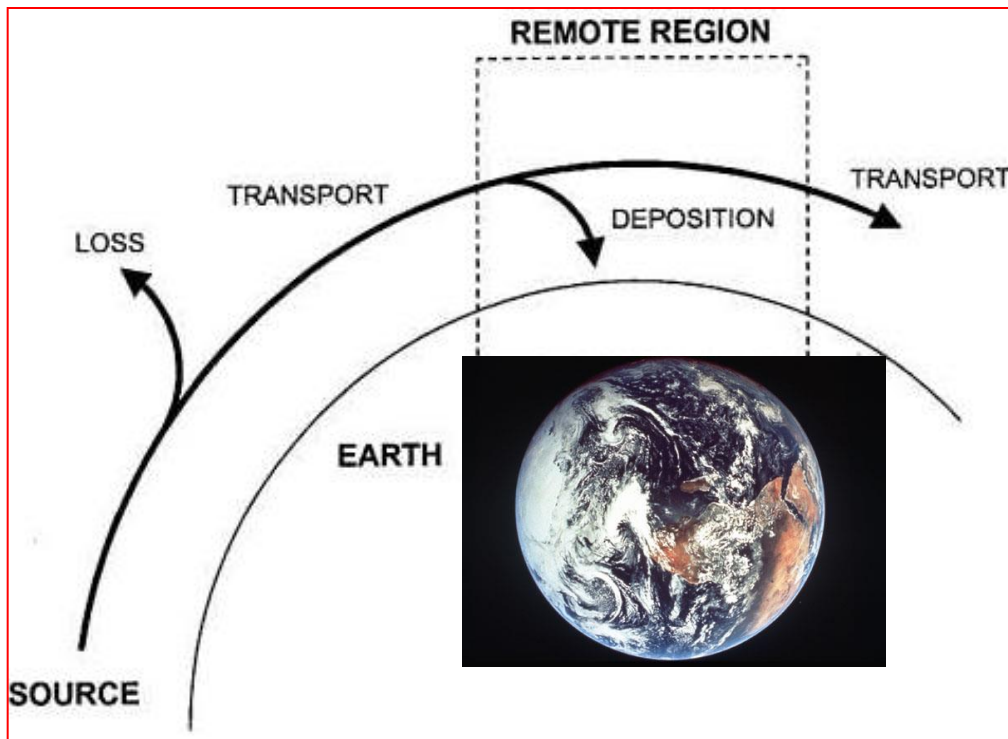
Definice, základní pojmy

Environmentálně nebezpečná chemická látka

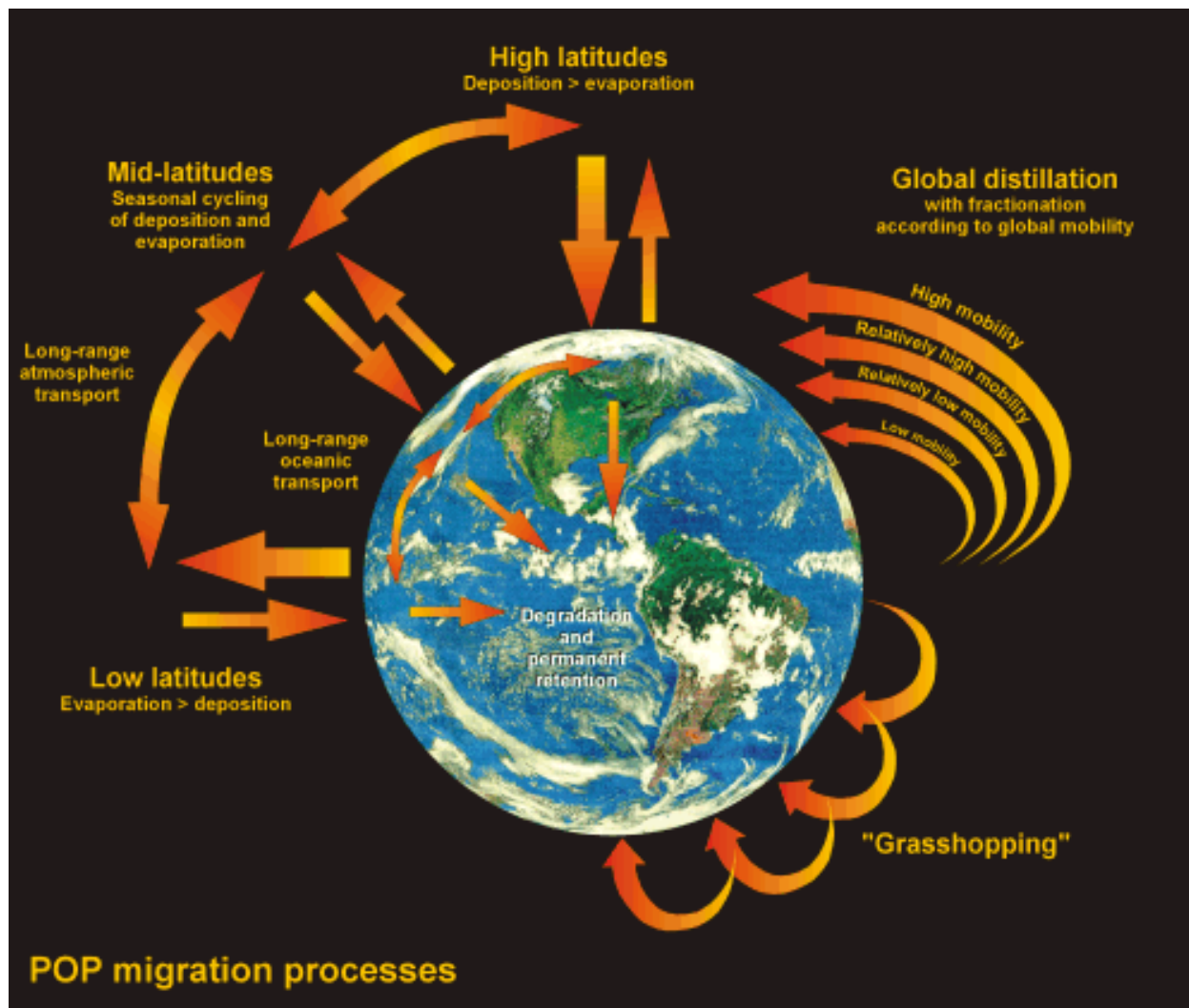
☝ **Nejproblematictější vlastnosti z hlediska možného nebezpečí pro životní prostředí:**

- ↪ toxicita
- ↪ persistence
- ↪ schopnost kumulace a bioakumulace
- ↪ schopnost dálkového transportu
- ↪ produkce v určitém množství
- ↪ určitá environmentální hladina

Globální transport



Globální transport



Definice, základní pojmy

Osud chemické látky v prostředí

Osud (fate) chemické látky v prostředí zahrnuje:

- ↪ **vstup** do jednotlivých složek prostředí během produkce a spotřeby
- ↪ **transport** danou složkou prostředí, event. kumulace v této složce
- ↪ **přechod** do jiné složky prostředí přes mezifázové rozhraní
- ↪ **transport** novou složkou a další přechody – koloběh prostředí
- ↪ chemické, biochemické, fotochemické, termické **reakce** v prostředí, vznik metabolitů a reakčních produktů vedoucích k sekundárnímu znečištění

Biodegradace

Příznivé podmínky prostředí



Mikrobiální aktivity



**Degradace přítomných
Přírodních látek**

Nepříznivé podmínky prostředí



**Akumulace
Rašelinové půdy
Uhlí
Surová ropa**

(Znečištění ???)

Degradace přírodních látek

Proč ??



Evoluce biopolymerů a organických látek



Velmi pomalý proces



Paralelní evoluce mikrobiálního katabolismu

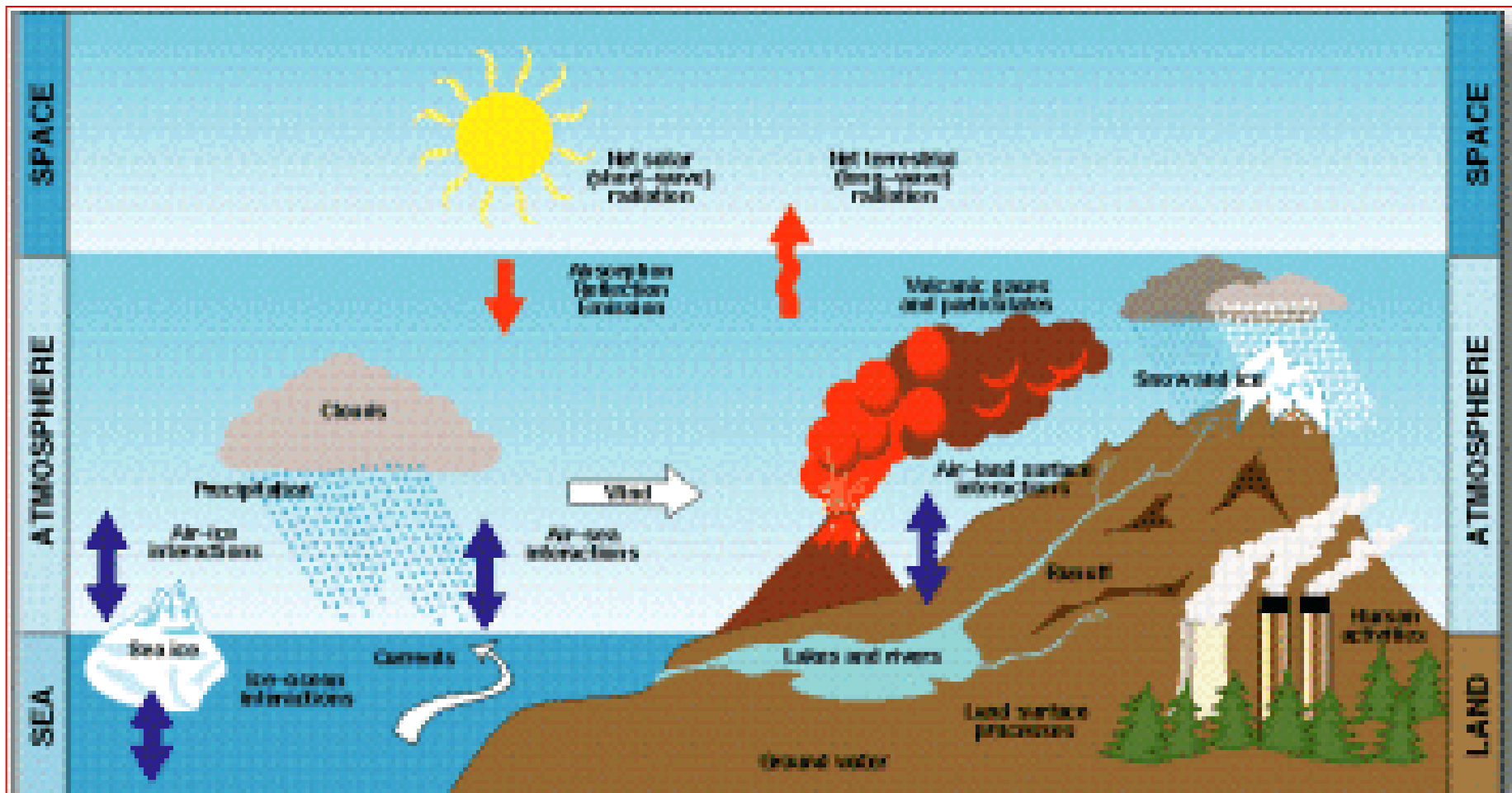


Miliardy let

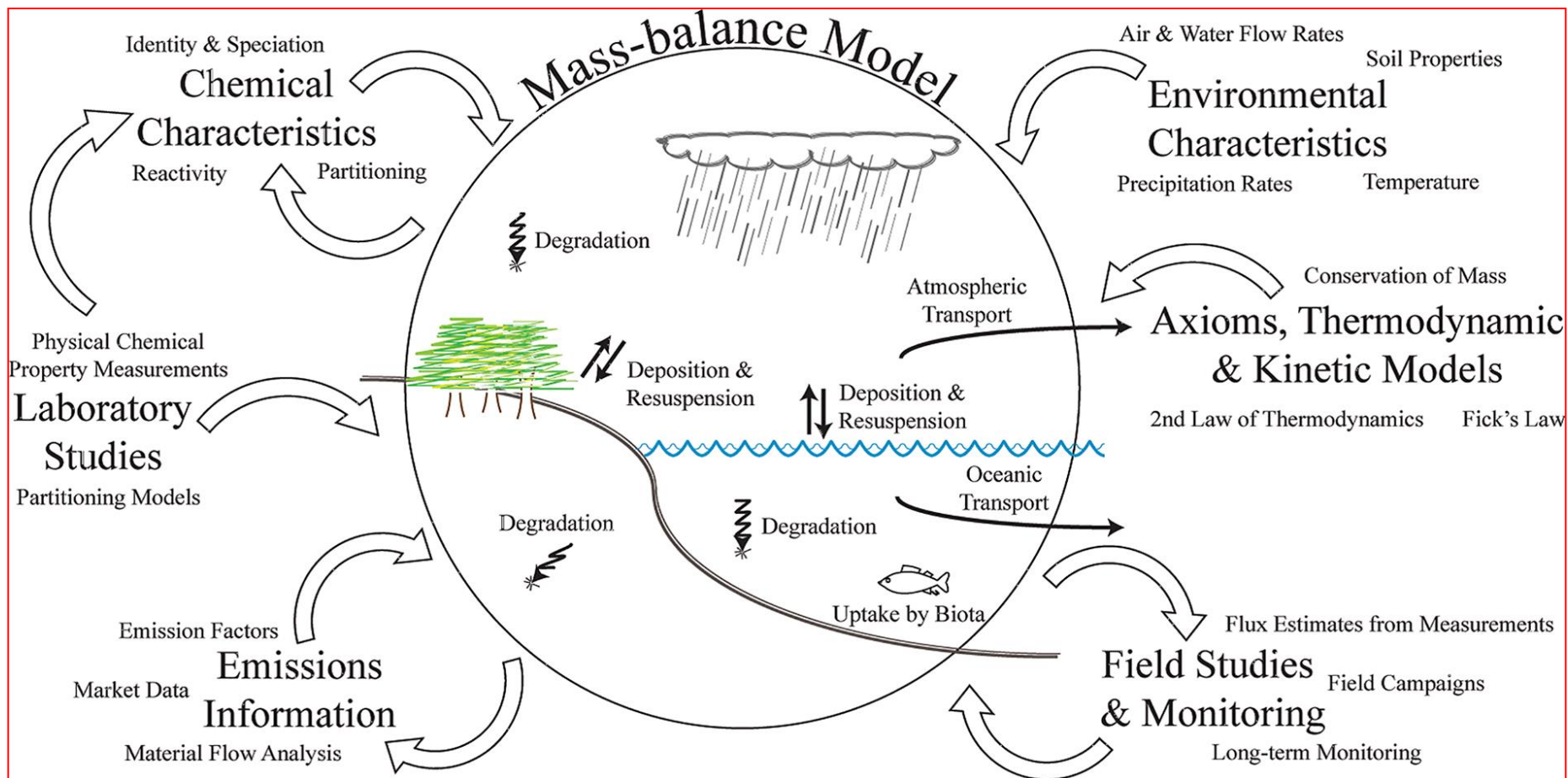
Distribuce chemických látek v prostředí

Výsledkem je všudypřítomnost chemických látek v prostředí, jejich koloběh prostředím, možný globální výskyt a možné vlivy na organismy, jejich populace, společenstva a ekosystémy

Osud chemických látek v prostředí

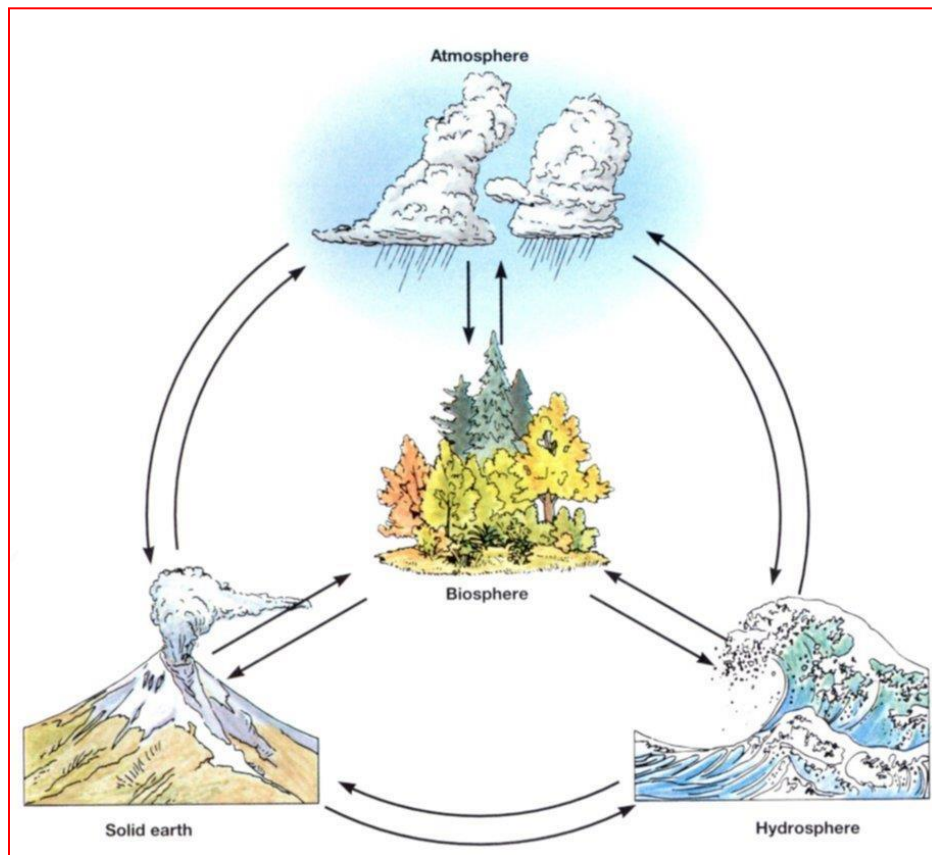


Osud chemických látek v prostředí



Zemský systém

Zemský systém se skládá z menších podsystemů, které spolu intenzivně „komunikují“



- atmosféra
- hydrosféra
- biosféra
- litosféra

Ty mohou být rozděleny na další podsystemy – hydrosféra = oceány, ledovce, vodní toky, podzemní voda.

Složky prostředí

