



Persistentní organické polutanty v prostředí – zdroje, Stockholmská úmluva, monitoring, technologie pro likvidace

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

Blok expertů

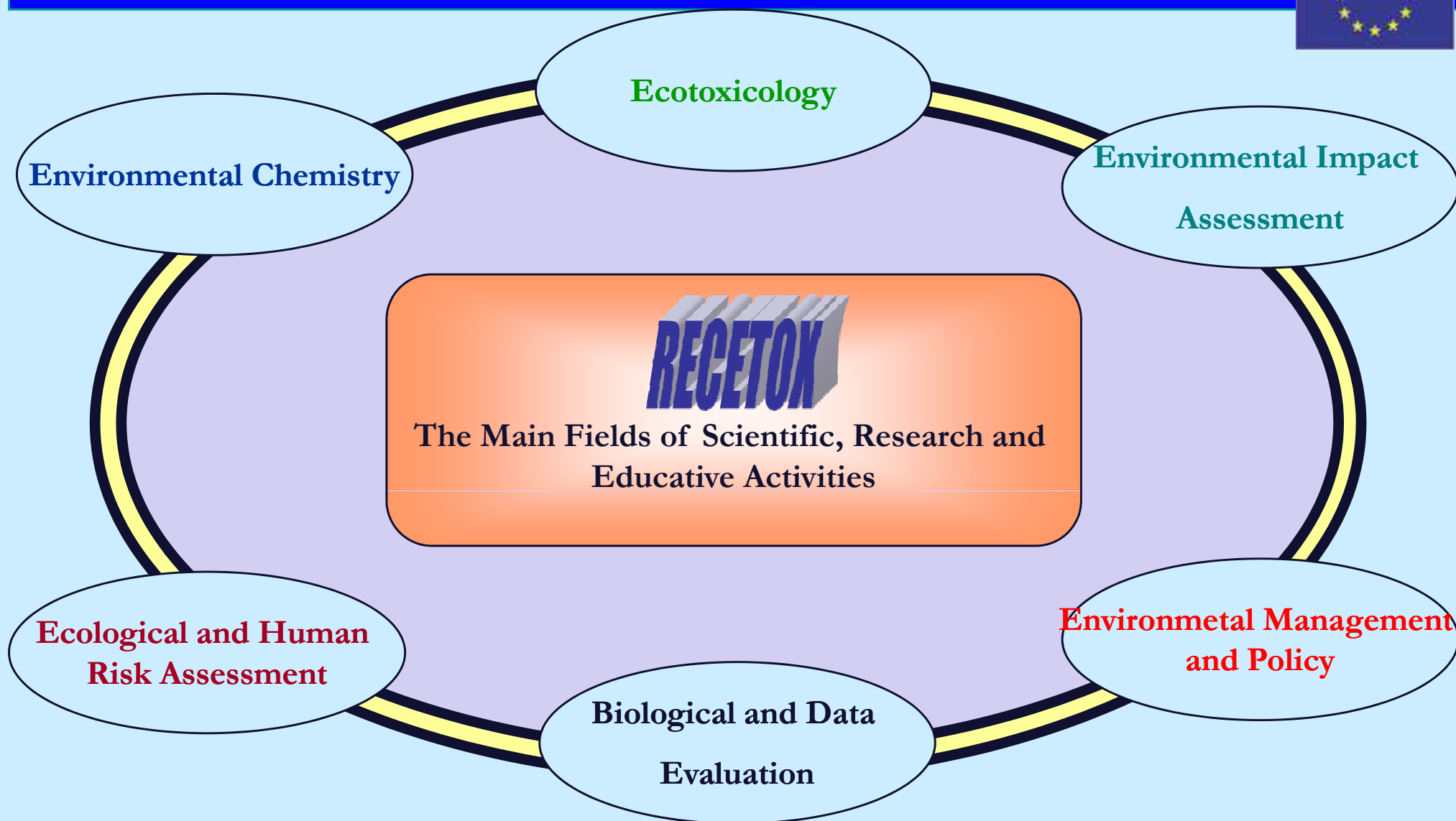
09/12/2008, FSS MU Brno

RECETOX - EU Centre of Excellence - <http://recetox.muni.cz/>

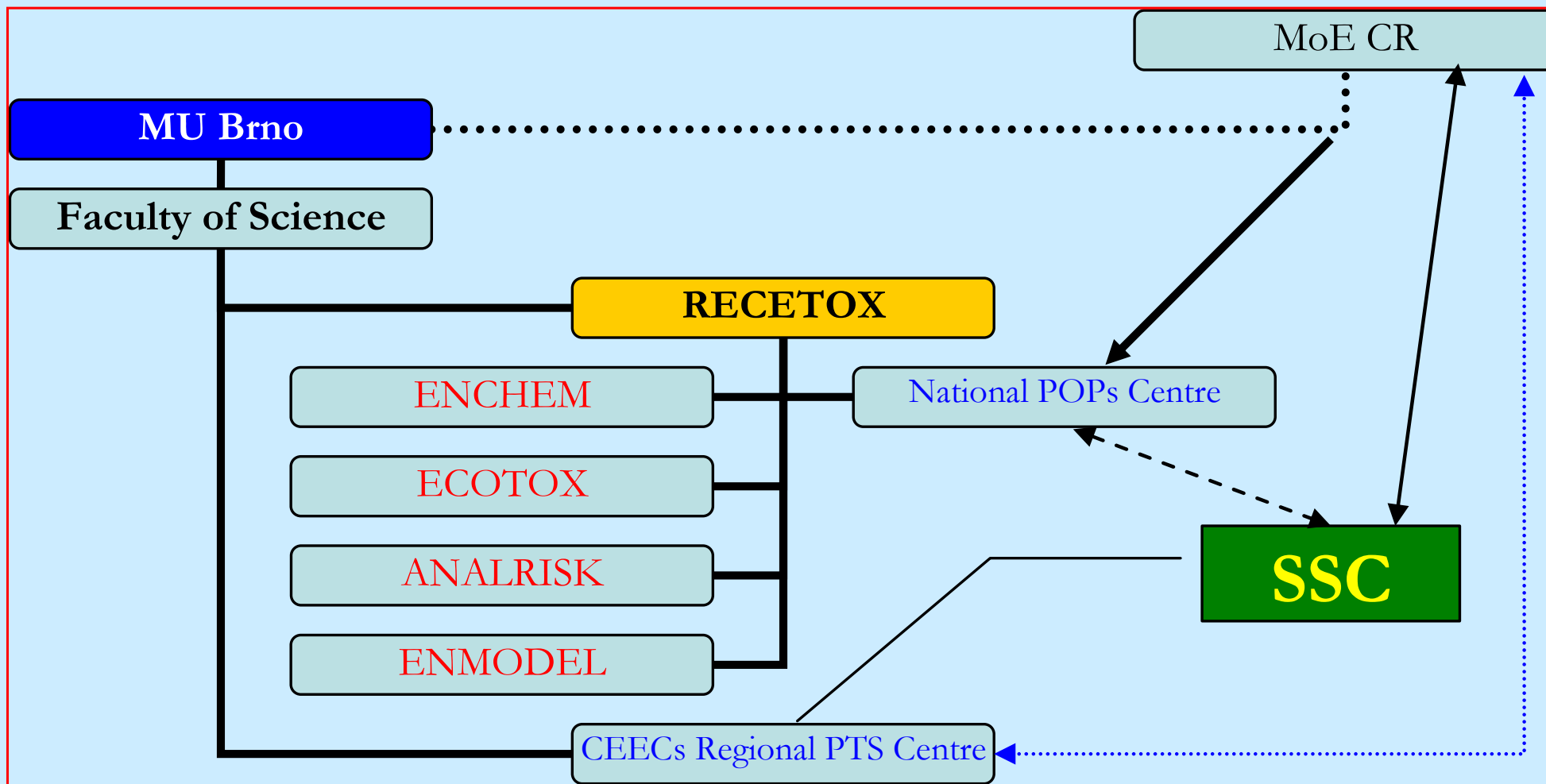


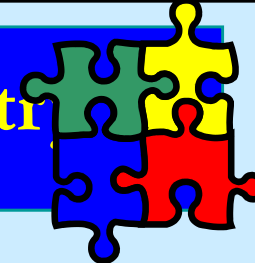
RECETOX - EU Centre of Excellence - <http://recetox.muni.cz/>





RECETOX





Fundamental research focused on the fate of persistent, toxic substances

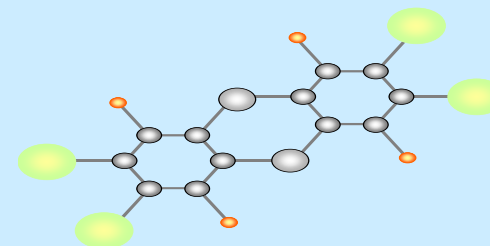
- ↪ New types of pollutants – anthropogenic, natural
- ↪ Development of sampling and analytical methods
- ↪ Measurements/monitoring vs. modelling
- ↪ Transport processes
- ↪ Environmental transformations
- ↪ Global, regional trends



Implementation of the SC in the CR

Czech National Centre for Persistent Organic Pollutants

as a joint activity of



Masaryk University, RECETOX
(Research Centre for Environmental Chemistry and
Ecotoxicology)

and

Ministry of Environment, the Czech Republic

Global implementation of the SC

Regional POPs Centre for Central and Eastern Europe

as a joint activity of

Masaryk University, RECETOX
(Research Centre for Environmental Chemistry and
Ecotoxicology)

and

Ministry of Environment, the Czech Republic

RECETOX – Division of Ecotoxicology

In vitro ecotoxicology

biochemical and molecular screening for dioxins, endocrine disruptors (EDCs), genotoxins, mechanisms of toxicity



Aquatic ecotoxicology in vivo

acute and chronic toxicity, reproduction and developmental effects - specific research on sediments



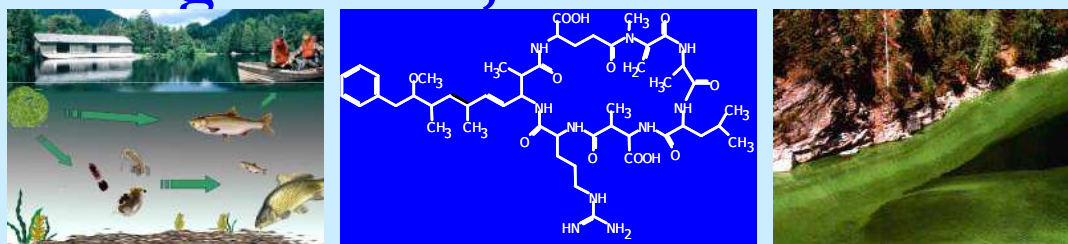
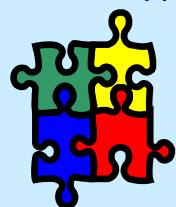
Soil ecotoxicology

microorganisms and invertebrate toxicity, bioavailability

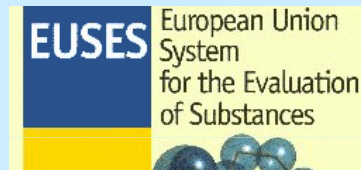


Centre for toxic cyanobacteria

water blooms - human and ecological risks, restoration

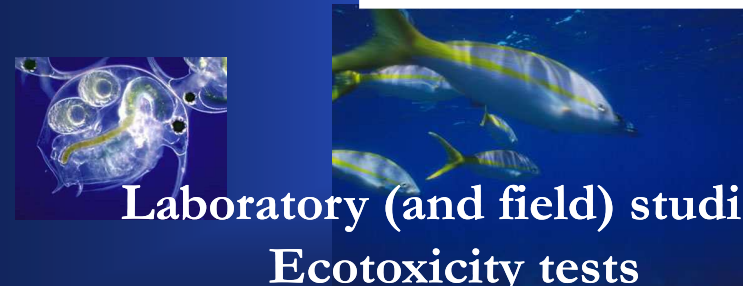
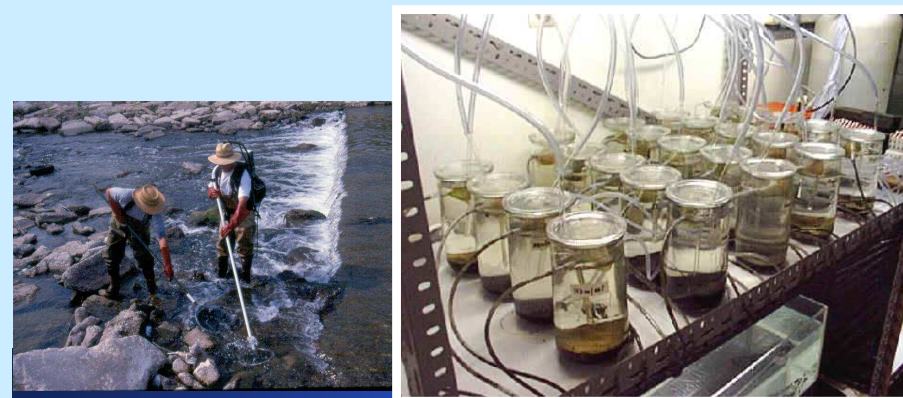
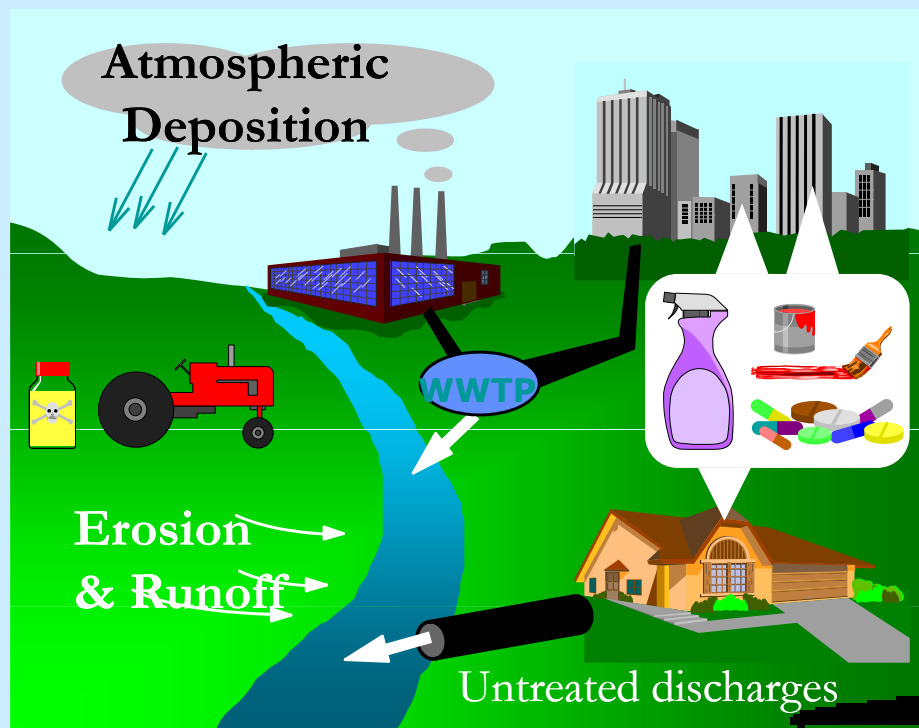


Risk assessment



Exposure

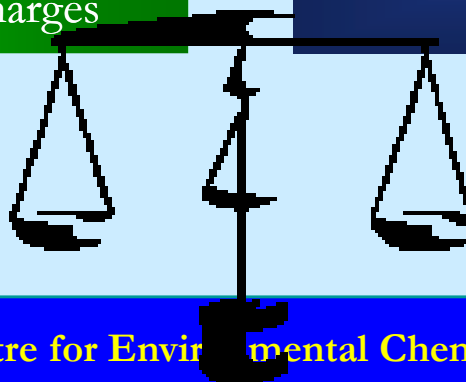
Effects



Laboratory (and field) studies
Ecotoxicity tests

Predicted Exposure
Concentration (PEC)

Predicted No Effect
Concentration (PNEC)

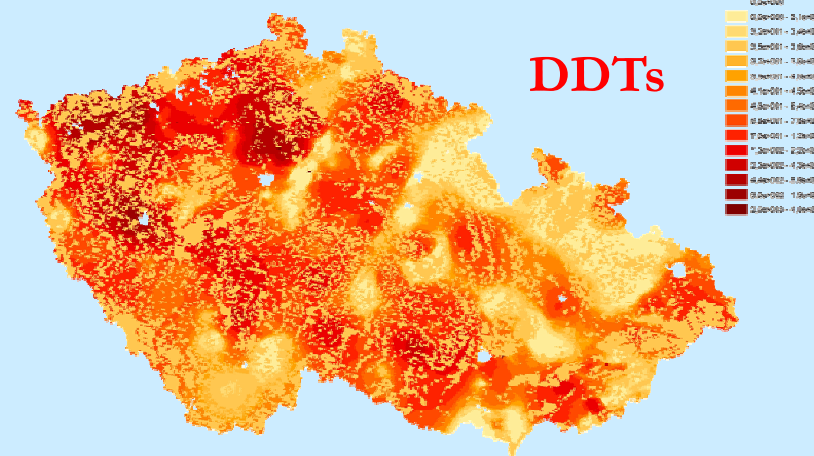
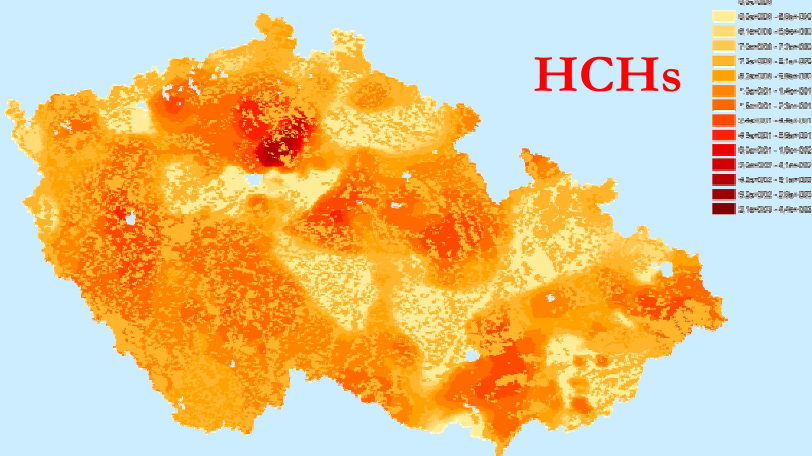
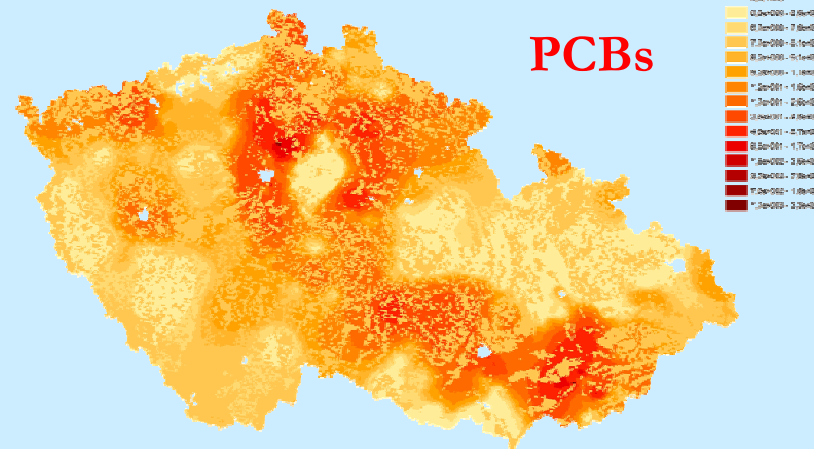
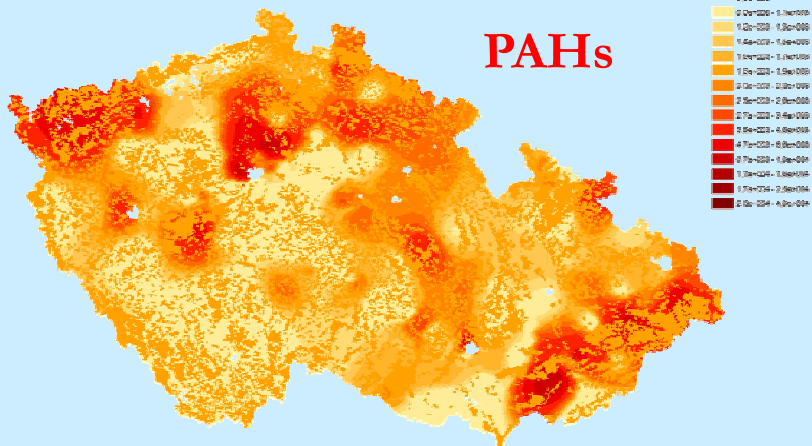


Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology

<http://recetox.muni.cz>



Division of risk analysis



Institute of Biostatistics and Analysis/RECETOX

Division of environmental modelling

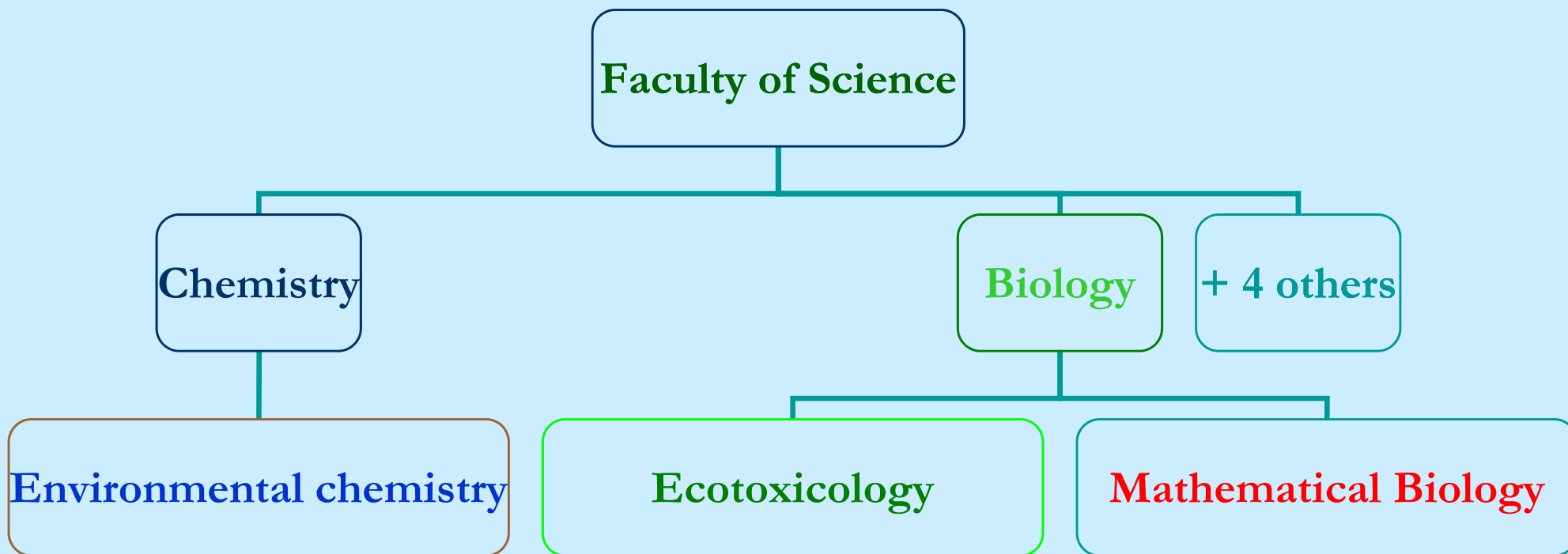
www.iba.muni.cz

Research and teaching

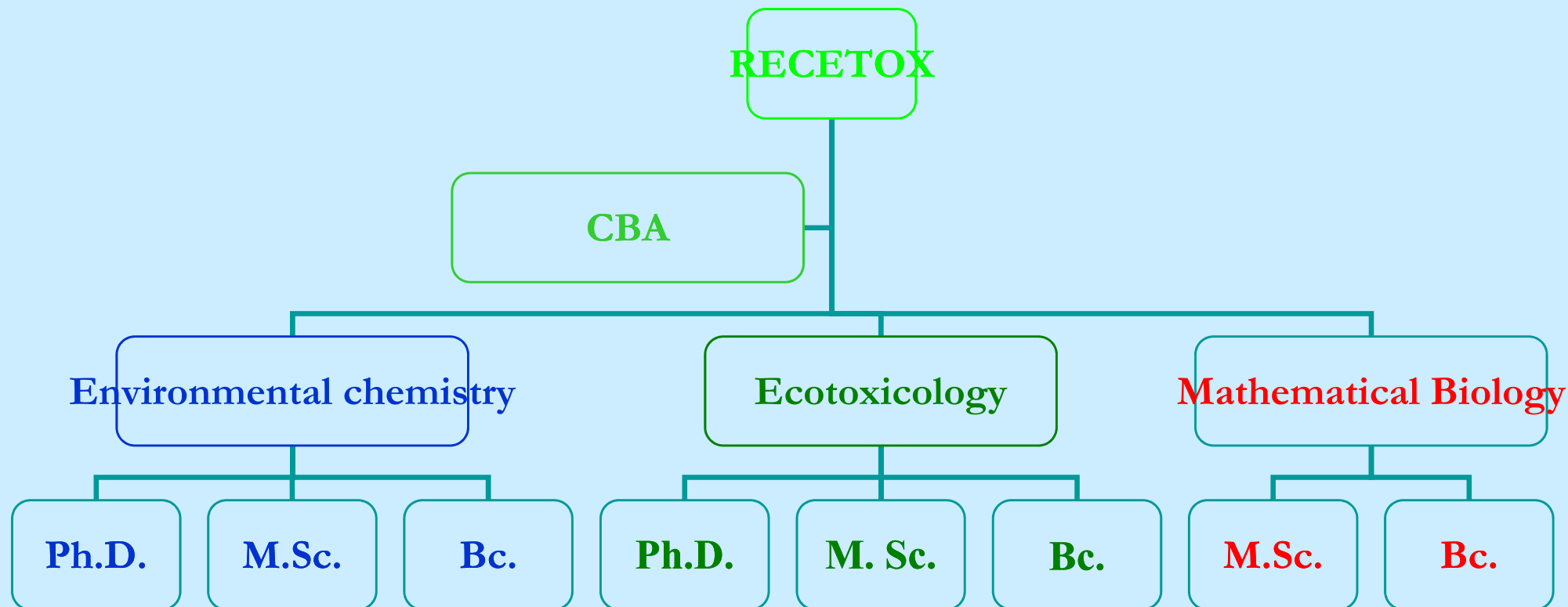
- ↪ Computational biology
- ↪ Computer sciences
- ↪ Clinical data analysis & modeling
- ↪ Evidence-based medicine
- ↪ Health care registries
- ↪ Predictive oncology
- ↪ Epidemiology & disease mapping
- ↪ Ecological risk assessment
- ↪ Human risk assessment



RECETOX Educational programme



RECETOX Educational programme – actual situation





RECETOX A PROBLEMATIKA PERSISTENTNÍCH ORGANICKÝCH POLUTANTŮ PŘED ČTVRT STOLETÍM A DNES

Seminář, RECETOX, PřF MU

10/12/2008, Brno

Účastníci panelu

- ↪ Ing. **Karel Bláha**, CSc., Ministerstvo životního prostředí, náměstek ministra
- ↪ Prof. RNDr. **Hana Librová**, CSc., Katedra environmentálních studií, Fakulta sociálních studií MU
- ↪ Prof. Ing. **Jana Hajšlová**, CSc., Ústav chemie a analýzy potravin, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, VŠCHT Praha
- ↪ Prof. MUDr. **Jiří Vorlíček**, CSc., ředitel Masarykova onkologického ústavu Brno
- ↪ Ing. **Zdeněk Horsák**, Ph.D., generální ředitel SITA, a.s.
- ↪ Ing. **Rostislav Fianta**, místopředseda představenstva, Českomoravský cement, HeidelbergCement Group
- ↪ RNDr. **Jindřich Petrlík**, vedoucí programu a kampaně “Budoucnost bez jedů”, Sdružení Arnika
- ↪ Prof. RNDr. **Ivan Holoubek**, CSc. ředitel centra RECETOX, PřFMU

Témata panelové diskuse

Aktuální témata dneška:

- ↪ **Problematika průmyslových chemikálií a jejich nahrazování novými typy látek.**
- ↪ **Problematika persistentních agrochemikálií v zemědělství vs. ekologické zemědělství.**
- ↪ **POPs a další chemické látky a jejich vliv na lidské zdraví.**

Chemické látky - > 16 000 000

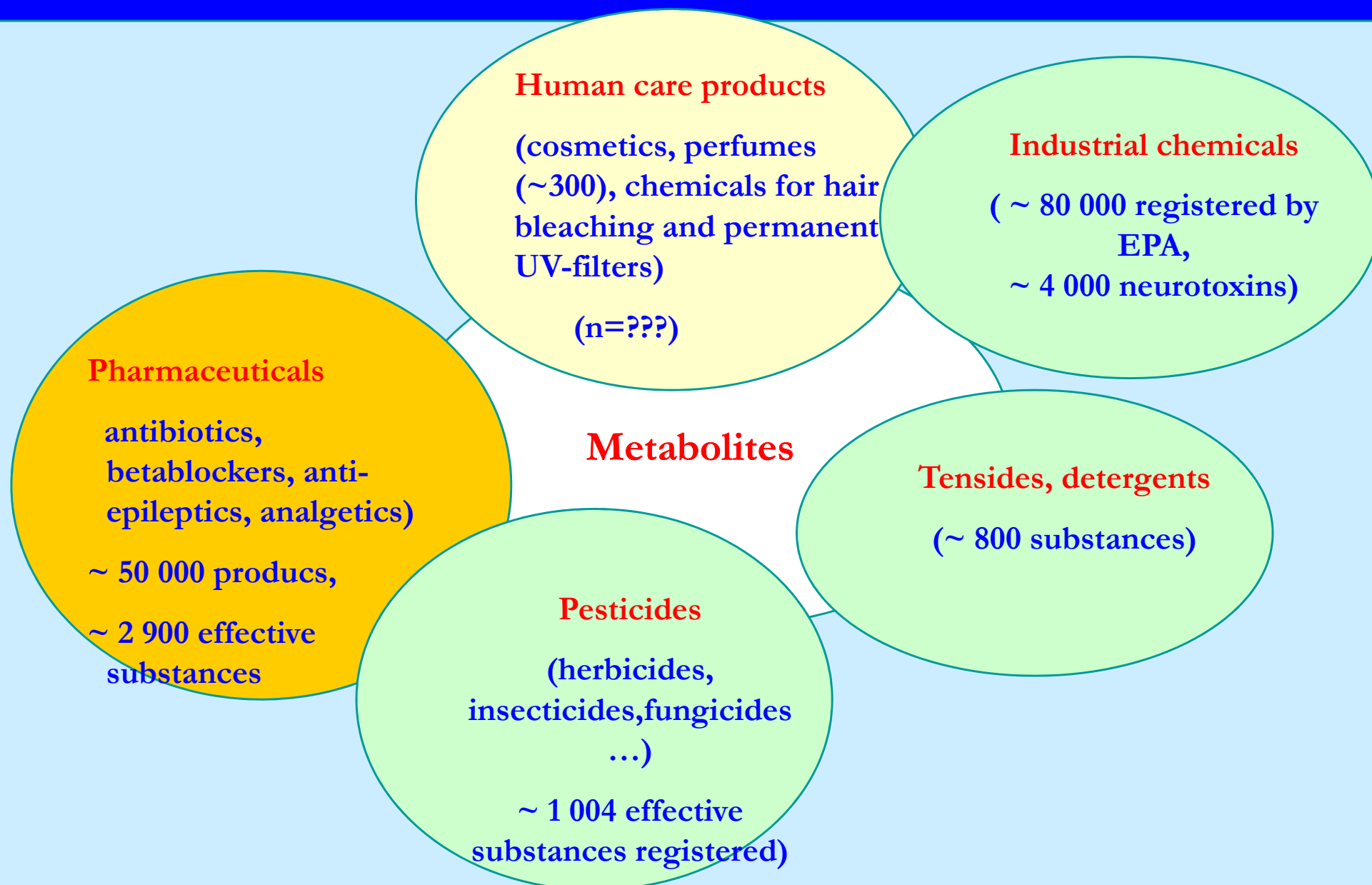
**Chemické
látky
v prostředí**

**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..)**

Současné chemické látky v prostředí



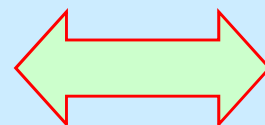
Stále více a více chemických látek..

- ↪ 1 000 000 t v roce 1930, 100 000 000 t v současnosti
- ↪ 100 000 různých chemických látek v Evropě
 - 10 000 > 10 t
 - 20 000 mezi 1 a 10 t
- ↪ Mezi 100 000 vyráběnými chemickými látkami pouze 140 má provedeno hodnocení rizik dle předpisů EU
- ↪ Dlouhotrvající a finančně náročná procedura...
Chemodiversita...

Hodnocení výskytu chemických látek v prostředí

Chemické látky v prostředí

Chemická struktura



Biologická aktivita

Co znamená přítomnost chemických látek
v prostředí pro živé organismy ?

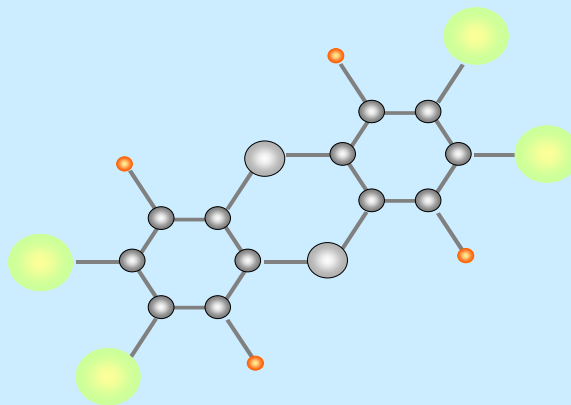
Riziko spojené s jejich přítomností – akutní,
chronické

Subject of interest

PTS= Persistent toxic substances

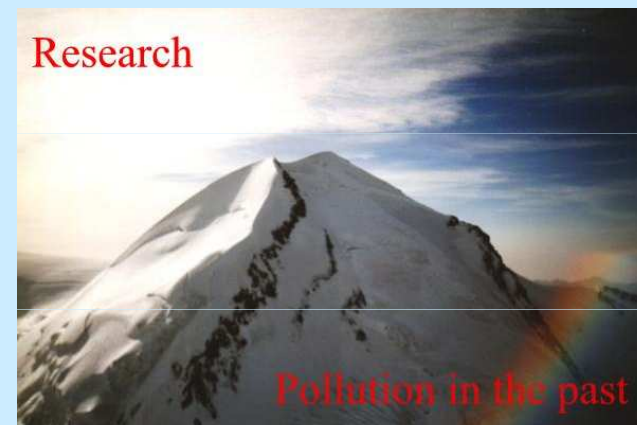
PBTs = Persistent, bioaccumulative and toxic substances

POPs = Persistent organic pollutants



POPs (Persistentní organické polutanty)

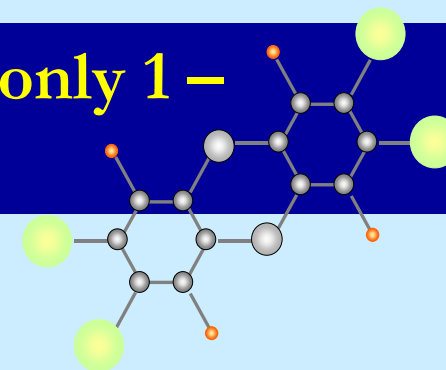
- ☺ The group of most fascinating pollutants (Kevin C. Jones)



- ☹ Ghost of the past (Terry Bidleman)

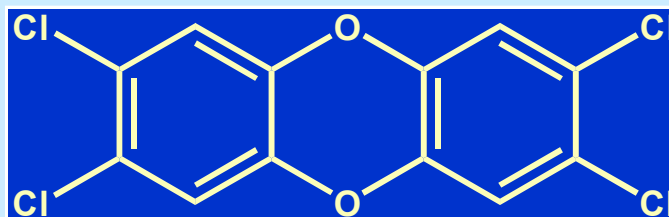
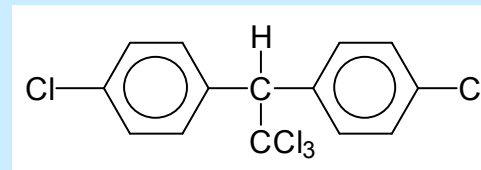


God created 90 elements, man round 17, but Devil only 1 – chlorine (Otto Hutzinger)



Persistentní organické polutanty

- ↻ **Persistentní**
- ↻ **Bioakumulativní**
- ↻ **Toxické**
- ↻ **Dálkový transport**



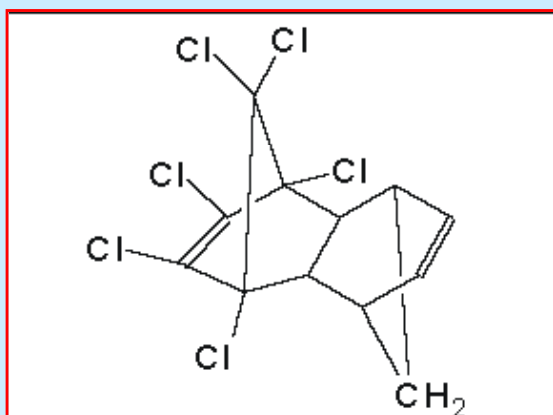
Seznam polutantů

Stockholmská úmluva - The “Thirty Dosen“:

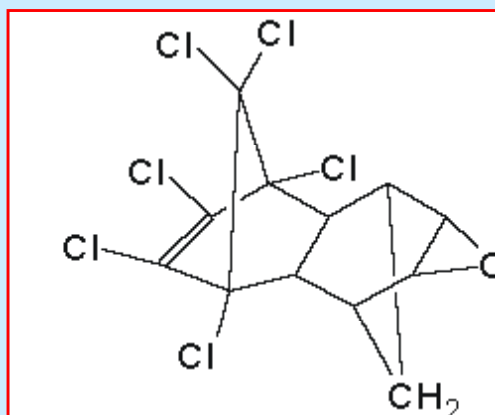
- ☞ **Pesticidy - aldrin, DDT, dieldrin, endrin, chlordan, heptachlor, HCB, mirex, toxafen**
- ☞ **Průmyslové produkty – PCBs, HCB**
- ☞ **Vedlejší produkty průmyslových a spalovacích procesů - PCDDs, PCDFs, PCBs, HCB**

Stockholmská úmluva

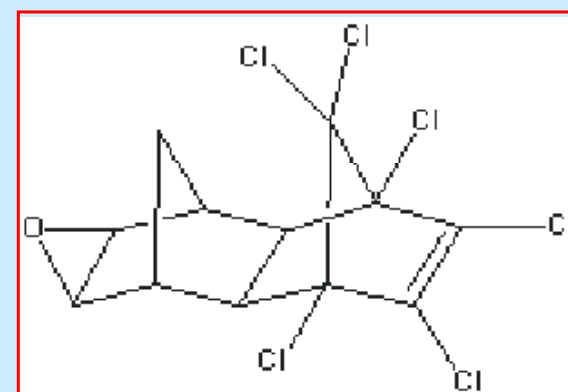
ALDRIN



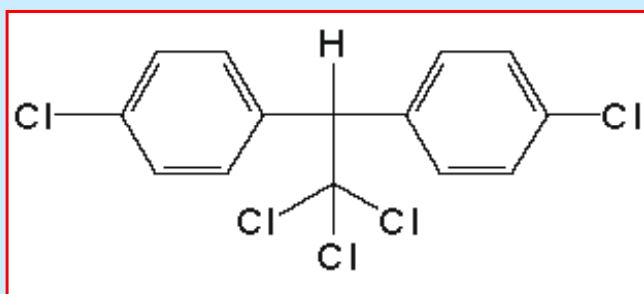
DIELDRIN



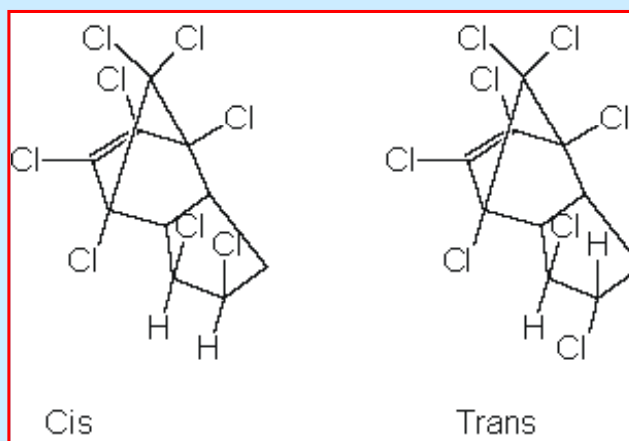
ENDRIN



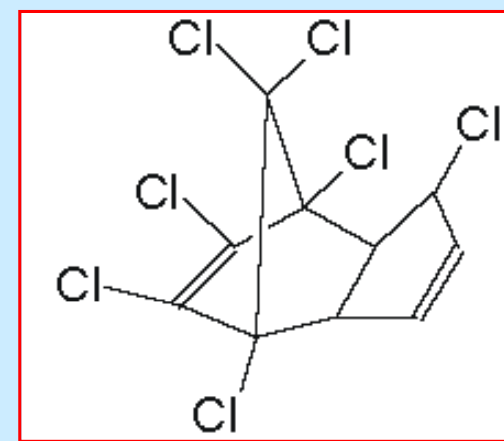
DDT



CHLORDAN

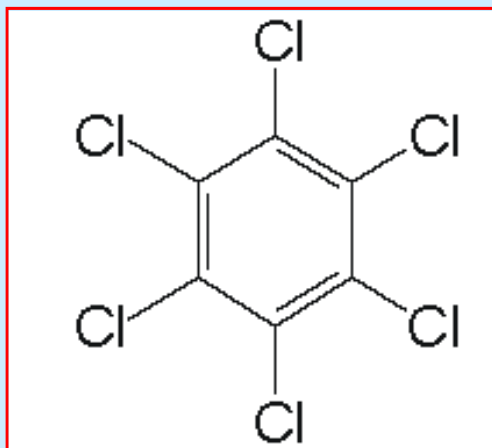


HEPTACHLOR

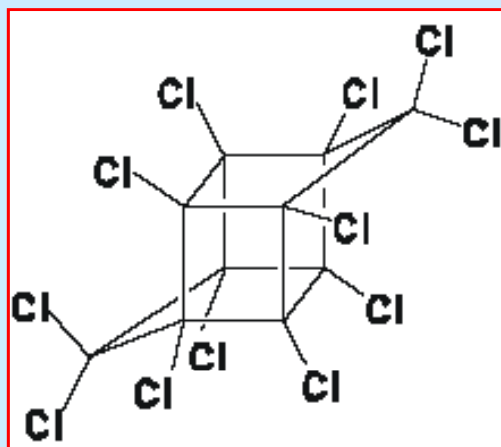


Stockholmská úmluva

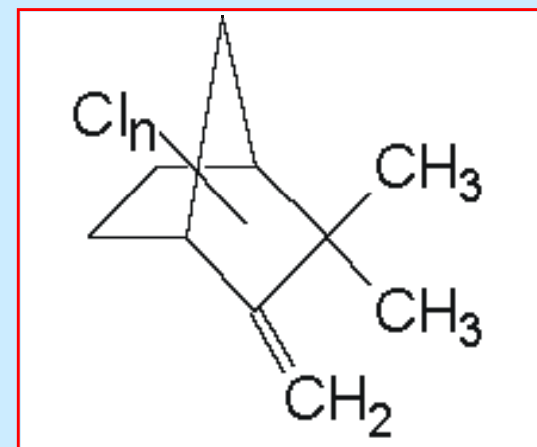
HCB



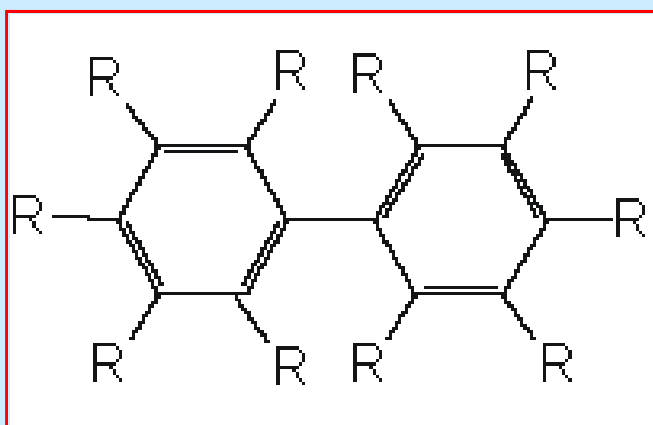
MIREX



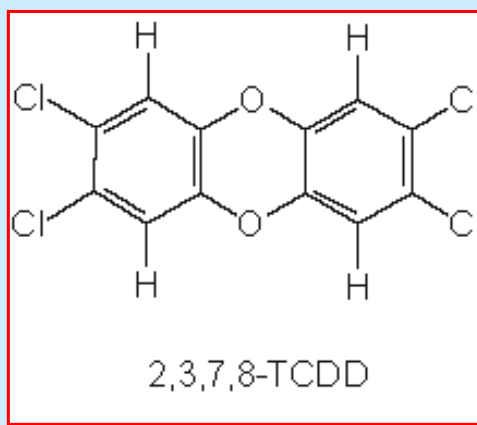
TOXAPHEN



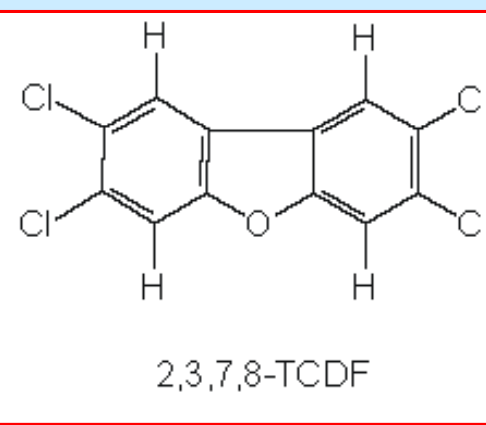
PCBs



PCDDs



PCDFs



Persistent Organic Pollutants (POPs)

Classical organochloric pesticides:

DDT, Aldrine, Dieldrine,
Endrine, Chlordane,
Heptachlor, Mirex,
Toxafen

Industrial chemicals:

Polychlorinated biphenyls (PCBs)
Hexachlorbenzene (HCB)

Unintentionally formed products:

Dioxins (PCDDs/PCDFs),
PCBs, HCB

Candidates for POPs?

Perfluorinated compounds (PFOS)
Polybrominated compounds (PBDEs)
Polybrominated biphenylethers
Octyl and nonylphenols with
etoxylates
Chlorinated paraffines (SCCPs)
Polychlorinated naphthalenes (PCNs)
Polychlorinated terphenyles (PCTs)
Organotin compounds
Polycyclic aromatic hydrocarbons
(PAHs)

POPs - 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:

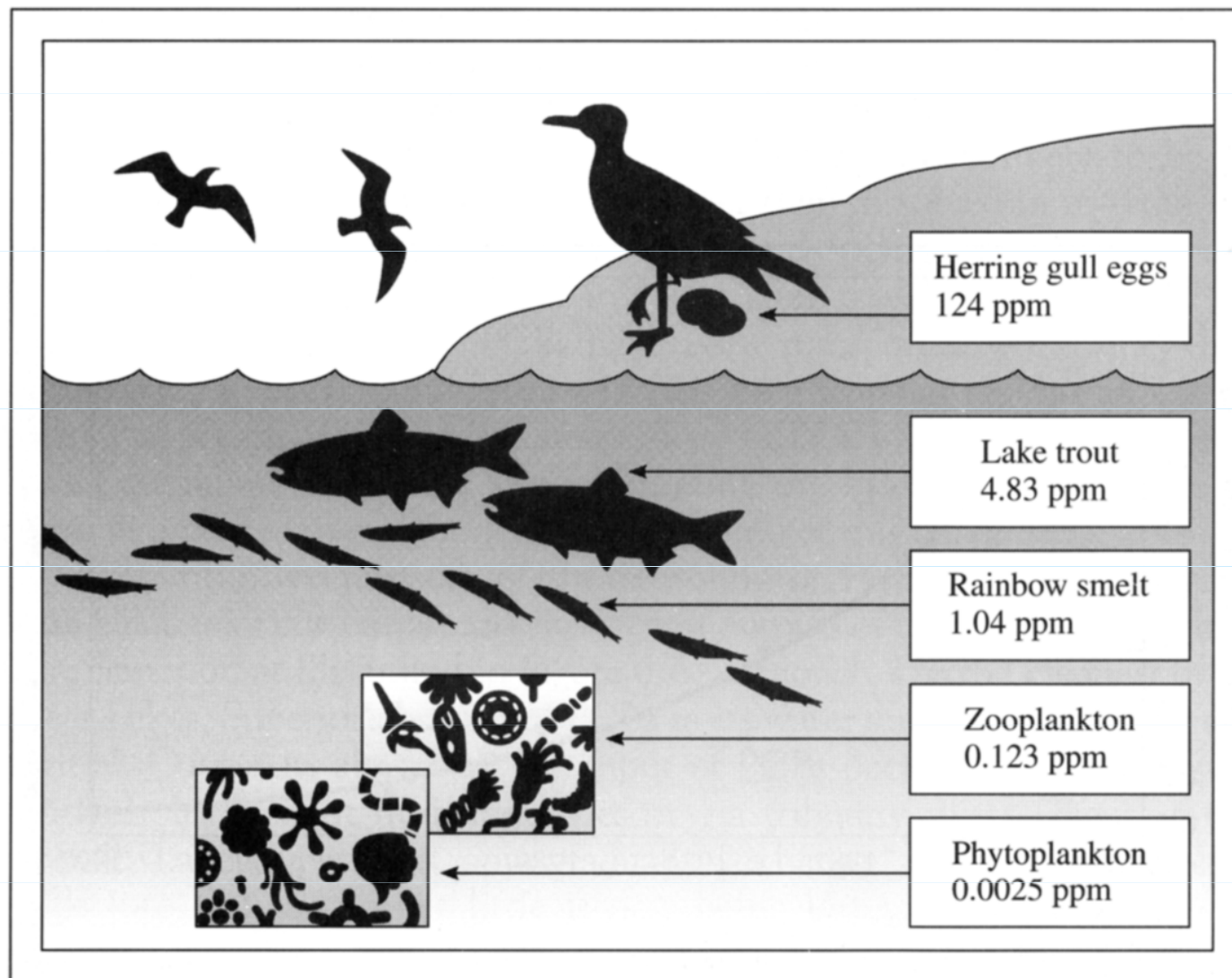
- ↪ Multifázové látky
- ↪ Vyznačují se dlouhou dobou života
- ↪ Jsou „nepolapitelné“
- ↪ Organismy na vyšších trofických úrovních jsou nejzranitelnější vůči působení těchto látek

Typy POPs v prostředí

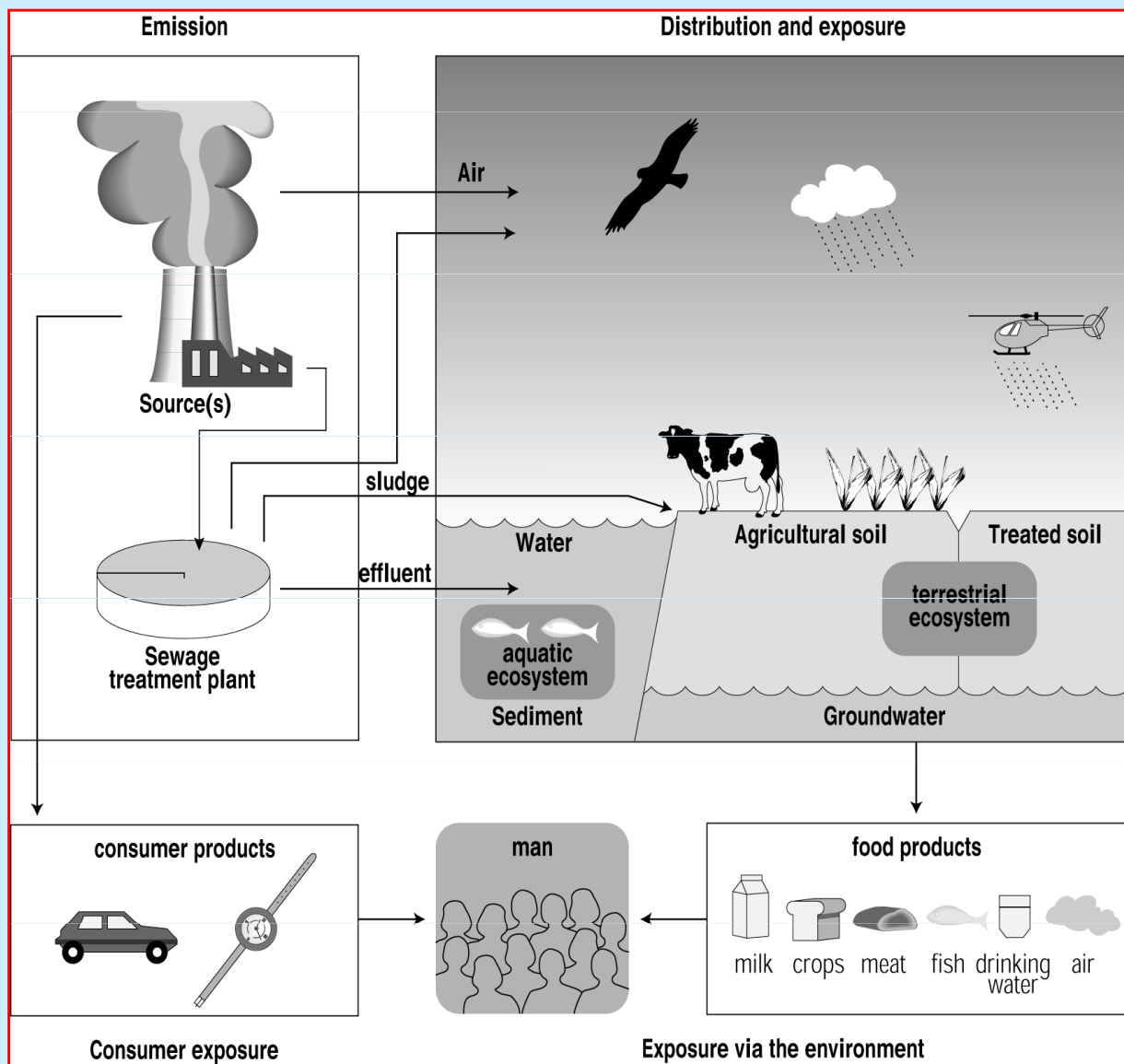
- ↪ POPs jsou **přítomny v prostředí a biotě jako komplexní směsi** – v mnoha případech neznámého složení
- ↪ Třídy POPs – **různé strukturní typy** – společné/různé typy toxických účinků
- ↪ **Toxické interakce** - aditivní/ne-aditivní, synergismus/antagonismus
- ↪ **Různé typy mechanismů účinků**
-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

Bioakumulace

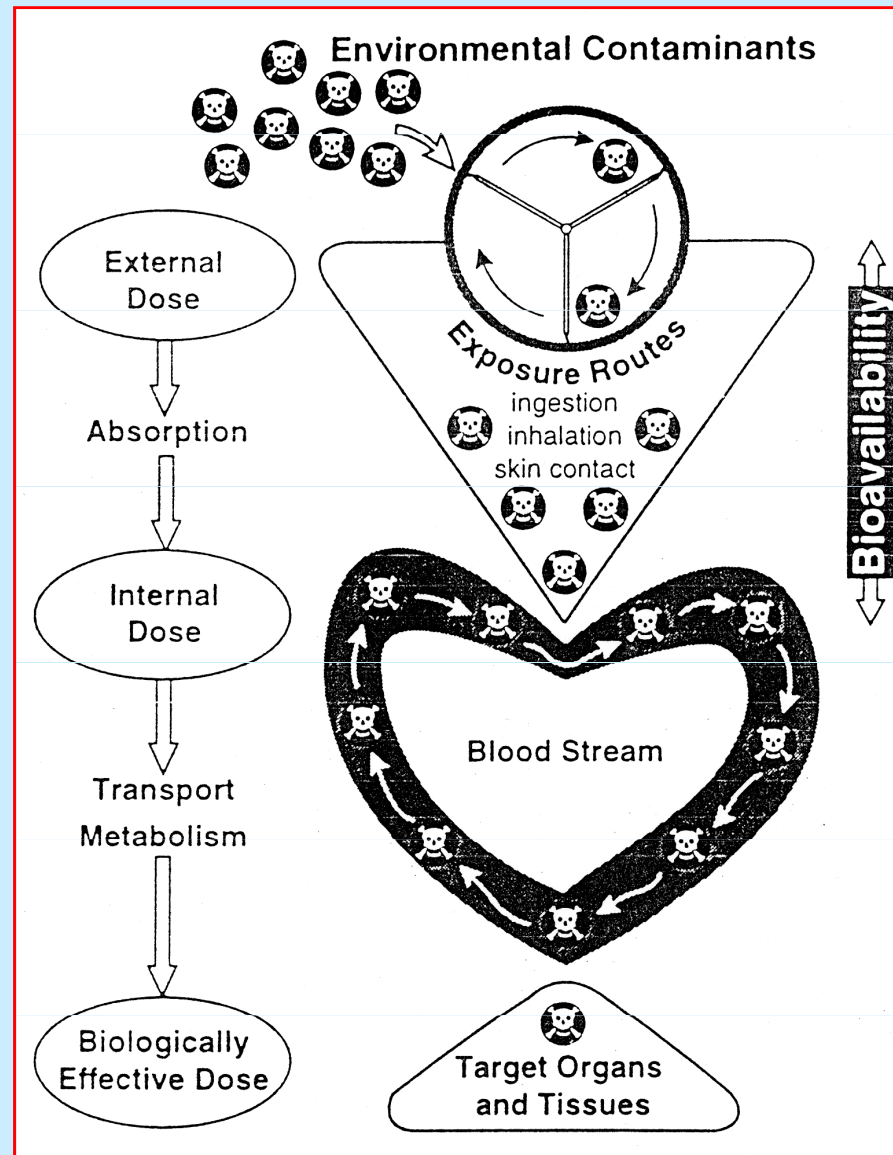
Figure 6-7
The bioaccumulation and biomagnification of PCBs in the Great Lakes aquatic food chain. (Source: *The State of Canada's Environment*. 1991. Ottawa: Government of Canada.)



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



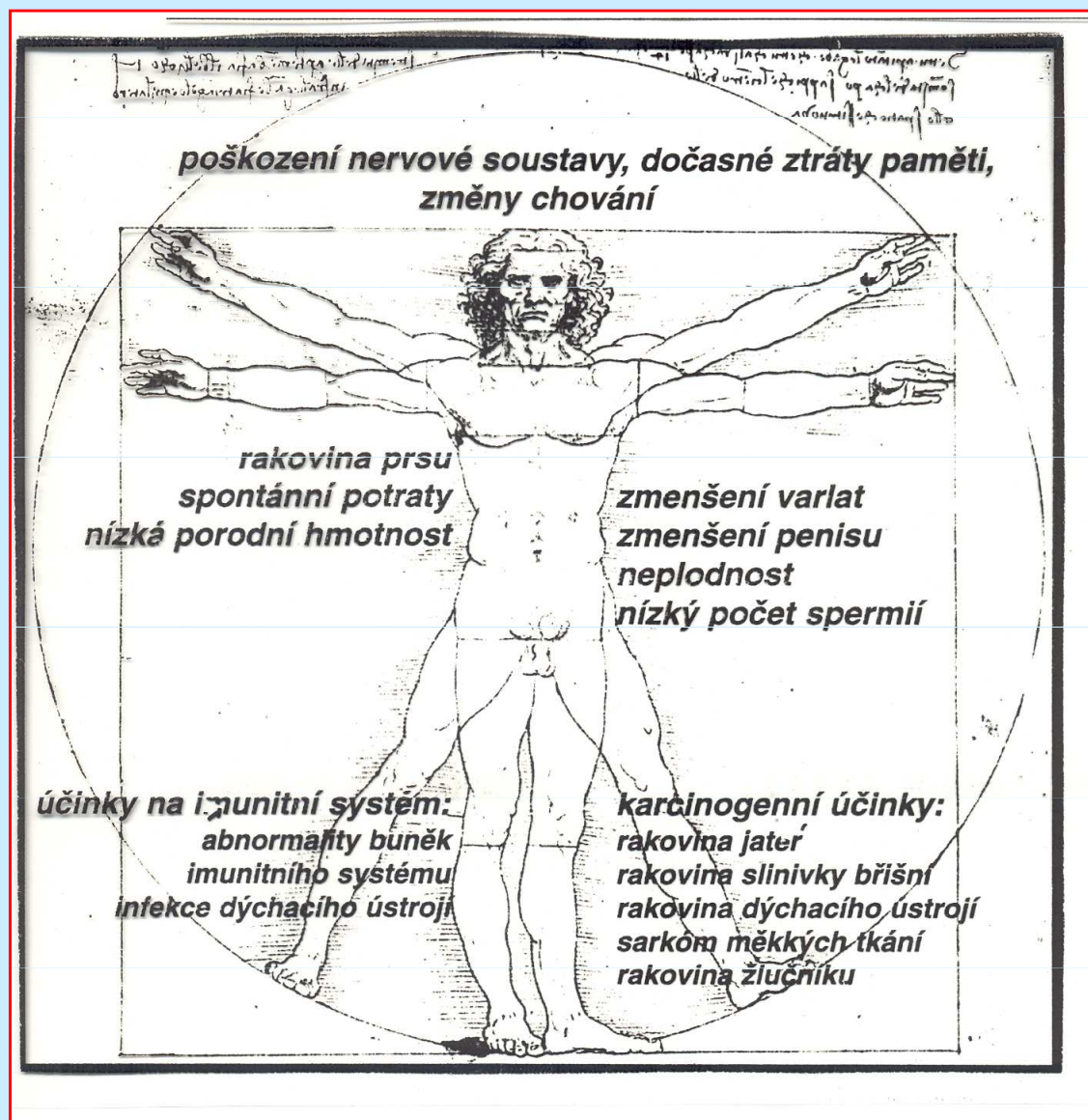
Chemické látky v živých organismech



Účinky organochlorových látek na živé organismy

- ↪ Nespecifická toxicita
- ↪ Toxicita se specifickým místem účinku
- ↪ Endokrinní účinky
- ↪ Metabolismus, aktivace, kovalentní vazby, lipidní peroxidace
- ↪ AhR-zprostředkovaná toxická odpověď
- ↪ Immunotoxicita

Účinky POPs



Fáze vývoje zhoubného nádoru

Stages in the development of cancer

1. Initiation

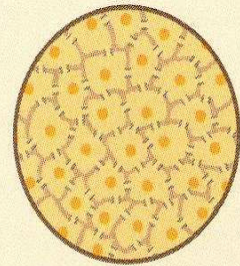
radiation, PAH
metabolite etc.

The development of a tumour is *initiated* by a change in the genetic material in one of the cell nuclei, usually caused by radiation or a reactive chemical substance.

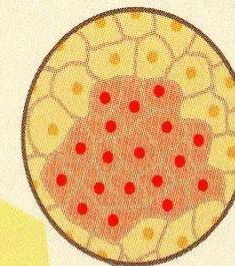
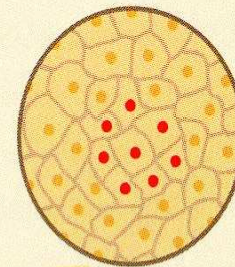
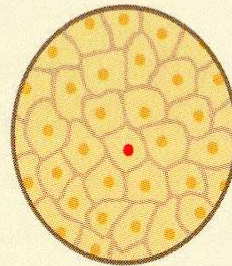
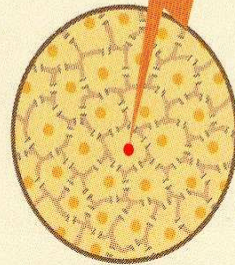
For the process to continue, a chemical influence of another kind, known as *promotion*, is also necessary. This influence may for example result in the channels in the cell membranes disappearing, impeding the chemical exchange of information between cells.

Neighbouring cells are thus no longer able to prevent the damaged cell from starting to divide and produce copies of itself.

If promotion continues for a long time, it can result in precursors of cancer, in the form of clusters of cells with altered characteristics.



In healthy tissue, cells are linked by channels through their membranes, and all the nuclei contain the same genetic information.



2. Promotion



The altered tissue can



Chlorakne

The Seveso accident



Chlorakne

Viktor Yushchenko - before and after



POPs v prostředí

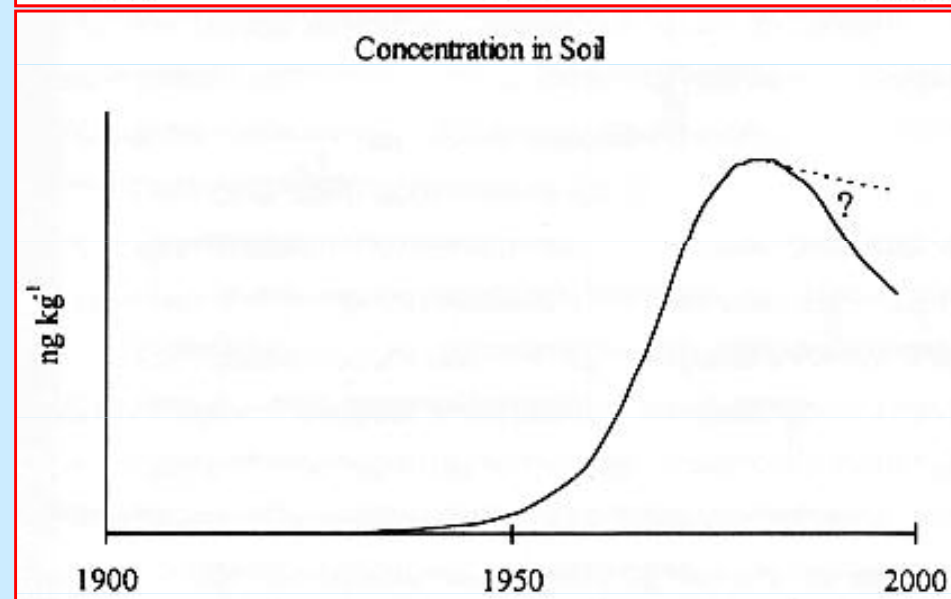
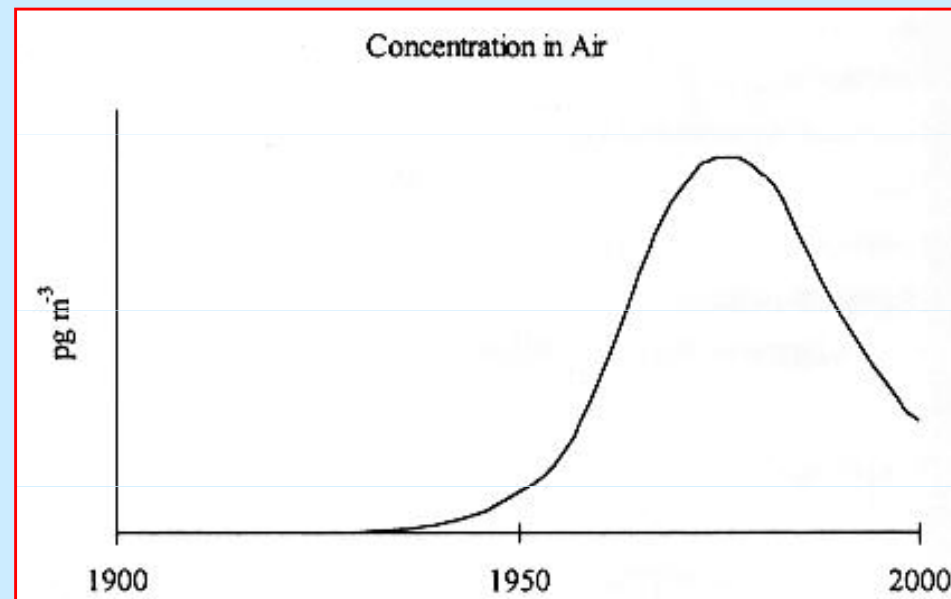
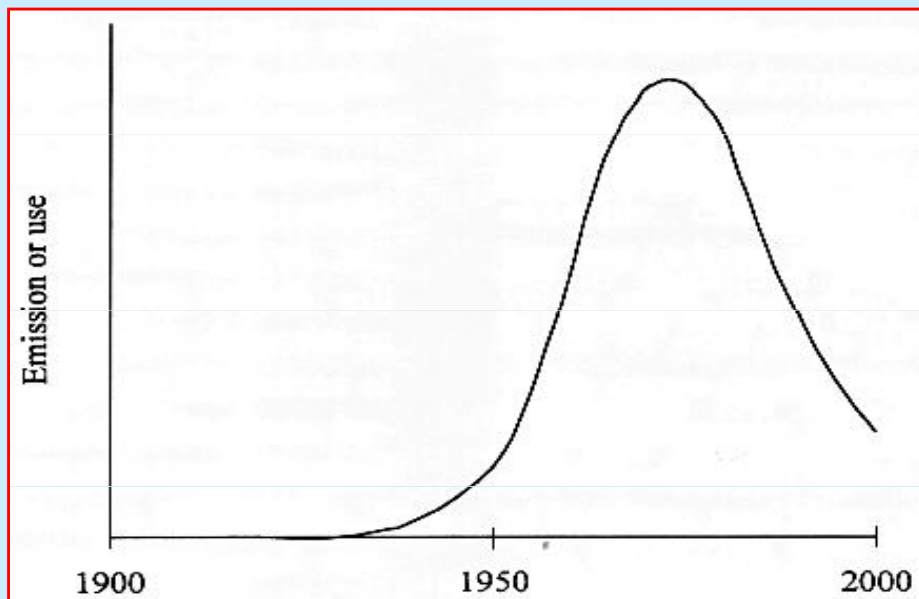
POPs primárně emitované do atmosféry z různých zdrojů podléhají v atmosféře transformačním reakcím a mohou být transportovány na značné vzdálenosti, především sorbované na tuhé částice.

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

Vodním sloupcem se postupně dostávají do sedimentů.

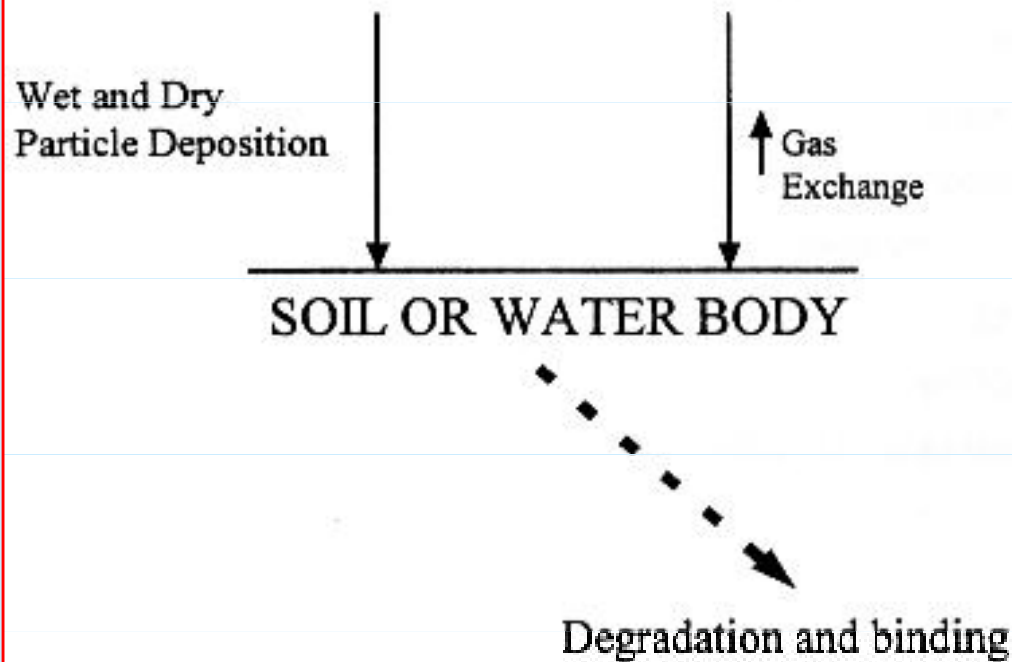
Atmosférickou depozicí, vodou či půdou se mohou dostat do živých organismů všech typů a v nich se významně kumulovat.

Trendy v environmentálních hladinách PCBs

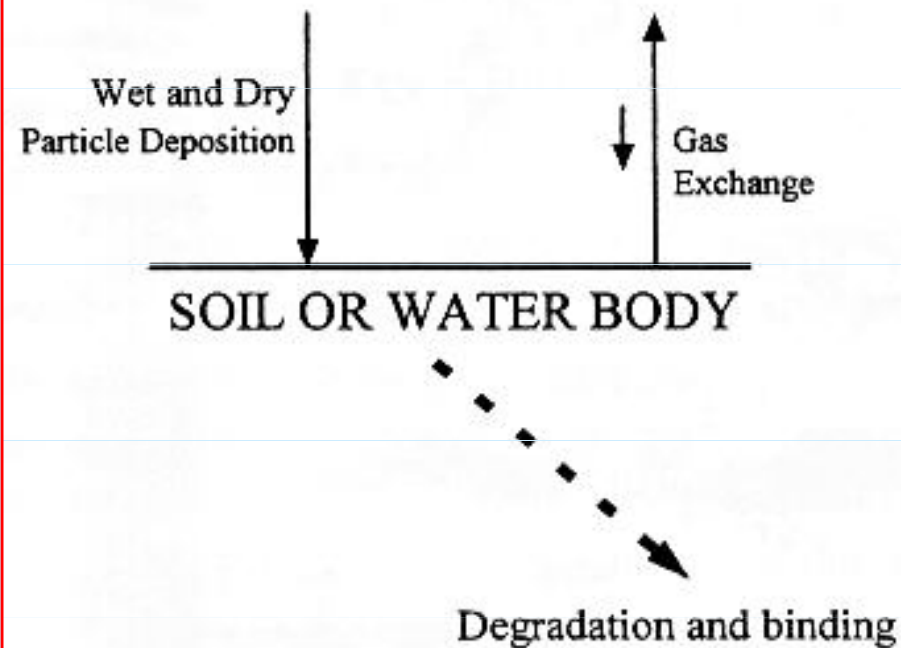


Výměnné procesy vzduch – půda - trendy

In 1960:

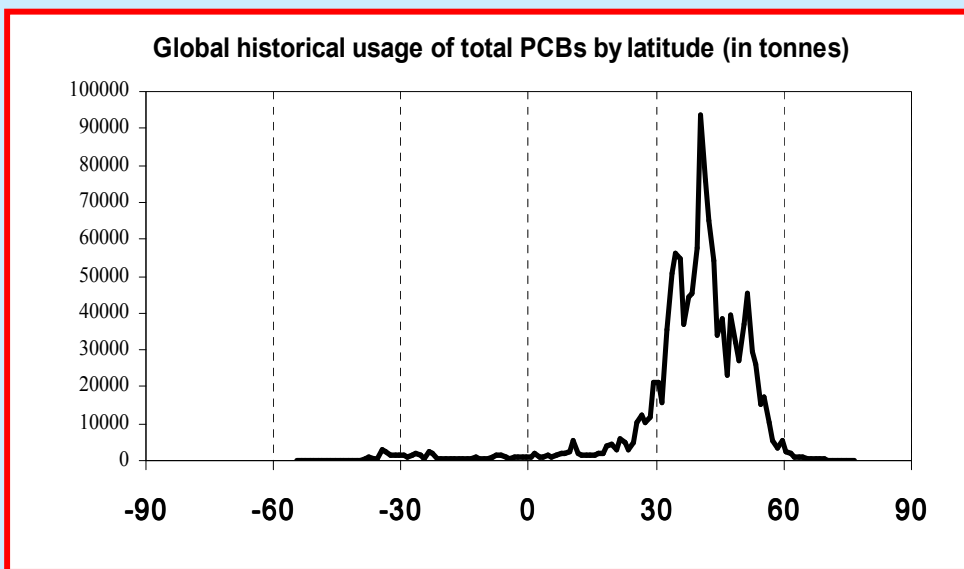


In 1995:



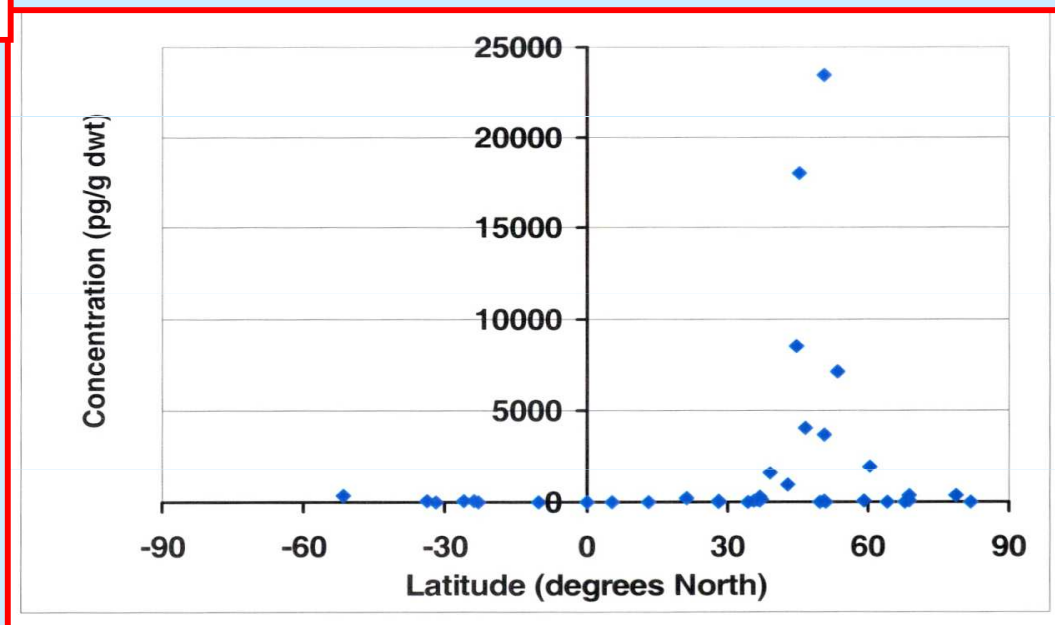
Globální historické použití PCBs podle latitud a latitudální množství v půdách

PCB použití

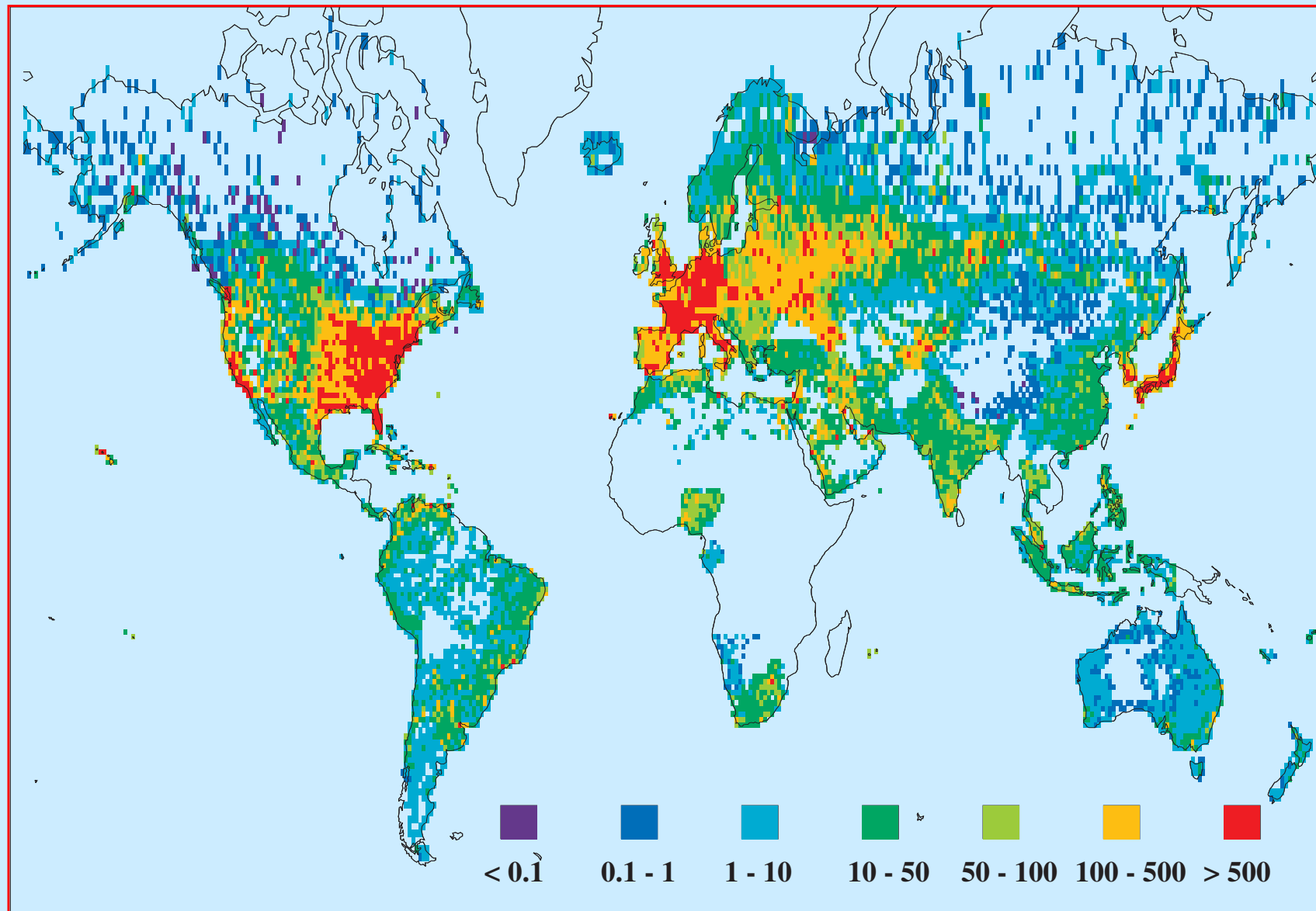


(Meijer et al., 2003)

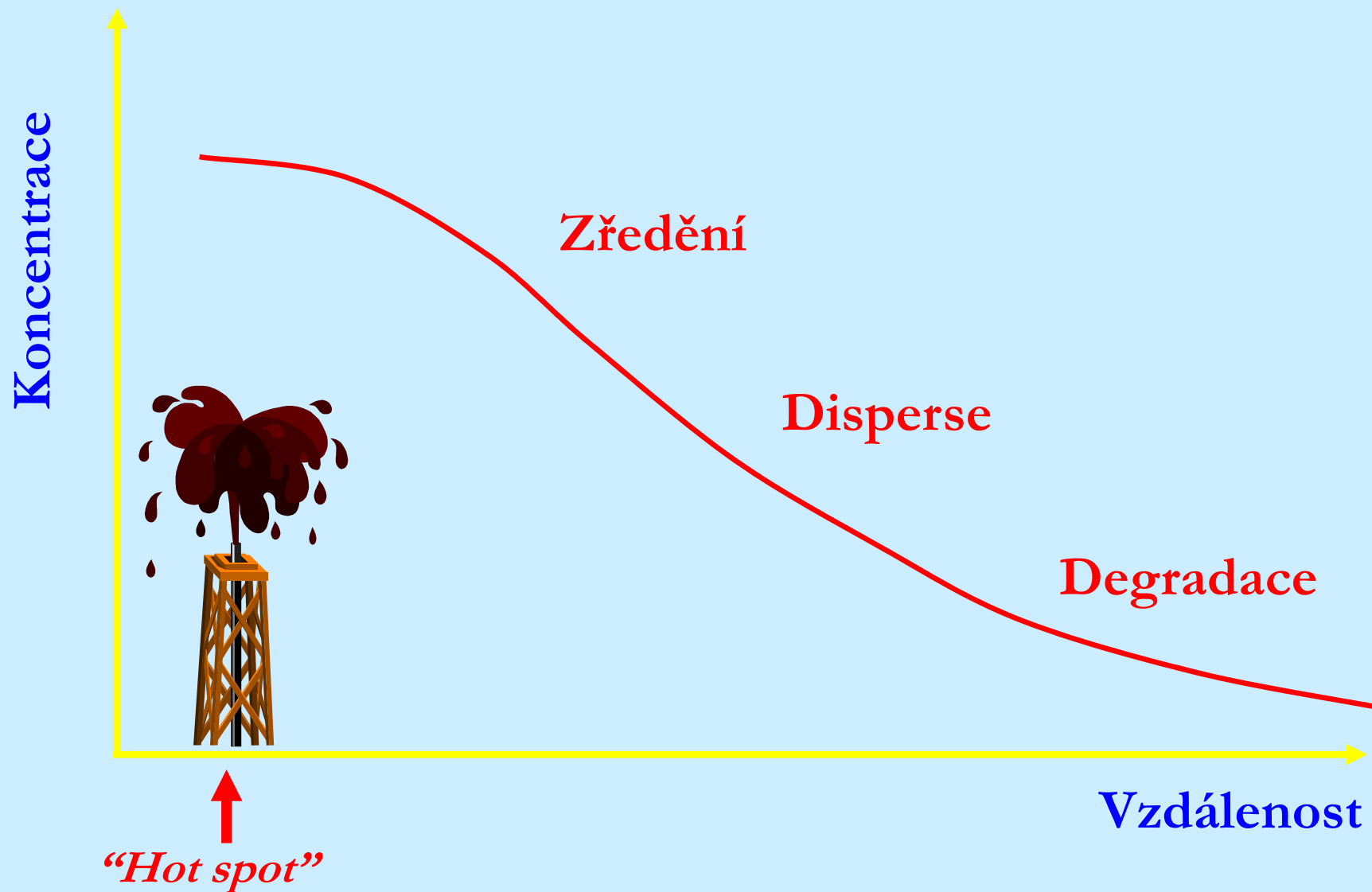
Množství v půdách



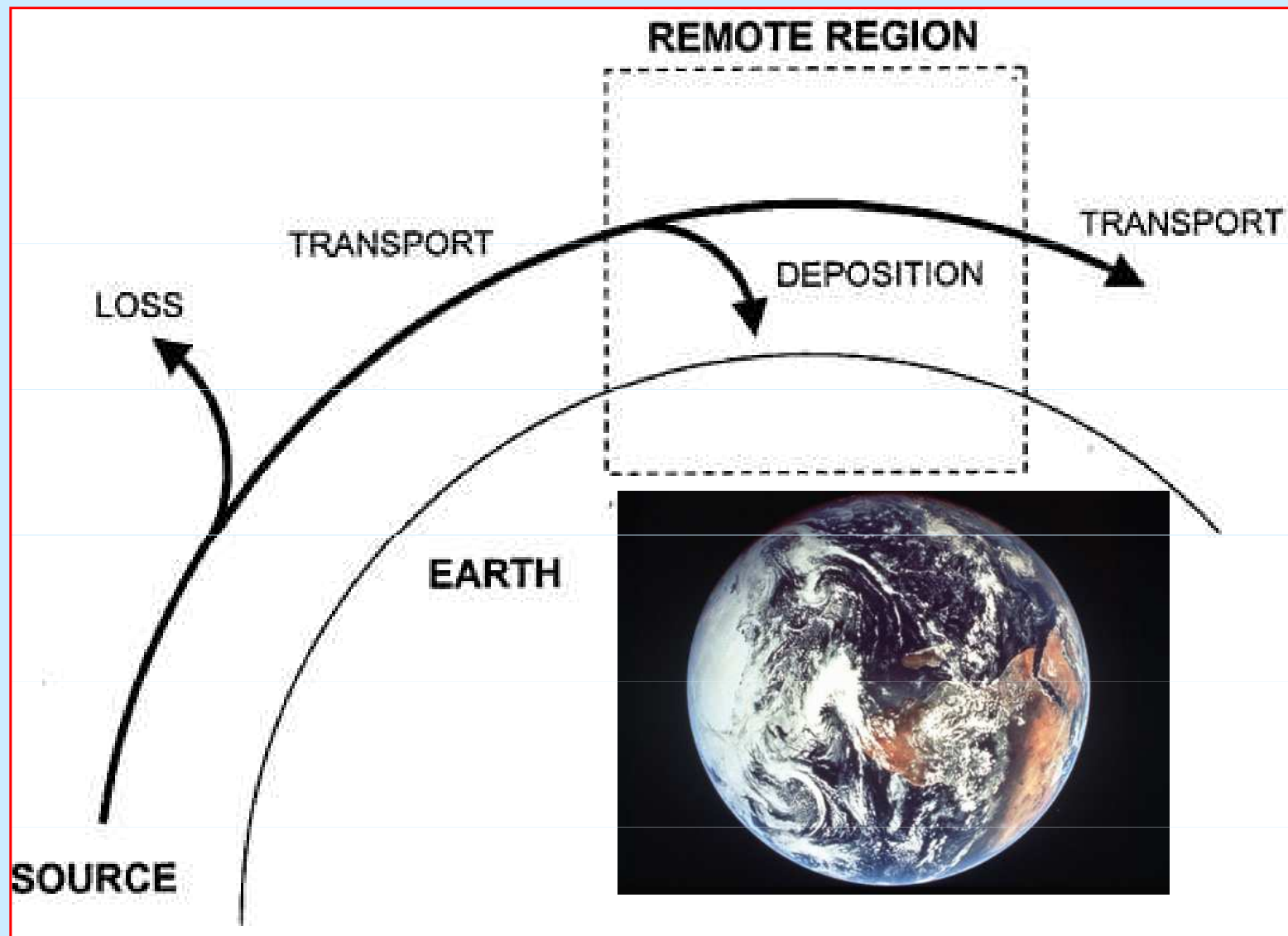
Globální PCBs emise



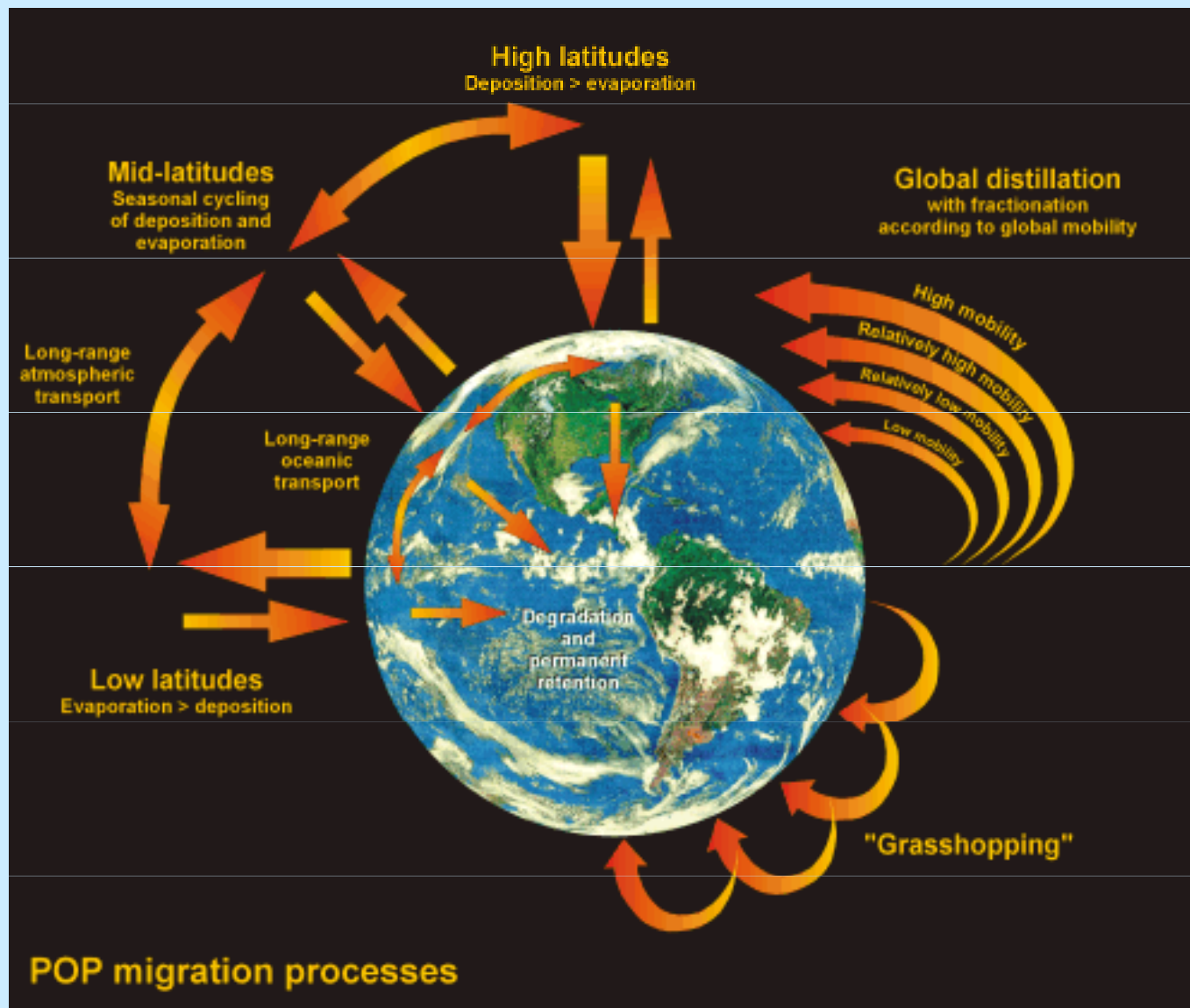
Typický gradient znečištění



POPs – dálkový transport



Migrační procesy POPs



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)

Atmosférický transport (plynná fáze, tuhé částice, oblačná voda)



Transport pomocí migratorních zvířat

Transport řekami
(rozpuštěná fáze, částice)

Antropogenní transport (produkty,
odpady)

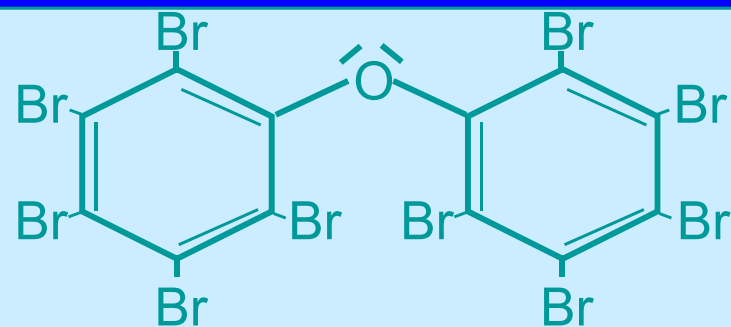


Transport oceány
(rozpuštěná fáze, částice)

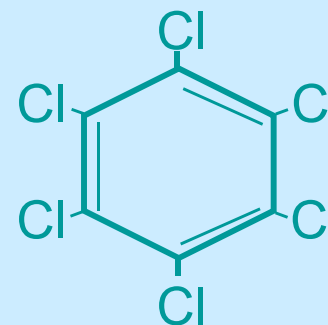


3 skupiny PBTs vzhledem na transportní mechanismy

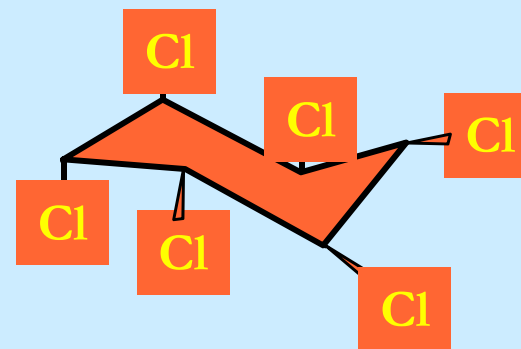
Jednoskokové: Chemické látky, jenž jsou netěkavé a nerozpustné ve vodě a jsou nejčastěji transportovány vázané na tuhé částice v ovzduší nebo ve vodách



Multi-skokové: Chemické látky s posunem distribuce mezi plynnou a kondenzovanou fází (půda, vegetace, voda) a které mohou cestovat na dlouhé vzdálenosti v opakovaných cyklech vypařování a depozice



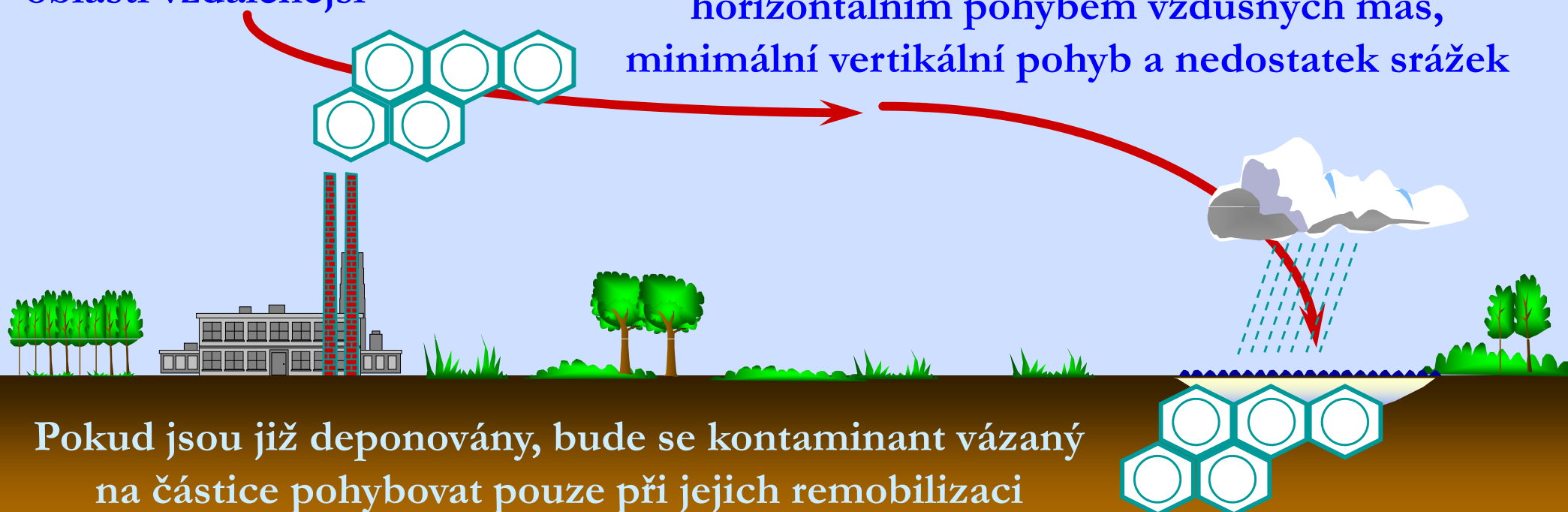
Nevyžadující skok: Chemické látky ve vodě rozpustné, takže hlavní transportní mechanismus LRT je ve formě rozpuštěné ve vodné fázi



LRT chování „Single-Hop“ PBTs - BaP

Oblasti blízko zdrojů
ovlivňované silněji než
oblasti vzdálenější

Účinný LRT je omezen na epizody dané
horizontálním pohybem vzdušných mas,
minimální vertikální pohyb a nedostatek srážek



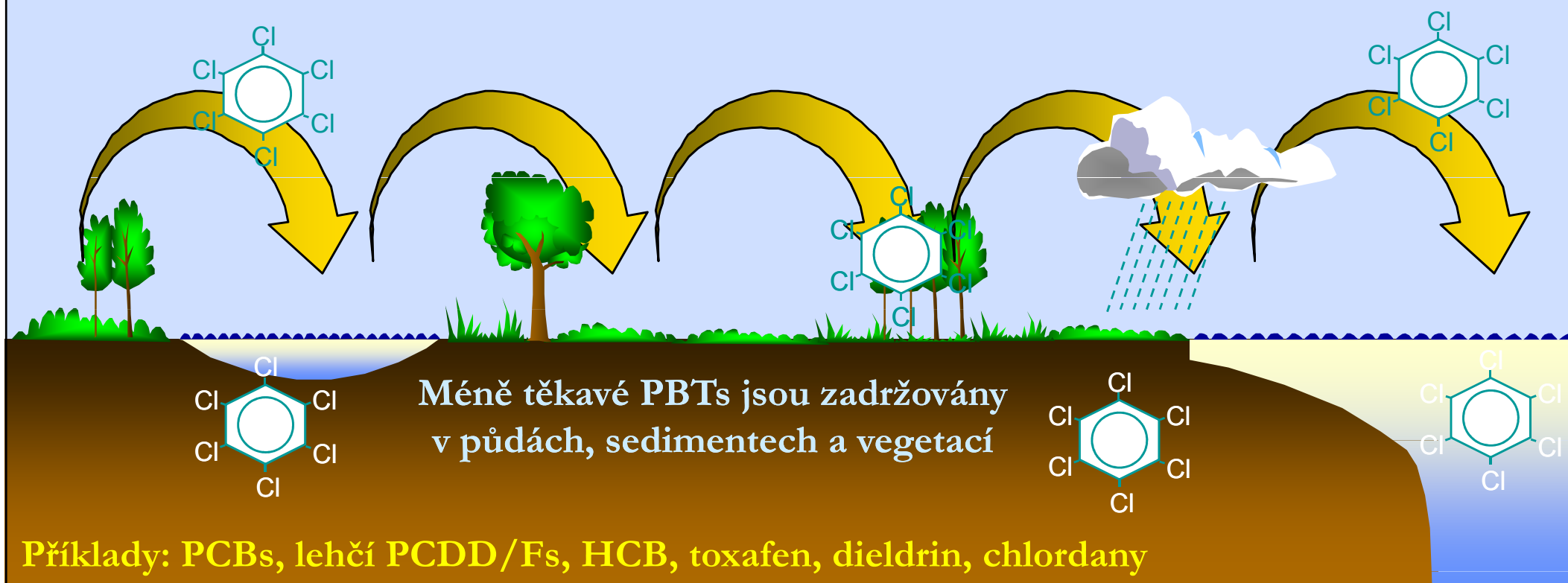
Směr transportu je řízen zejména lokalizací zdroje ve vztahu k hlavním směrům
pohybu vzdušných mas

**Příklady: výšemolekulární PCDD/Fs, PAHs s 5 kruhy jako je benzo[a]pyrene, těžké
PBDEs, mirex, dekachlorobifenyl**

LRT chování „Multi-Hop“ PBTs (HCB)

Persistentní chemické látky, jenž mění rozdělení mezi plynnou a kondenzovanou fází v závislosti na teplotě prostředí, mohou skákat opakovaně a tak být transportovány na dlouhé vzdálenosti

Transportní chování je řízeno snadností výměny mezi atmosférou a zemským povrchem

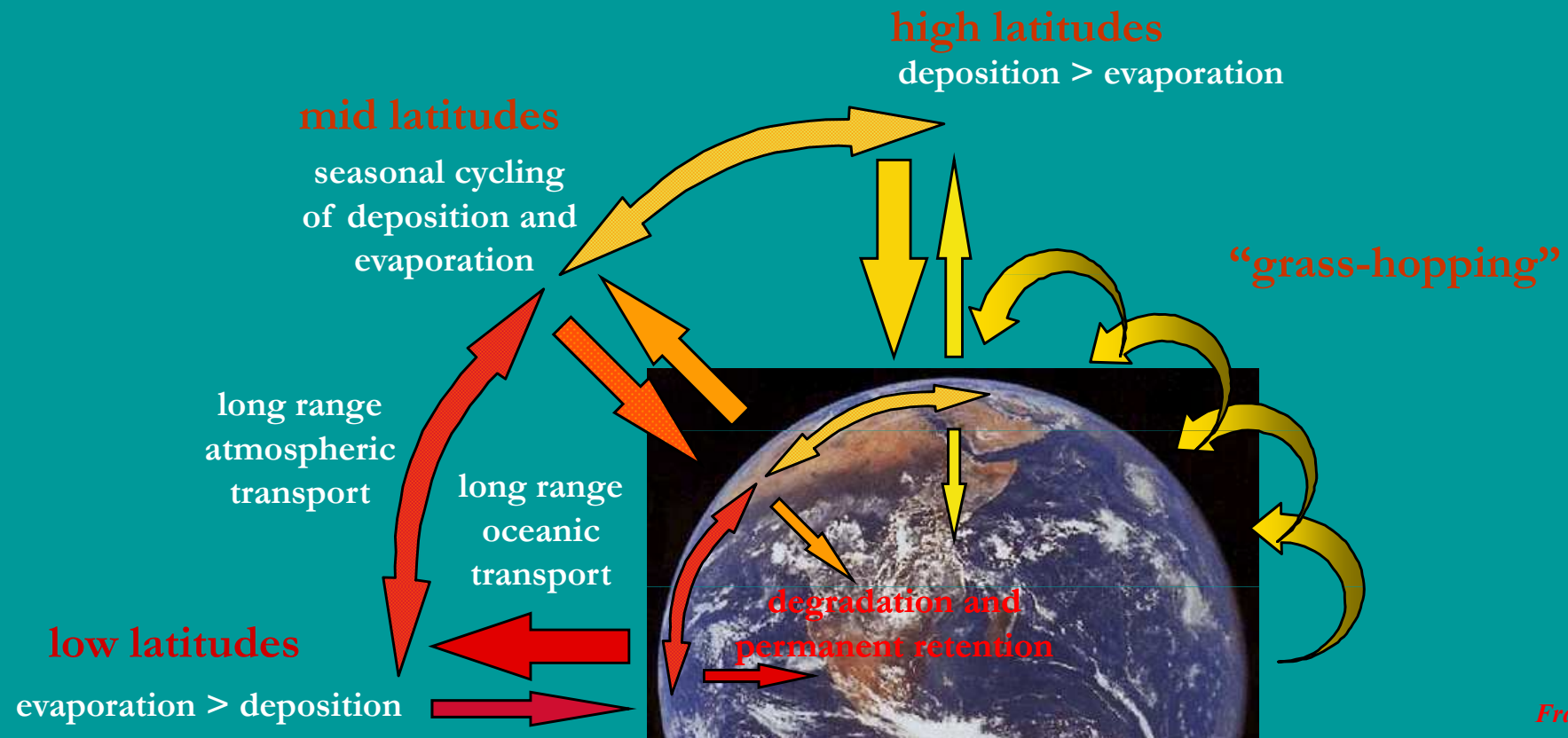
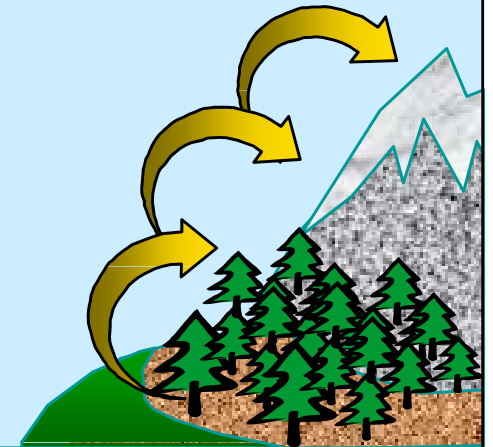


Příklady: PCBs, lehčí PCDD/Fs, HCB, toxafen, dieldrin, chlordaný

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



Transportní mechanismy ve vodě rozpustných PBTs

Chemické látky rozpustné ve vodě zůstávají ve vodné fázi, to znamená, že například těkání není uvažováno jako významný mechanismus dálkového transportu

Účinný LRT vodami vyžaduje vysokou persistenci ve vodě



Zdroje
POPs



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 (curtizit, idrialit..)

↪ Vulkanická činnost

(b) Biologické zdroje

↪ Biochemická syntéza makrofyty a mikroorganismy

PCDDs/Fs - zdroje

Antropogenní zdroje

- spalovací technologie (*spalování nebezpečných odpadů a biomasy*)
- metalurgické procesy (*spékání rud, ocelářství, tavení hliníku*)
- chemická výroba (*cement, papírenský průmysl, elchem. výroby*)

Přírodní zdroje

- sopečná činnost
- lesní požáry
- biologické a fotochemické procesy

DIOXINY NEBYLY NIKDY PRODUKTEM CHEM. VÝROBY. VZNIKAJÍ POUZE JAKO VEDLEJŠÍ LÁTKY.

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

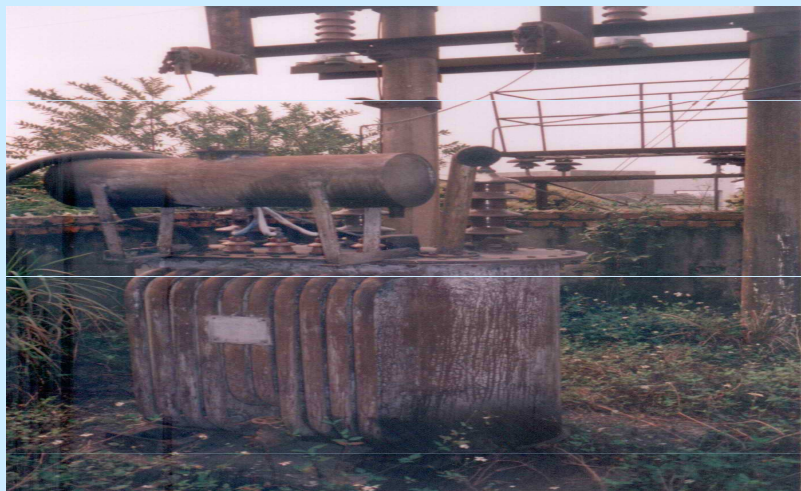
- a) výtok ze skládek odpadů
- b) nekontrolovatelné hoření skládek
- c) aplikace kalů z ČOV
- d) atmosférický spad
- e) plošná aplikace výrobků s obsahem PCDDs/Fs či jejich prekurzorů (pesticidy, pentachlorfenol - PCP a j.)

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



Nekontrolované hoření



UNEP – Stockholm Convention on POPs, May 17, 2004

Objective = protection of health and environment

Priorities - the reduction or elimination of releases of persistent organic pollutants (POPs) from international production, unintentional productions, stockpiles and wastes.

The 'Dirty Dozen'

- Aldrin
- Chlordane*
- Dieldrin
- Endrin
- Heptachlor
- Hexachlorobenzene (HCB)
- Mirex
- Toxaphene*
- Polychlorinated biphenyls (PCB)*
- Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT)*
- Polychlorinated dibenzo-*para*-dioxins (PCDD)*
- Polychlorinated dibenzofurans (PCDF)*

Article 16 – 'effectiveness' shall be evaluated after 4 years:

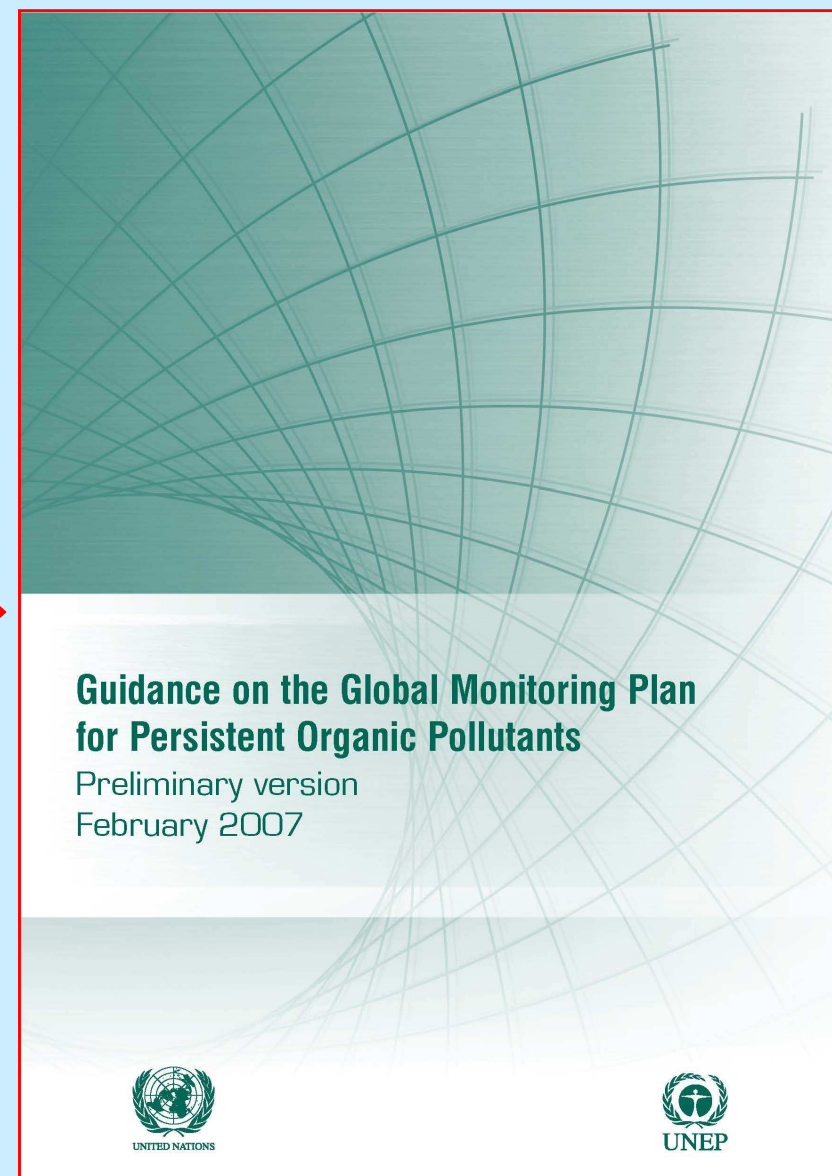
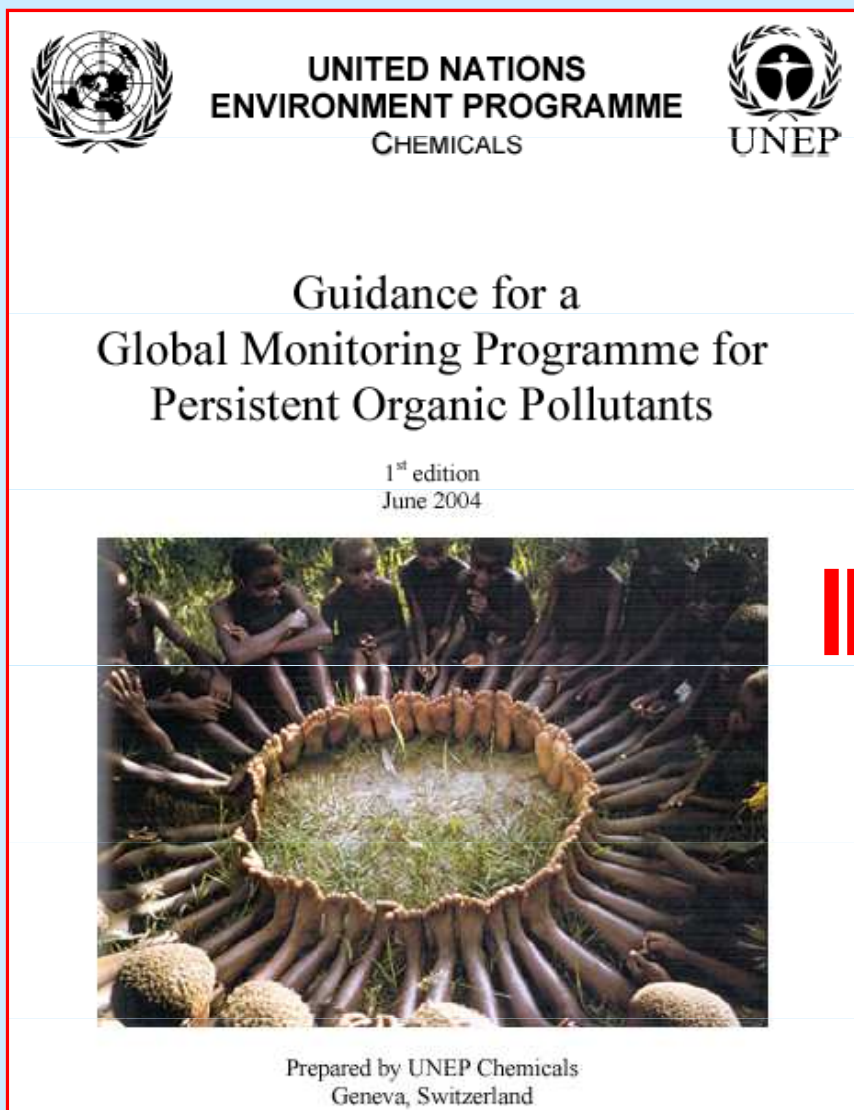


Monitoring data



Regional and global environmental transport

Effectiveness evaluation of the SC measures



**UNEP - Stockholm Convention on POPs
"Effectiveness Evaluation"**

Passive sampling – RECETOX Conceptual Approach



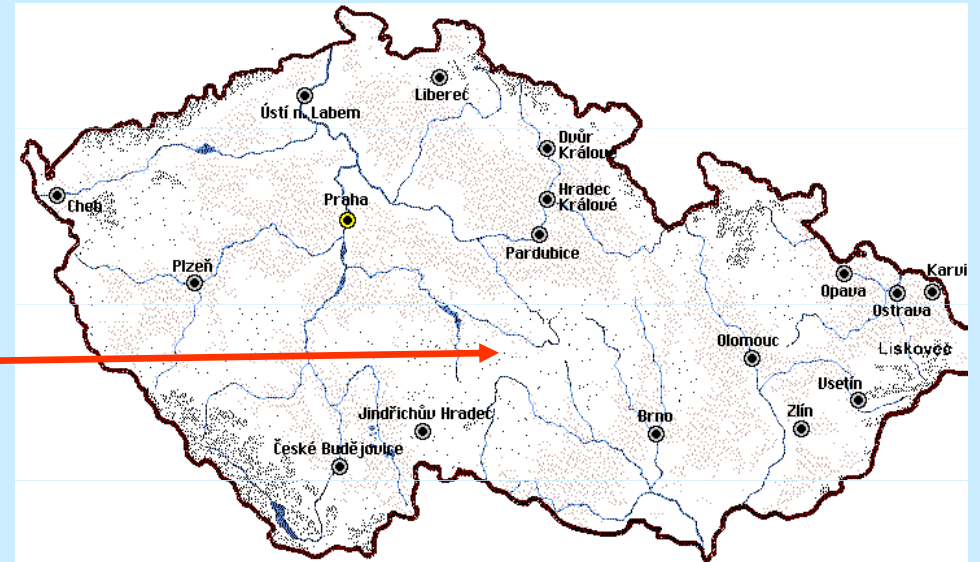
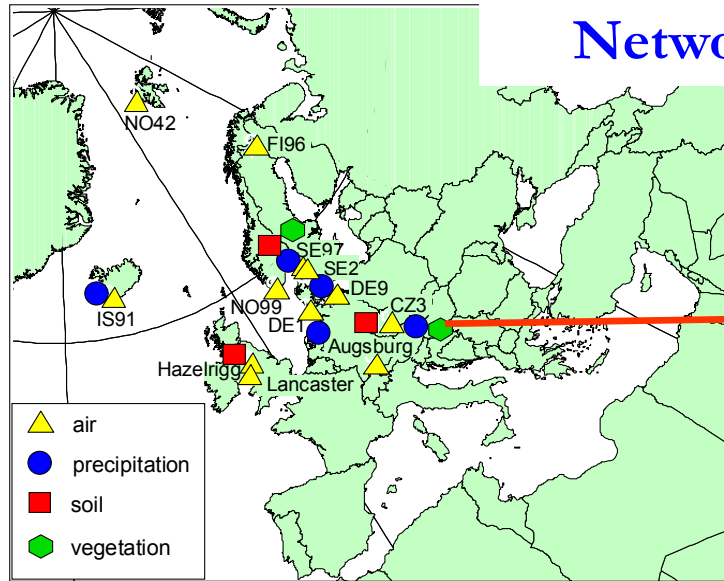
Temporal and spatial trends on the global, regional and local scale



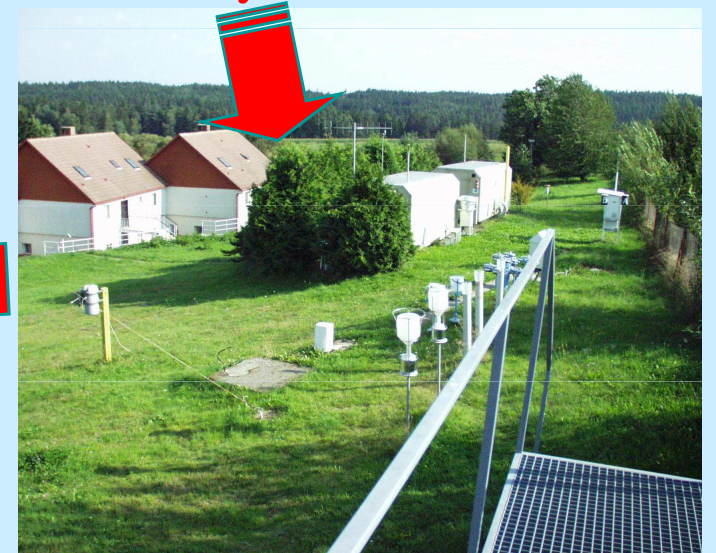
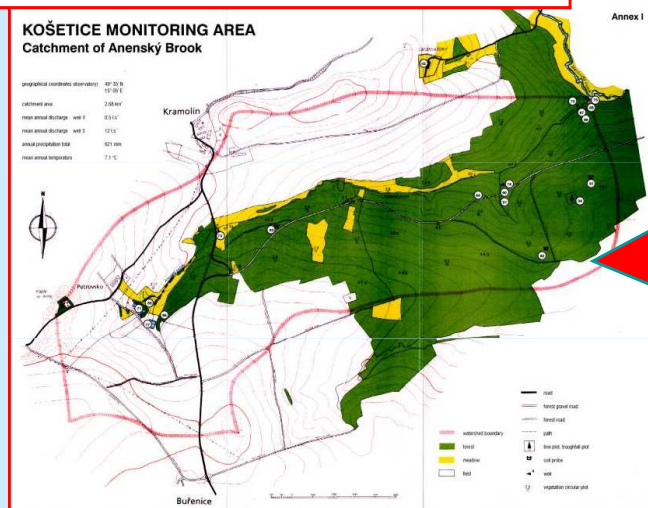
Integrated monitoring of POPs – the comparison of the contamination on the regional and local levels and **a tool for study of environmental processes**

Regional monitoring of POPs

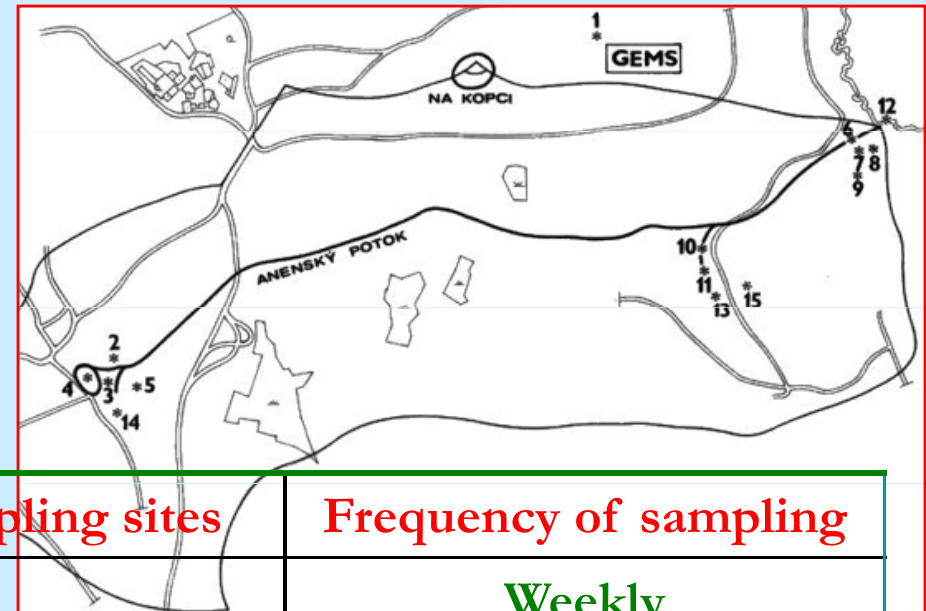
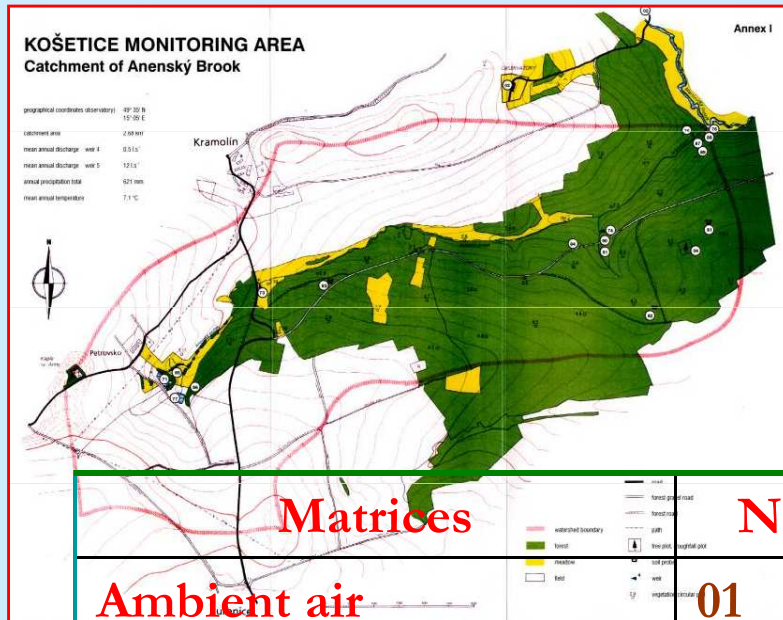
EMEP POPs Network



Observatory Košetice



Integrated monitoring of POPs – sampling sites and sampling frequency – Observatory Košetice – from 1988



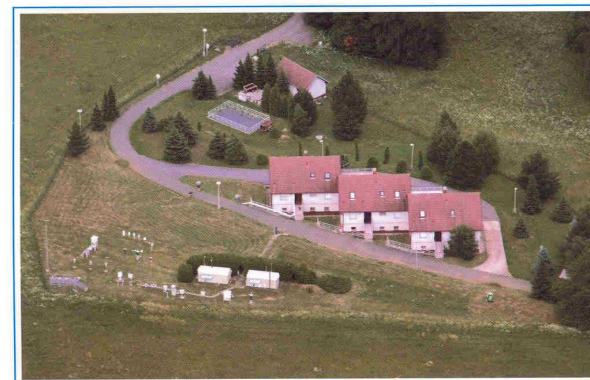
Matrices	Number of sampling sites	Frequency of sampling
Ambient air	01	Weekly
Wet deposition	01	Evently
Surface waters	02, 04, 10, 12a, 12b, 14	Yearly
Sediments	02, 04, 10, 12a, 12b, 14	Yearly
Soils	01, 03, 05, 07, 08, 09, 11, 13, 15	Yearly
Litter	09	Yearly
Spruce and pine needles	05, 07, 08, 09, 13, 15, 16	Yearly
Mosses	05, 07, 08, 09, 13, 15, 16	Yearly

Publishing of Košetice data

I. Holoubek, J. Klánová, J. Jarkovský, J. Kohoutek:
Trends in background levels of persistent organic pollutants at Kosetice observatory, Czech Republic. Part I. Ambient air and wet deposition 1988-2005. J. Environ. Monitoring 9, 557 – 563 (2007).

I. Holoubek, J. Klánová, J. Jarkovský, V. Kubík, V., J. Helešic:
Trends in background levels of persistent organic pollutants at Kosetice observatory, Czech Republic. Part II. Aquatic and terrestrial environments 1988-2005. J. Environ. Monitoring, 9, 564 – 571 (2007).


CZECH HYDROMETEOROLOGICAL INSTITUTE

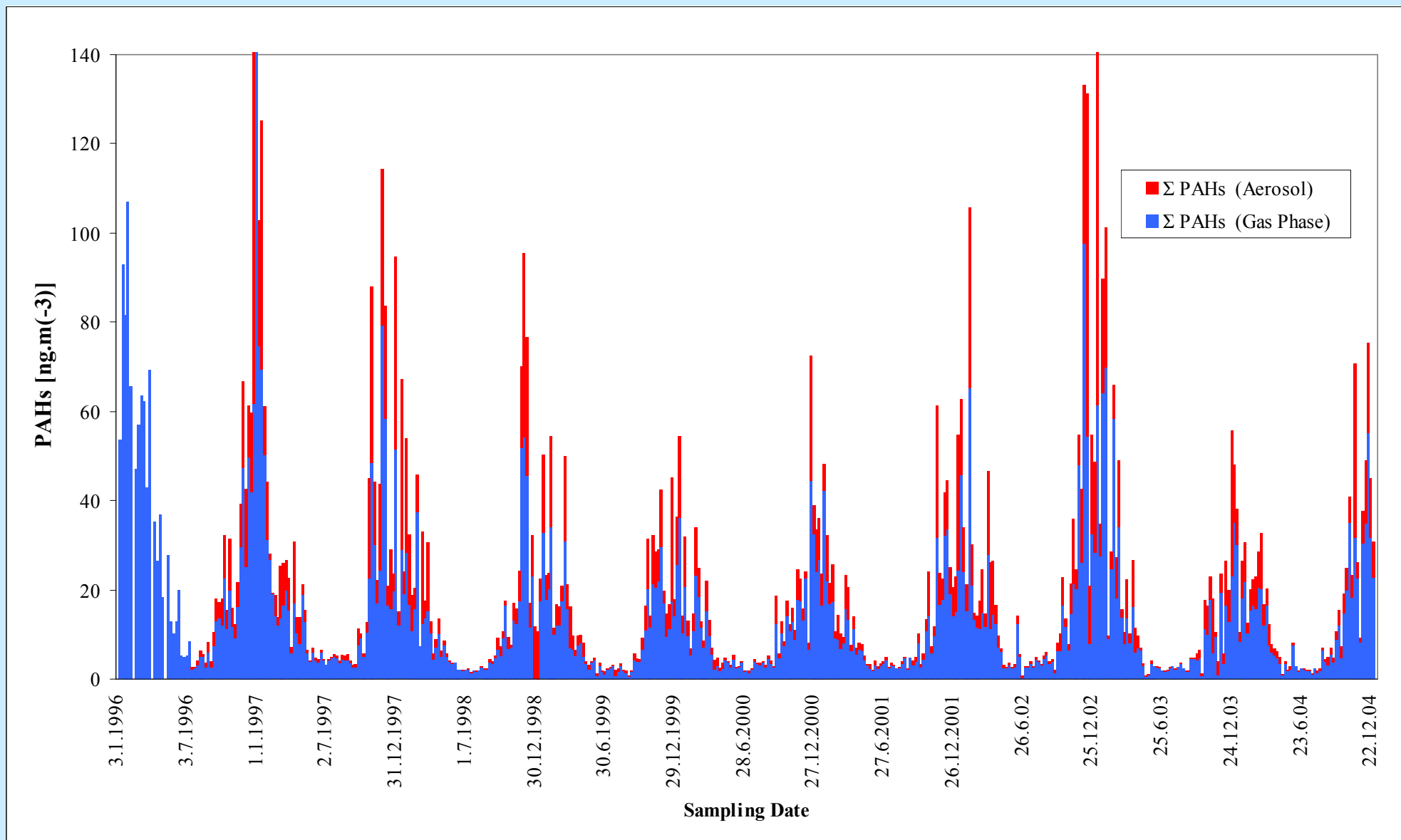


KOŠETICE OBSERVATORY – 20 YEARS

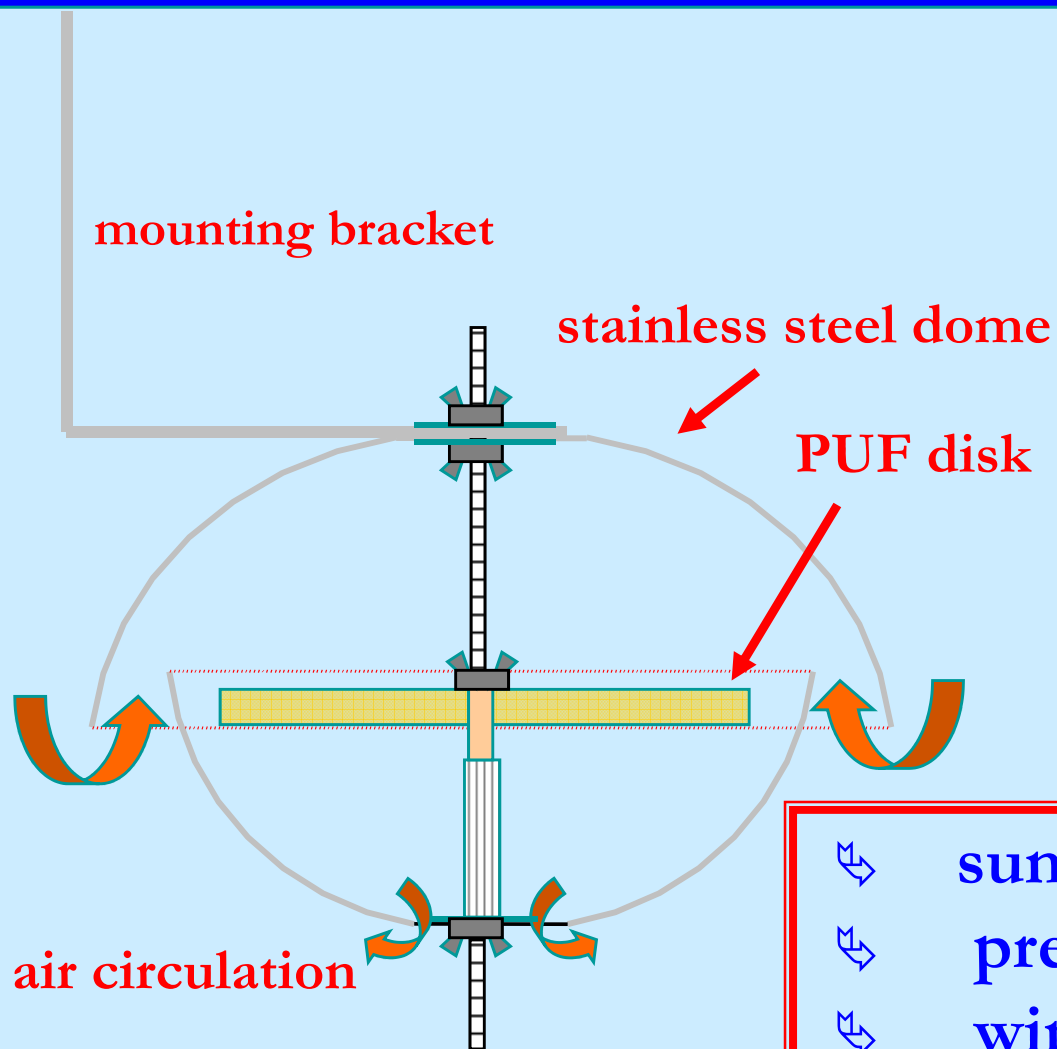
Milan Váňa, Ivan Holoubek et al.

2007

Σ 16 PAHs in air, observatory Košetice, seasonal variations, sampling every week, 1996 - 2004 [ng.m⁻³]



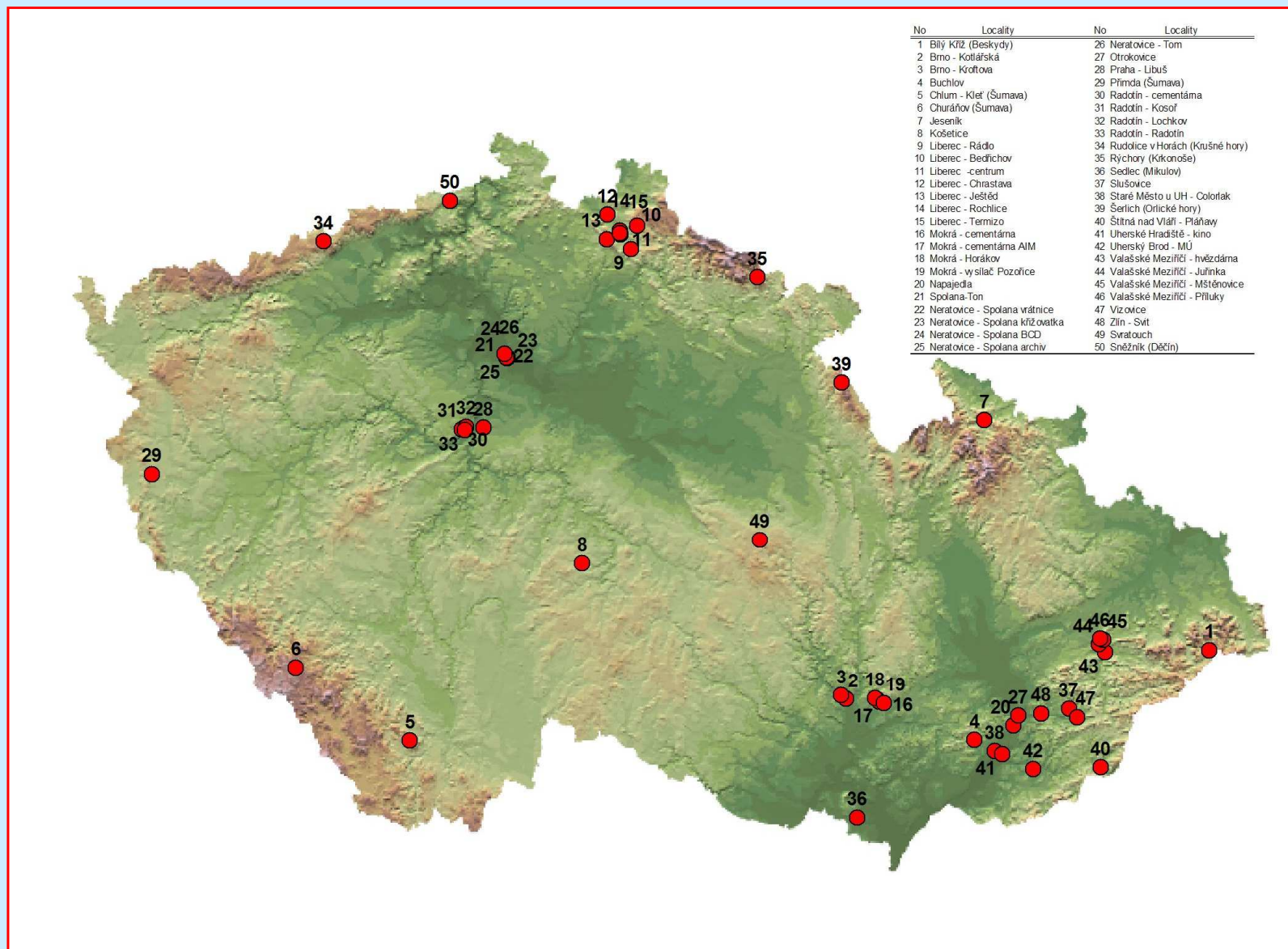
PUF-Disk PAS – Field Deployment



- ↻ sunlight
- ↻ precipitation
- ↻ wind effects
- ↻ particles



MONET_CZ - POPs Monitoring in ambient air

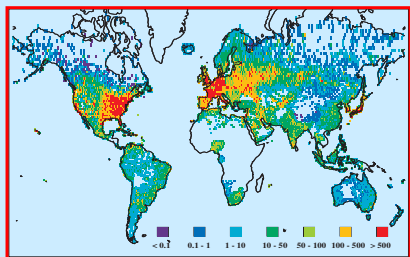


APOPSBAL - R-T&A Network

Assessment of the selected POPs (PCBs, PCDDs/Fs, OCPs) in the atmosphere and water ecosystems from waste materials generated by warfare in former Yugoslavia

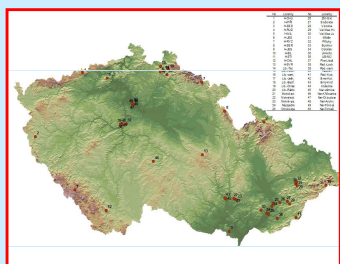


Passive sampling – RECETOX Network approach - MONETs



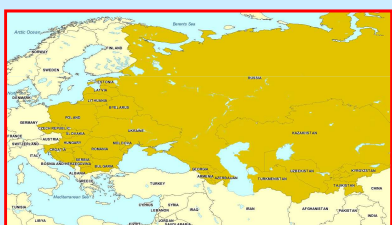
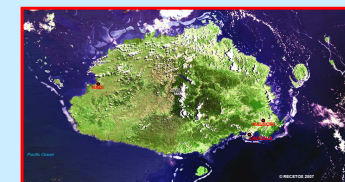
What is it a MONET ???

MONET = MOonitoring NETwork



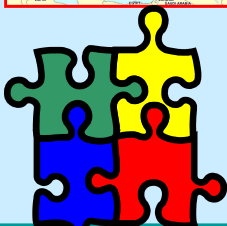
MONET_CZ =
Czech Republic

MONET_PIs =
Pacific Islands - Fiji

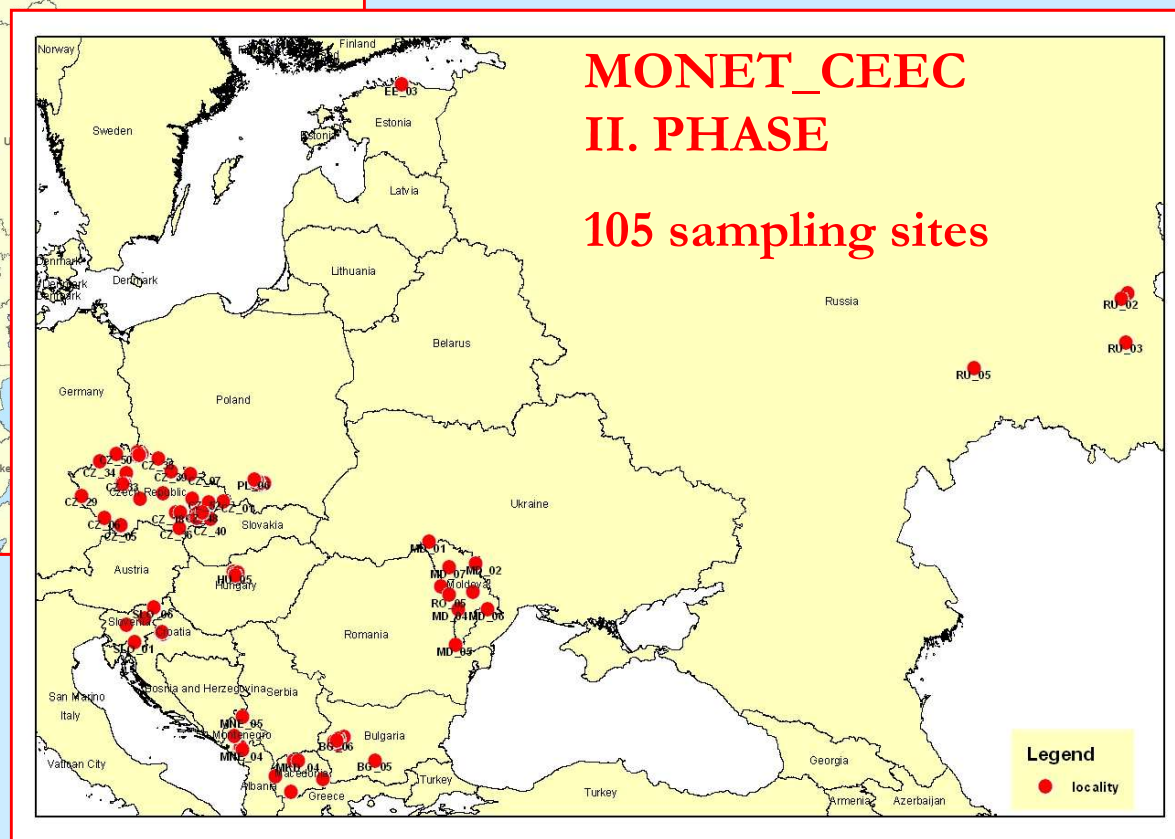


MONET_CEECs
= 22 countries of
the CEE + 5
countries of the
CA

MONET_Africa =
selected sites round
Africa

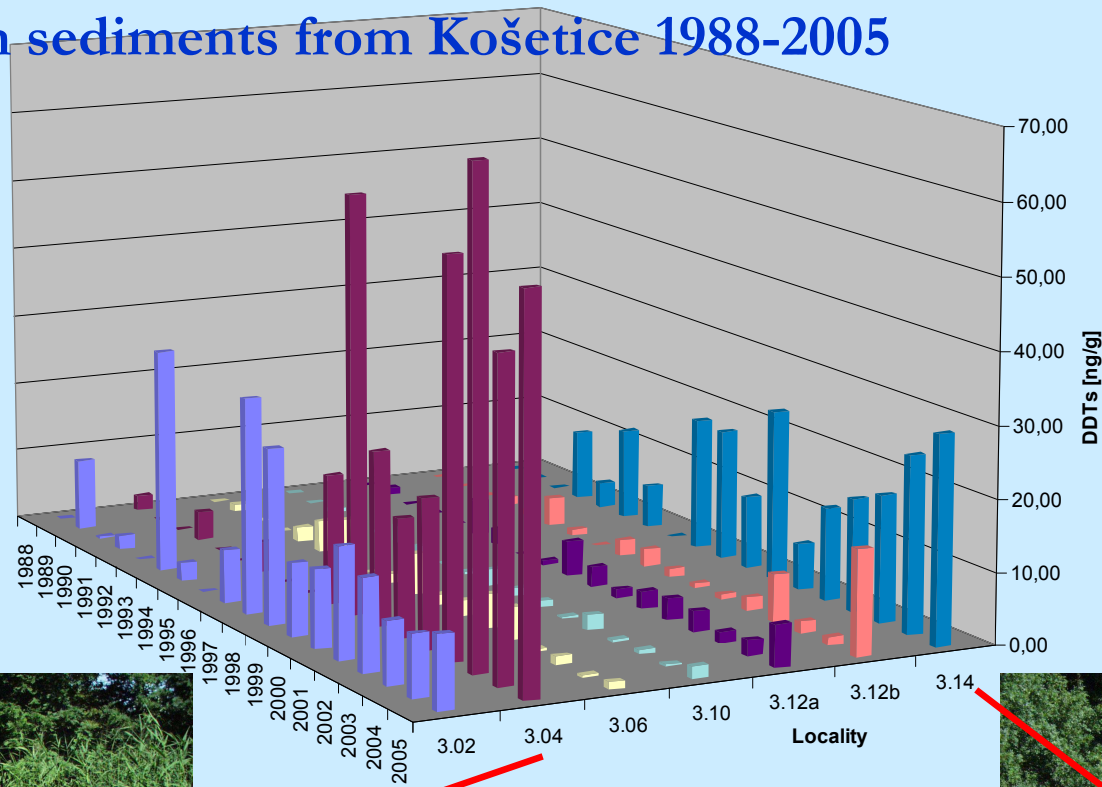


RECETOX/CEEPOPsCTR Central and Eastern European Countries Network – MONET_CEECs_I - 2006; II - 2007



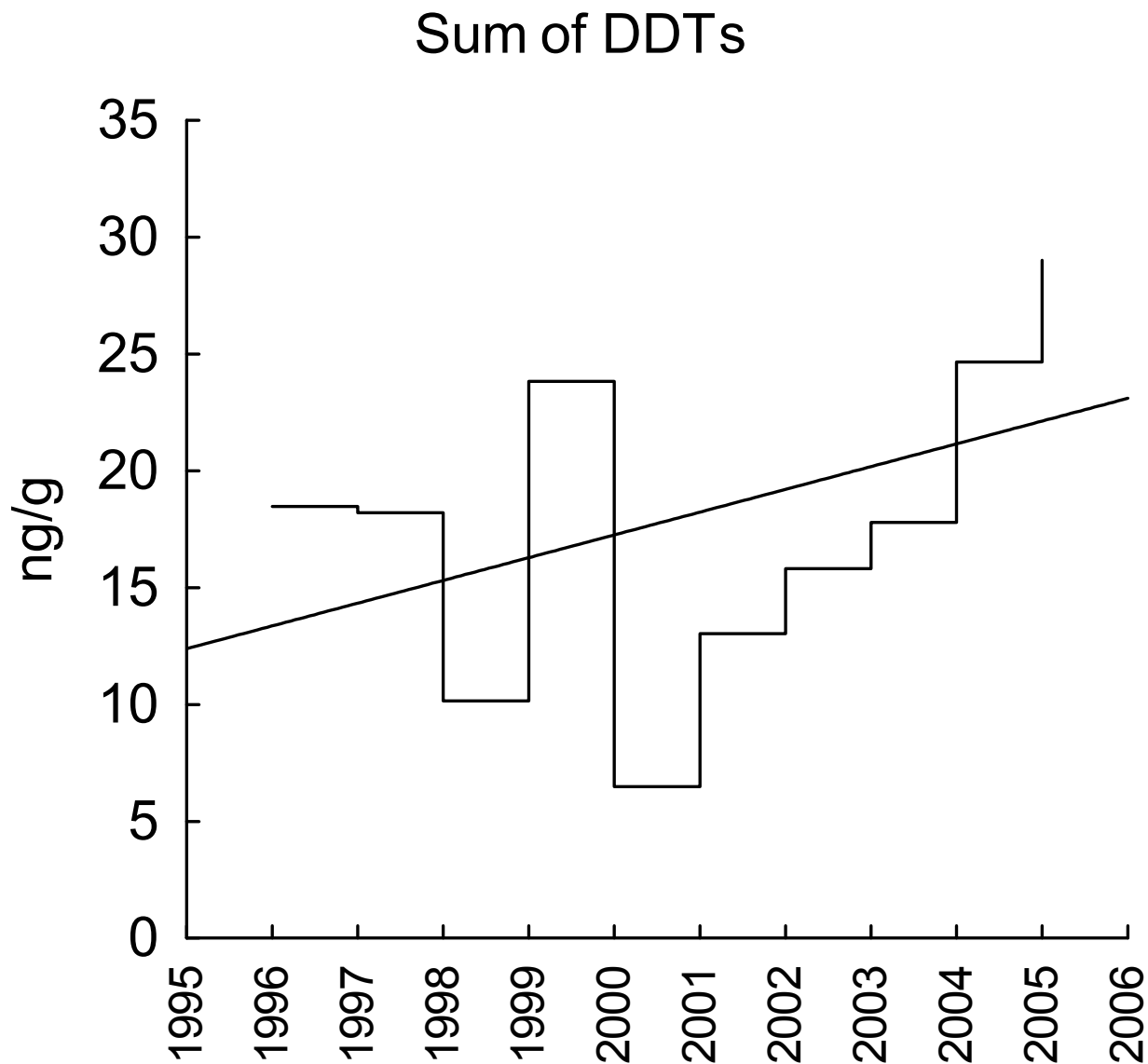
Present fate of old POPs in hydrosphere

Sum of DDTs in sediments from Košetice 1988-2005



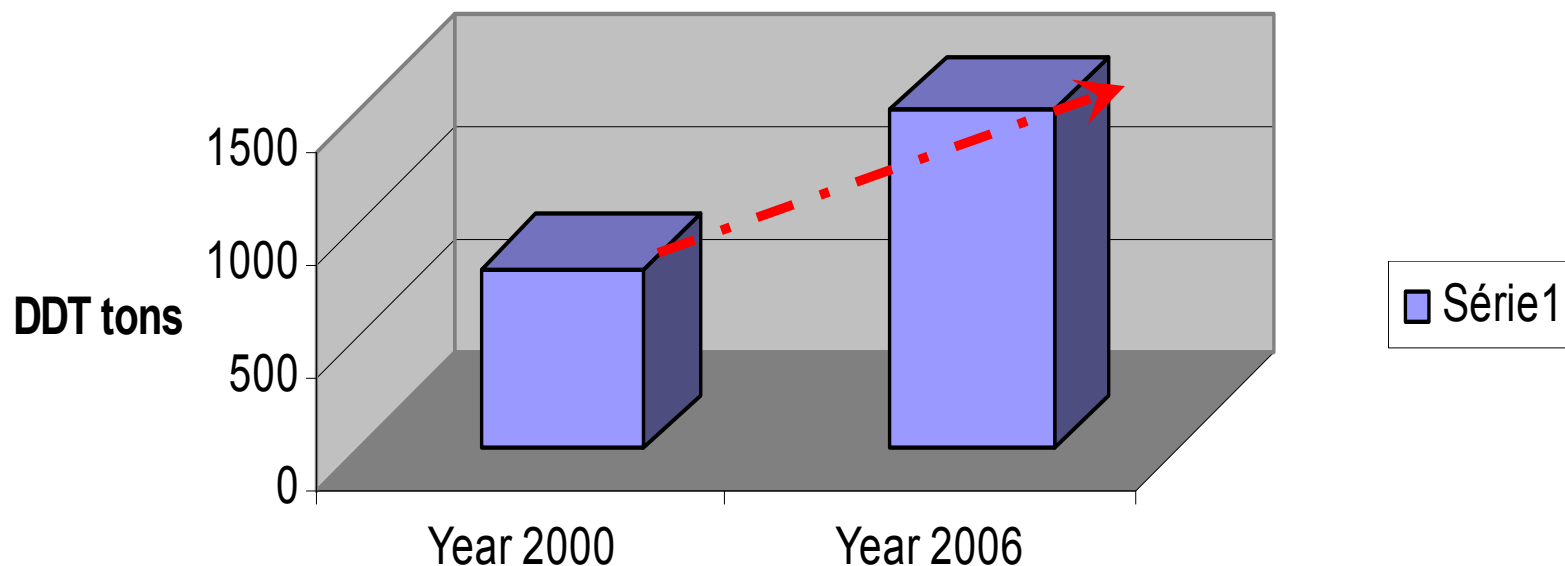
Present fate of old POPs in hydrosphere

Sum of DDTs

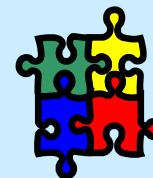
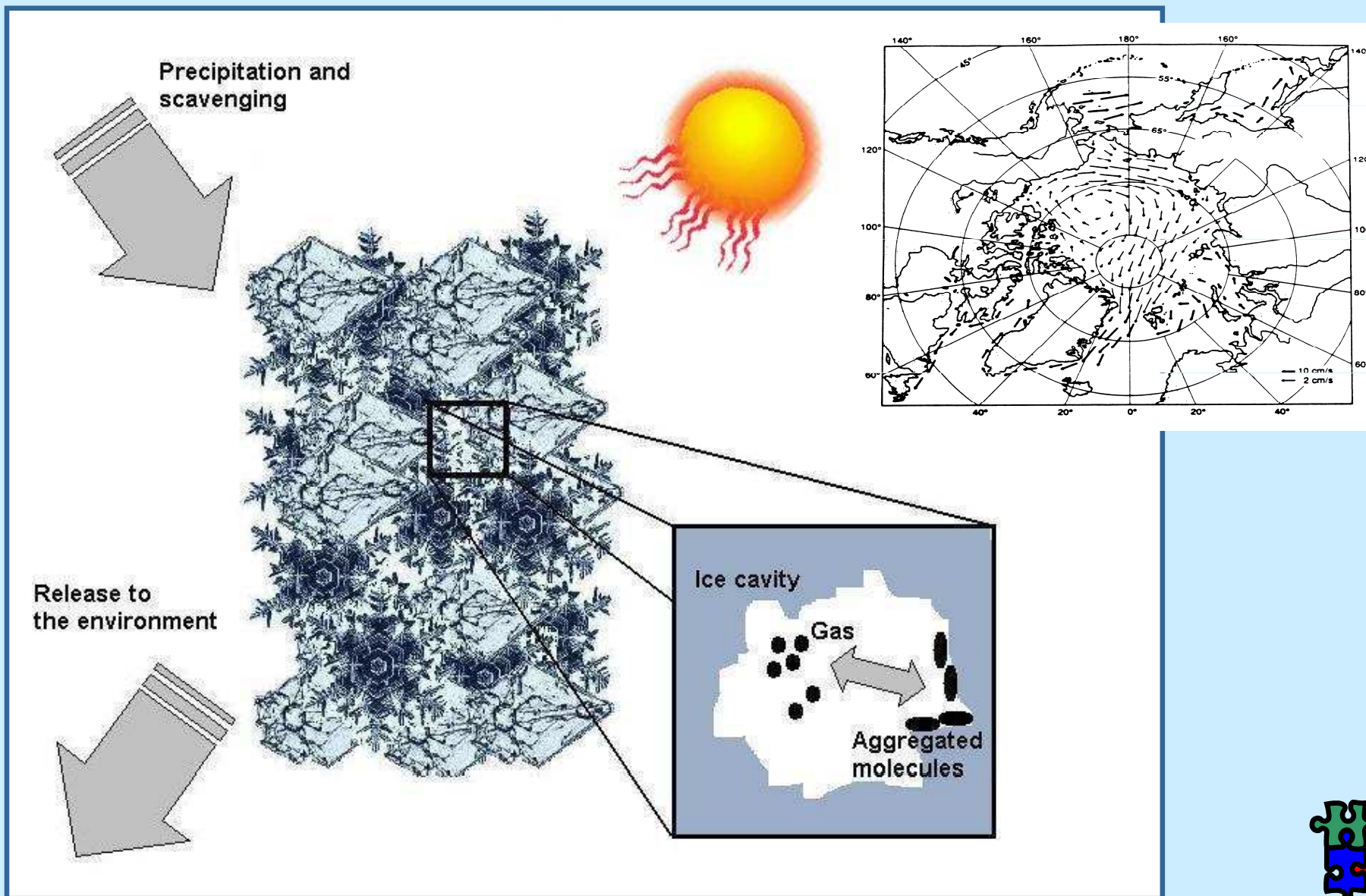


Use of DDT in the WHO African Region – 2002/2006

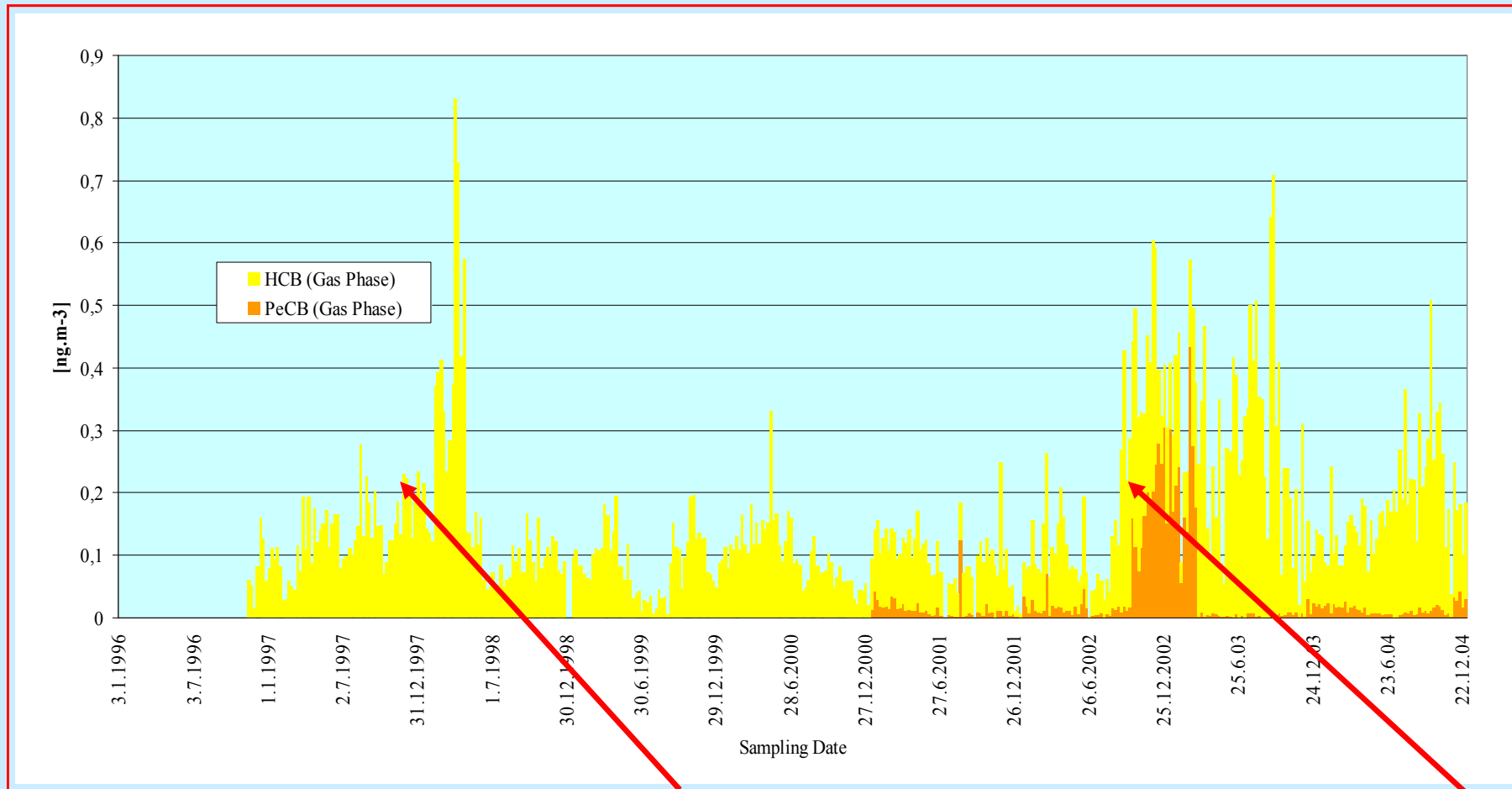
The use of DDT for malaria control in the WHO African region the year before the signature of the convention (2000) and 2 years after the convention entry into force (2006)



Environmental consequences



HCB and PeCBz in air, observatory Košetice, seasonal variations, sampling every week, gas phase only, 1996 - 2004 [ng.m⁻³]



Effects of floods in Moravian region at 1997 and in South and Central Bohemia at 2002

Floods – end of June, country redistribution of contaminated soils and sediments, weeks after – very warm summer – increasing the evaporation of POPs from flooded area

HCH skládka, Bitterfeld, Germany



Detail exposure of the open HCH deposit

Holandsko

- ↪ 200 000 t of soil contaminated by HCH collected and stored at temporary storage site
- ↪ 10 years of development of soil remediation techniques
- ↪ Now still remaining ten's t
- ↪ Cost till present 15-20 mil. €



1975

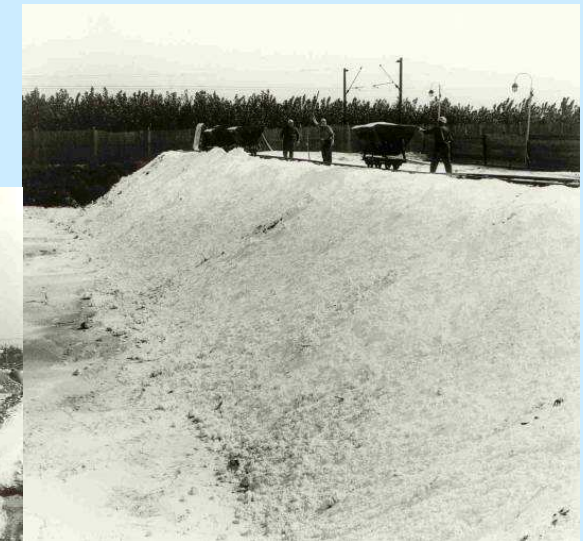
Holandsko



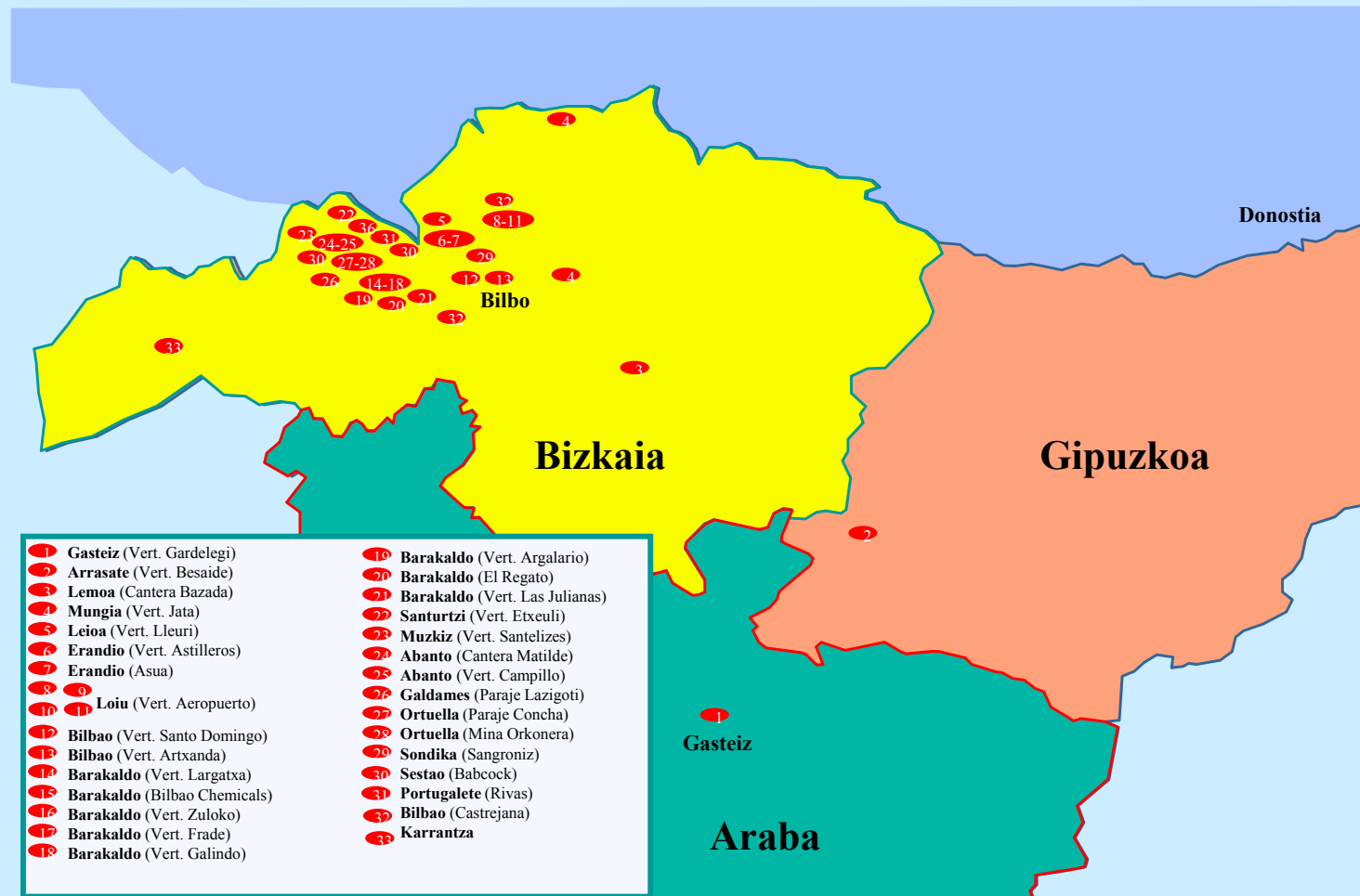
1976

1988

1960s



Baskicko HCH – kontaminovaná místa



Estimated waste generated 82 000 t → Led to 0.5 – 1 Mt contaminated soils

Původní výrobce HCHs s odpady uvnitř

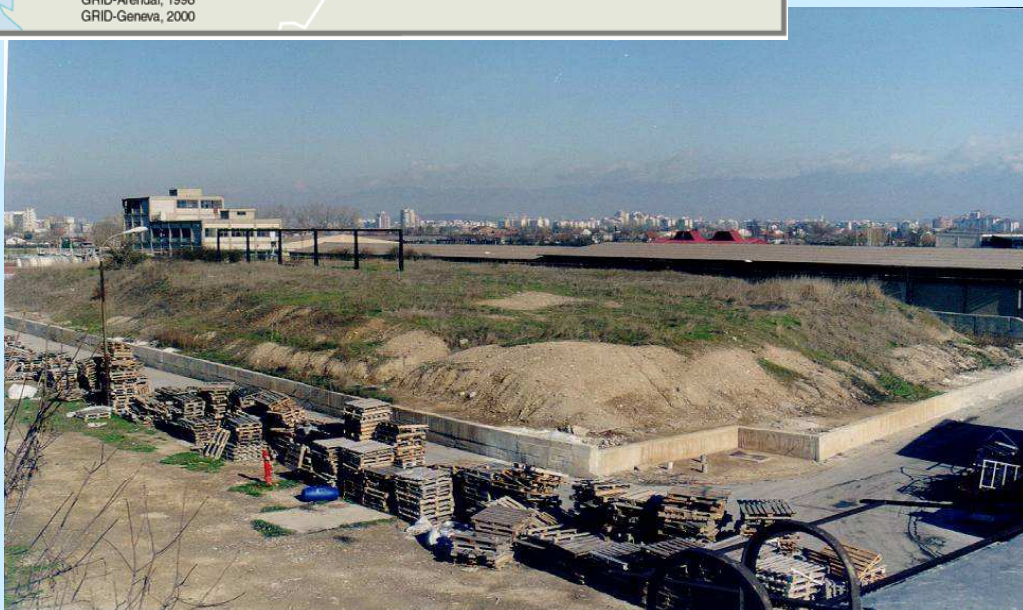
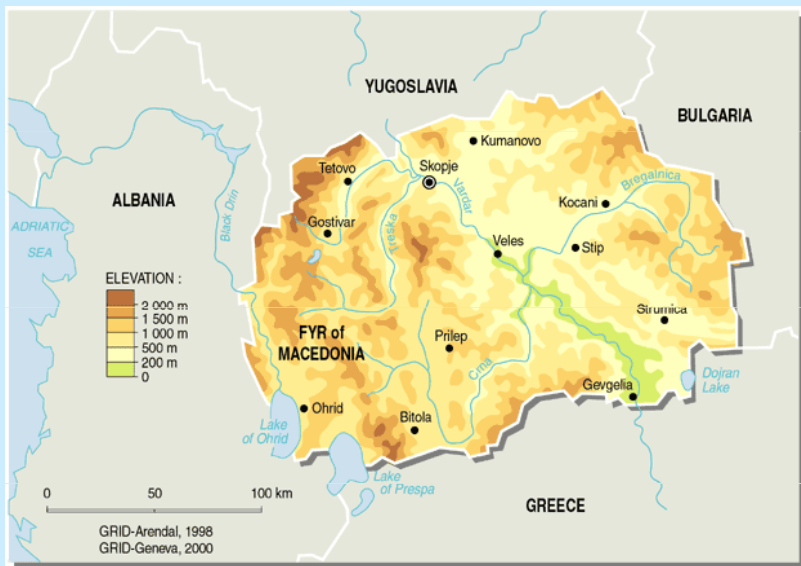


Výroba pesticidů Durrës, Albanie



Výroba lindanu – kontaminace půd – 1,3 – 3,1 g HCH.kg⁻¹

OHIS Skopje, Makedonie: α a β -HCH – 33 - 38000 t



Rumunsko – 250 t zbytků



India – ilegální skládka lindanu

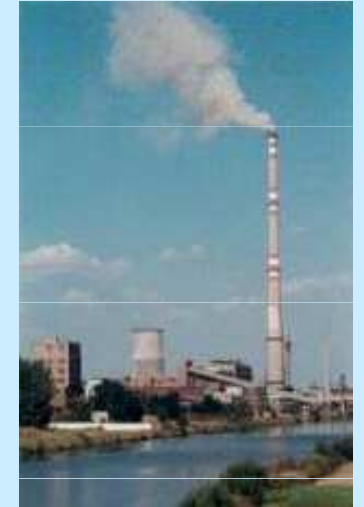


Ghost of the past - Hot spots



Spolana Neratovice

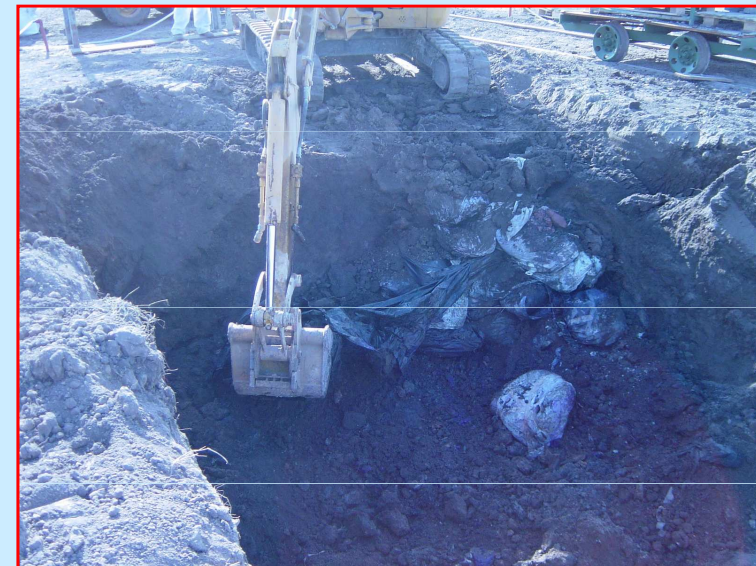
- ↪ 1961 – production of HCHs (13% g) → pesticides + production of TrCBz → production of TeCBz and HCB
- ↪ HCB → pentachlorophenolate Na → PeCP
- ↪ TeCBz → trichlorophenolate Na → 245-T → Agent Orange
- ↪ High contents of PCDDs/Fs



Nejhorší případ POPs odpadového hospodářství – ukládání na skládkách



Best environmental practise – best storage practise



Best environmental practise – best storage practise



- ↪ **Dočasné řešení problémů s POPs odpady** do doby než bude dostupná vhodná destrukční metoda nebo dostupná kapacita pro zneškodnění
- ↪ **Ekonomicky v současné době přijatelnější a reálnější než** výstavba nových zařízení pro likvidaci (spalovacích či nespalovacích)

Destrukční a odstraňovací účinnost (DRE)

Destrukční a odstraňovací účinnost (DRE)

$DRE = 100 \times [1 - (\text{celkové množství polutantů v komínových emisích}) \div (\text{celkové množství polutantů vstupující do reaktoru})]$

↪ DRE ignoruje polutanty vystupující jako tuhé nebo kapalné zbytky (e.g. škvára, odpadní vody)

Destrukční účinnost (DE)

$DE = 100 \times [1 - (\text{celkové množství polutantu ve všech typech výstupů}) \div (\text{celkové množství polutantů vstupujících do reaktoru})]$

Procesy akceptovatelné Basilejskou úmluvou pro destrukci a nevratnou transformaci odpadů s obsahem POPs (Annex IVA and IVB of the Basel Convention)

Proces	DE/DRE (%)	Cena
Alkalická redukce	Ne	
Bazicky katalyzovaný rozklad	99.99-99.9999	↑
Spolu-spalování v cementárenských pecích	99.99-99.9999	←
Chemická redukce v plynné fázi	99.99-99.9999	↑
Spalování nebezpečných odpadů	99.99-99.9999	↑
Elektrochemická oxidace	99.995	
Oxidace stříbrem	Ne	
Plasma arcs	99.99-99.9999	↑
Oxidace superkritickou vodou	Ne	

Destrukční technologie pro POPs

Oxidativní procesy:

- ↪ Vysoko-teplotní spalování
- ↪ Cementářenské pece
- ↪ Super-kritická vodní oxidace
- ↪ Oxidace roztavenými solemi
- ↪ Elektrochemická oxidace
- ↪ Pokročilé oxidační procesy

Destrukční technologie pro POPs

Redukční procesy:

- ↙ Katalytická hydrogenace
- ↙ Technologie solvatovaných elektronů
- ↙ Redukce sodíkem
- ↙ Dehalogenační procesy
 - Bazicky katalyzovaná dechlorace
 - Alkalický polyethylen glykolátový (APEG) proces
- ↙ Chemická redukce v plynné fázi
- ↙ Pyrolýza roztavenými kovy

Destrukční technologie pro POPs

Další procesy:

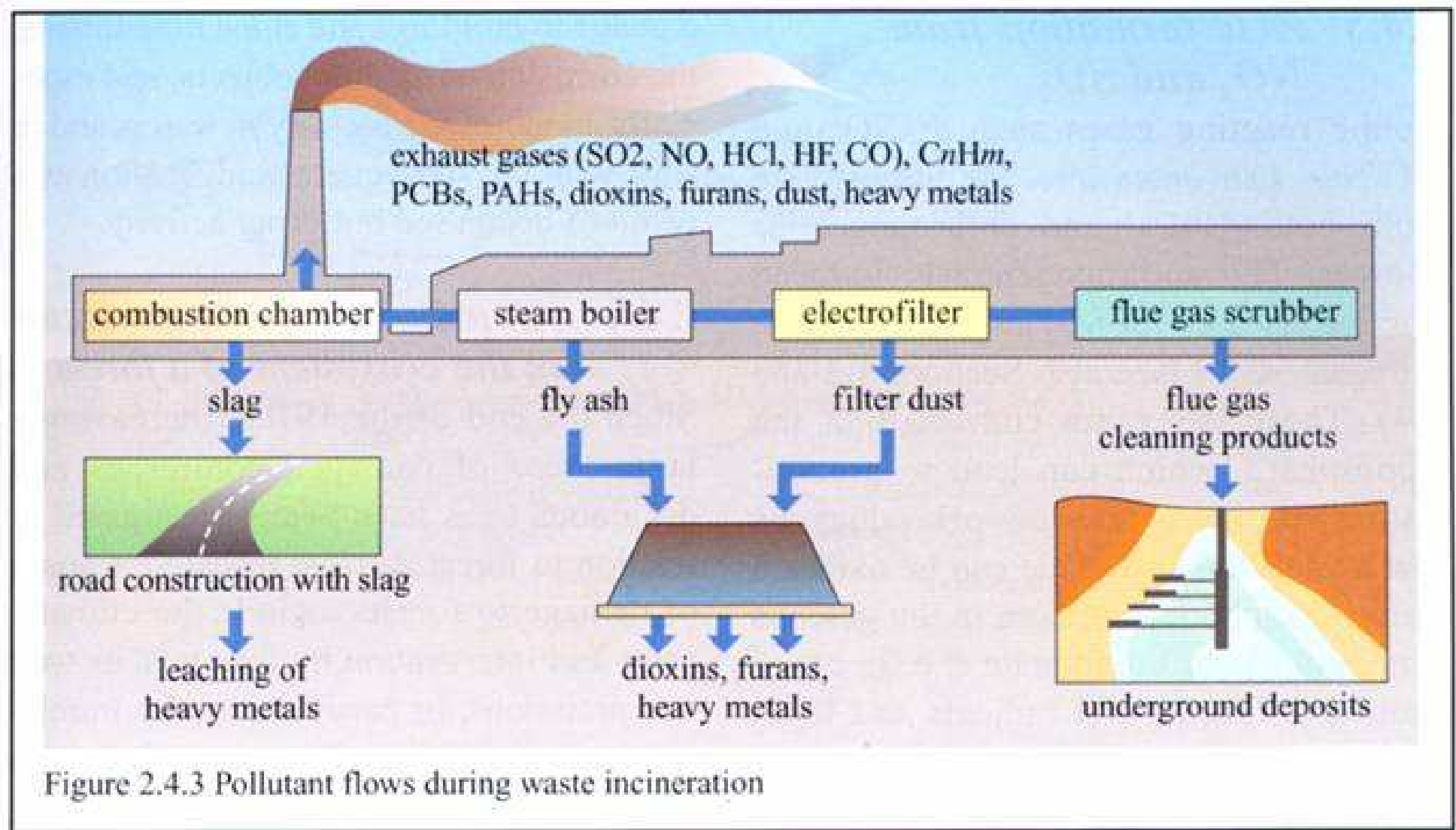
↪ Plasma arc

↪ Fotochemická degradace

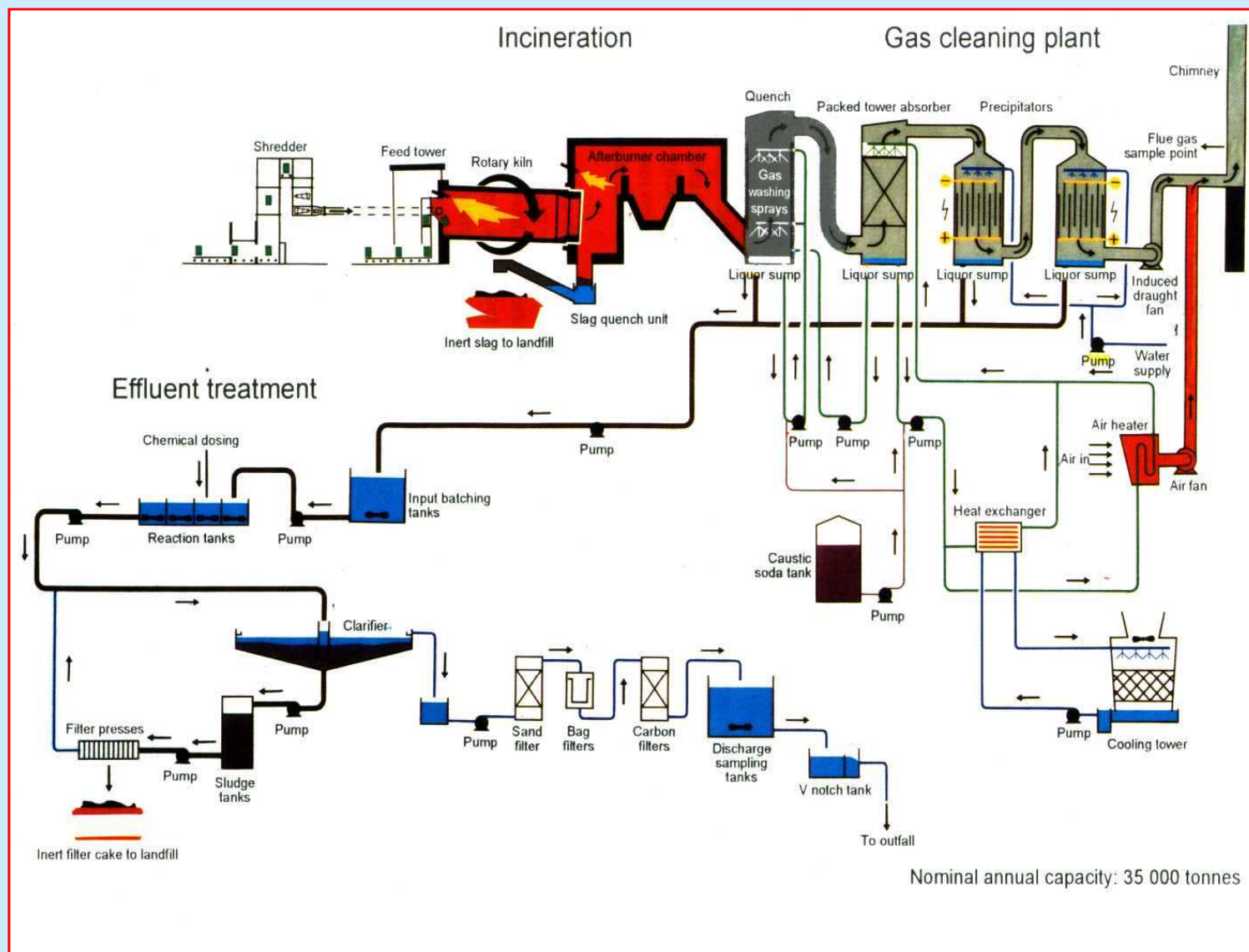
Vysokoteplotní spalovací procesy

- ↪ **Větší část odpadů s PCBs a OCPs je v současnosti likvidována spalováním.** Hlavním důvodem je fakt, že tyto technologie jsou v současnosti technicky dobře vyvinuté a snadno dostupné v řadě průmyslových zemí.
- ↪ **Většina těchto zařízení se nachází v Evropě a Severní Americe.**
- ↪ **Spalovny NO jsou v některých zemích zakázány (Japonsko (PCBs) a Australia).**

Spalovací technologie – spalovny



Spalovací technologie – spalovna NO



Vysokoteplotní spalovací procesy

Spalování odpadů je metoda dostupná v průmyslovém měřítku, o jejím provozování je dostatek znalostí a informací, jenž je schopna snižovat škodlivost řady chemických látek.

Základní charakteristika:

- ↪ **Likvidace tuhých, kapalných a polokapalných odpadů, jenž nemohou být skládkovány nebo zpracovány chemiky či fyzikálně bez škodlivých vlivů na prostředí, vzhledem k jejich složení a obsahu nerozložitelných látek,**
- ↪ **Minimalizace potenciálního nebezpečí a obsahu škodlivých látek v odpadech, zvláště rozkladem organických látek,**
- ↪ **Podstatná redukce objemu a váhy,**
- ↪ **Využití energetického obsahu odpadů.**

Spalovací technologie – spalovna NO



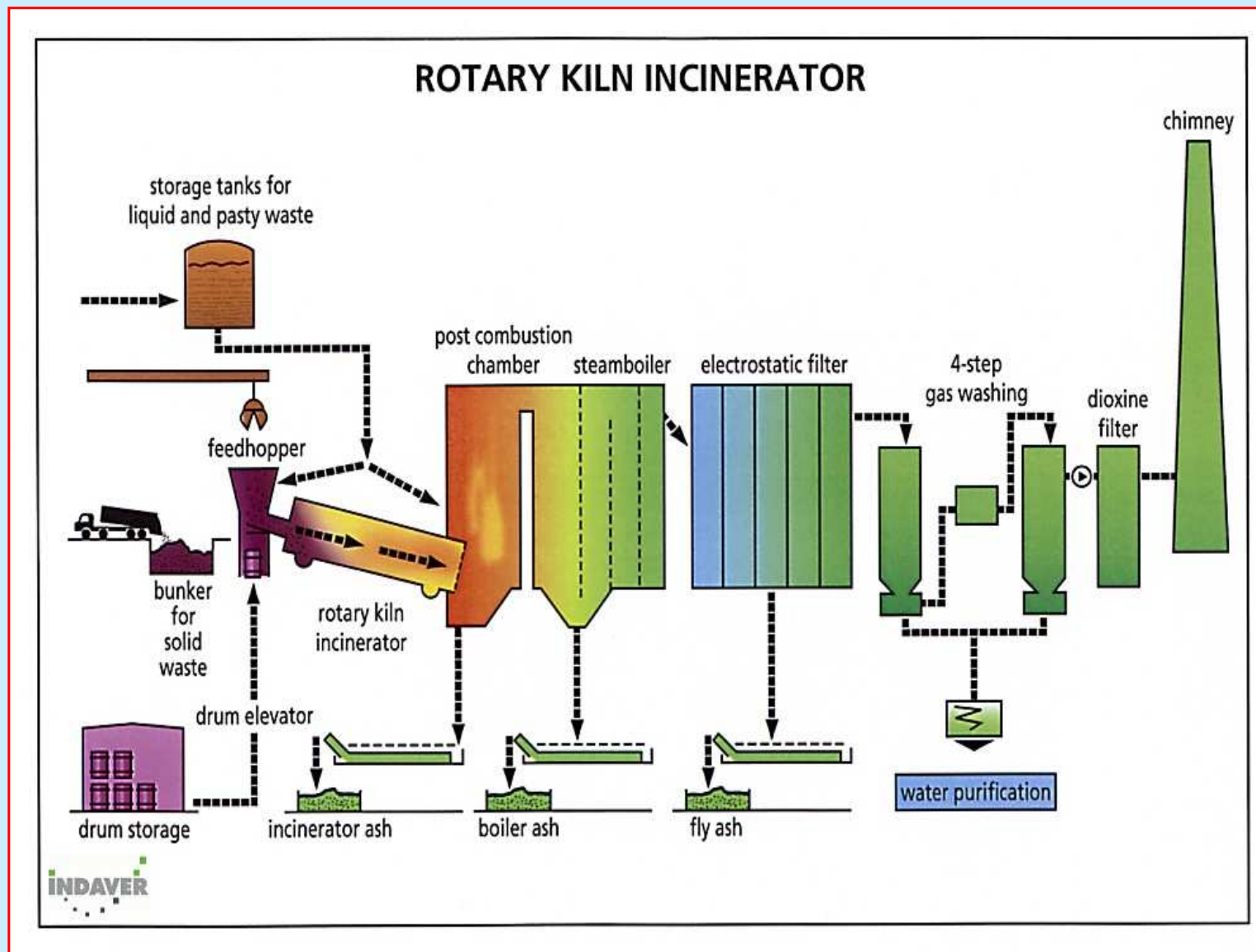
Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology

<http://recetox.muni.cz>

Spalovací technologie – spalovna NO



Příklad zařízení na čištění spalin



BAT – všeobecně pro spalovací technologie

- ↪ Design pece závisí na charakteru spalovaného odpadu.
- ↪ Teplota je udržovaná v plynné fázi spalovací zóny v optimálním rozmezí pro kompletní oxidaci odpadů.
- ↪ Poskytnout dostatečnou dobu zdržení (např. 2 s) a turbulentní mísení ve spalovací komoře pro úplné spalování.
- ↪ Předehřátý primární a sekundární vzduch napomáhá spalování.

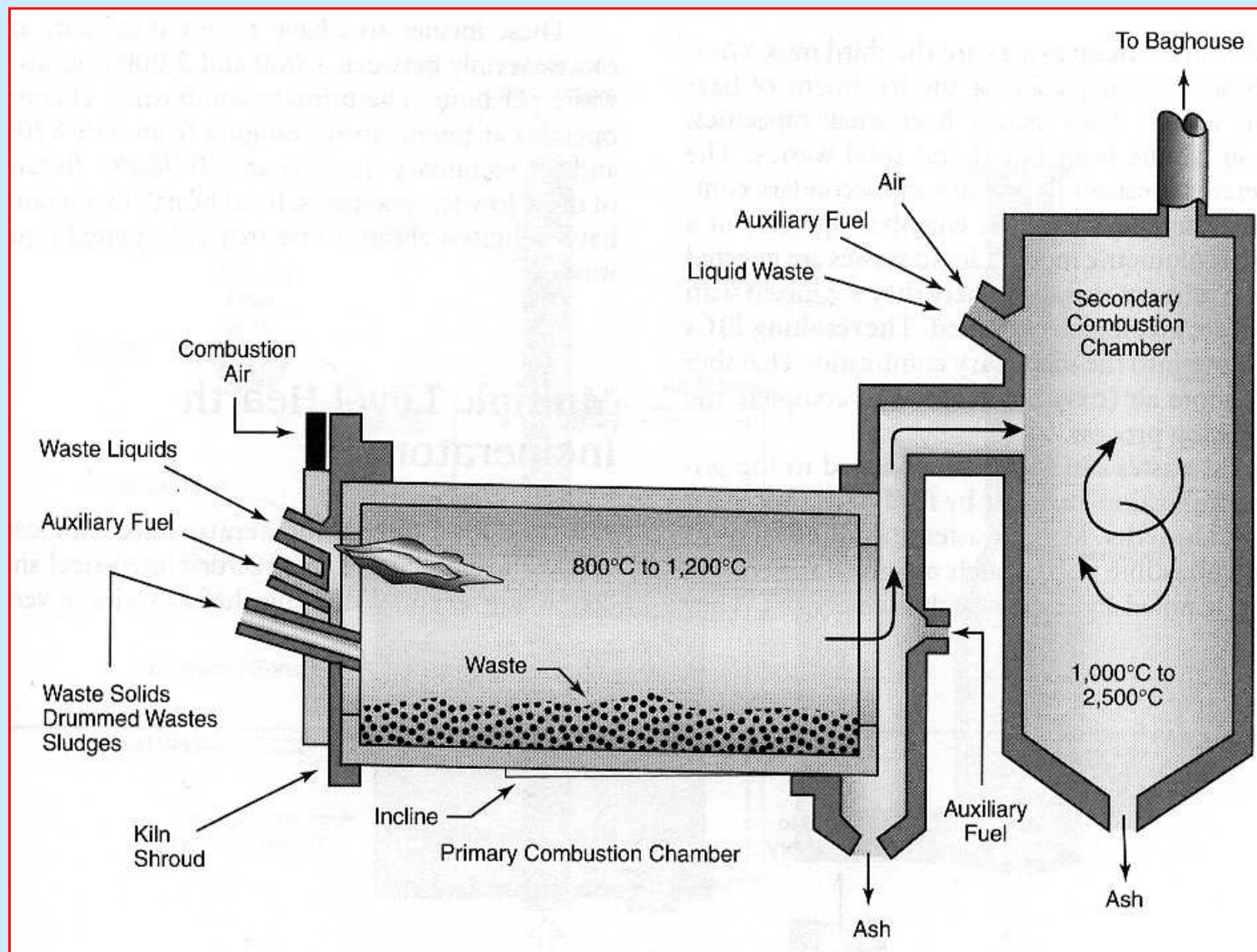
BAT – všeobecně pro spalovací technologie

- ↪ Použití **kontinuálních systémů** spíše než **vsádkový systém** ve kterých se snáze minimalizuje vliv najížděcích a odstavovacích dob.
- ↪ Využití systému pro **monitoring kritických parametrů spalování** včetně rychlosti roštu a teploty, tlaku kapek a množství CO, CO₂, O₂.
- ↪ Provádění **kontrol adjustace přívodu odpadů**, rychlosti roštu, teploty, objemu a distribuce primárního a sekundárního vzduchu.
- ↪ Instalace **automatických pomocných hořáků** pro udržení optimálních teplot ve spalovací komoře(ách).

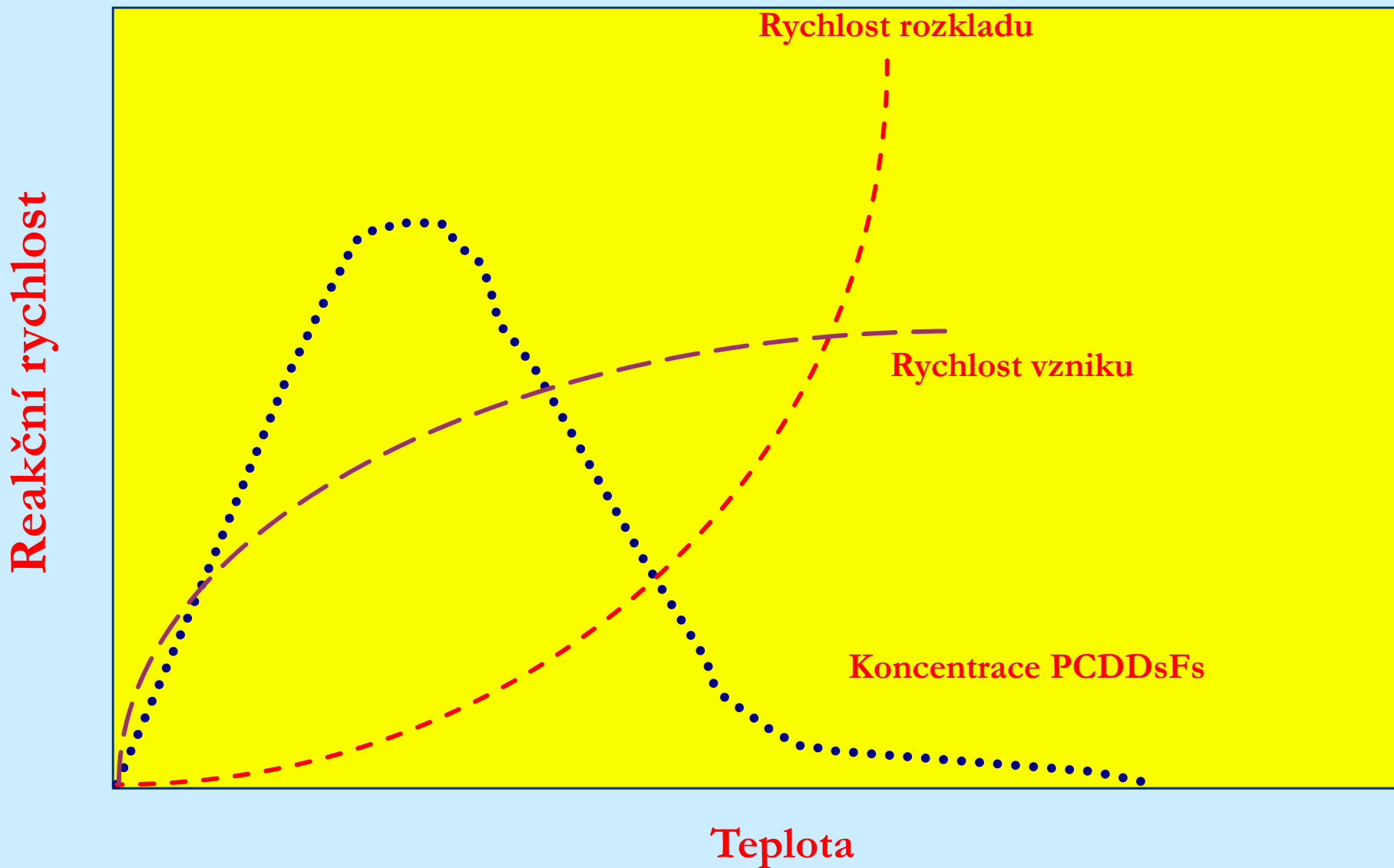
BAT – pro spalovny NO

- ↪ Rotační pece jsou velmi dobře odzkoušeny pro spalování nebezpečných odpadů mohou být využity pro zpracování tuhých, pastovitých i kapalných odpadů.
- ↪ Vodou chlazené pece mohou být provozovány za vysokých teplot a využity pro odpady s vysokým energetickým obsahem.
- ↪ Konsistence odpadů (a spalování) může být zlepšena rozřezáním barelů a další zabaleného odpadního materiálů.
- ↪ Systém pro pravidelný přísun odpadů, např. šroubový (šnekový) dopravník drtí odpad a zajišťuje přísun konstantního množství tuhého NO do pece.

Rotační pec spalovny NO



Vznik a rozklad PCDDs/Fs



Tank pro
kapalné odpady

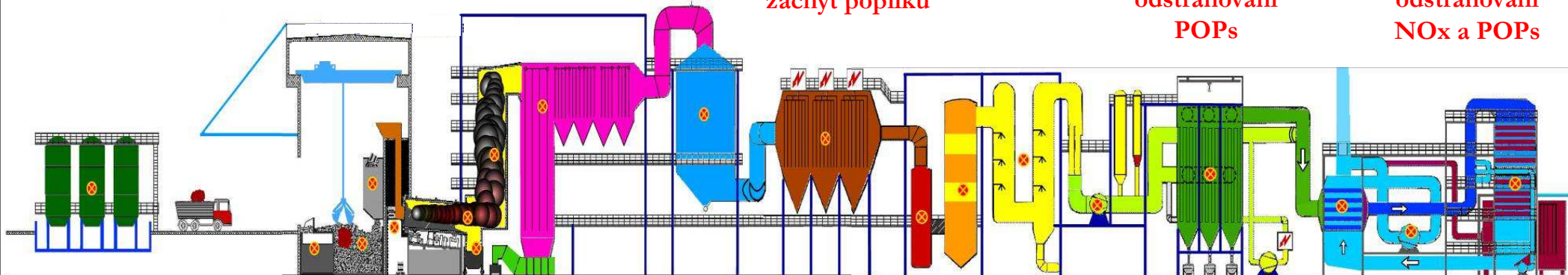
Bunkr na tuhé a
kalové odpady

Výměník tepla
Výroba páry

Elektrostatický
odlučovač pro
záchyt popílku

Rukávový filtr
pro
odstraňování
POPs

SCR Systém
pro
odstraňování
NOx a POPs



Dodávka tuhých
nebezpečných
odpadů

Rotační pec a
dopalovací
komora

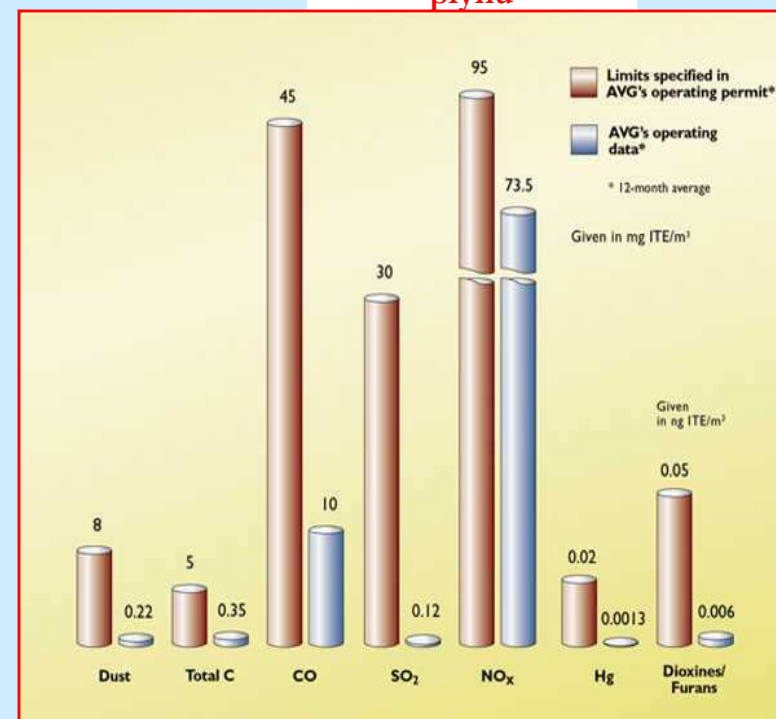
Rozprašovací
vysoušecí komora
pro odpařování
odpadní vody

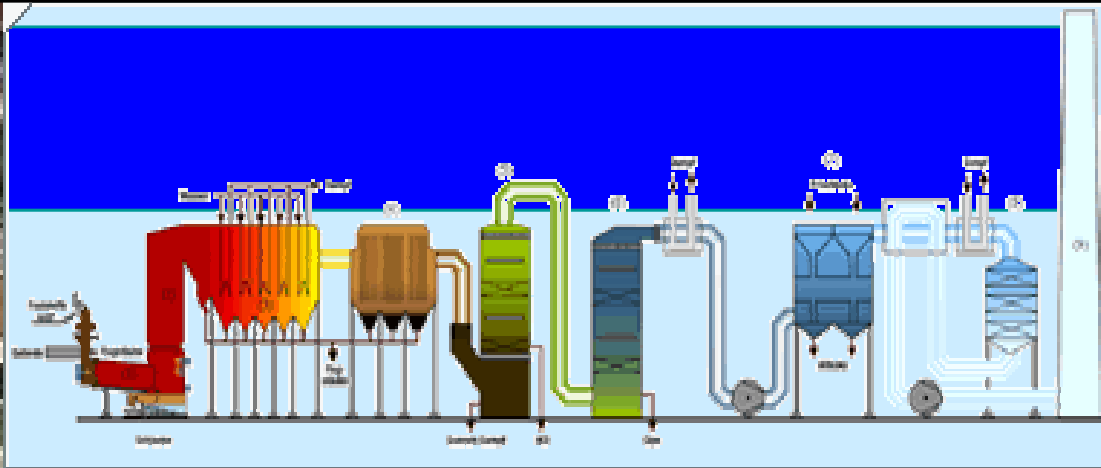
Mokré pračky pro
záchyt kyslých
plynů

Rekuperační
výměník tepla pro
znovu-ohřívání
plynů

POPs destrukční účinnost spaloven využívající rotační pece závisí na:

- ↪ Teplota spalování v rotační peci ≥ 1000 °C
- ↪ Teplota v sekundární spalovací komoře ≥ 1200 °C
- ↪ Obsah O₂ ≥ 6 % obj. (typicky ~ 10 %vol.)
- ↪ Vícestupňový čistící systém včetně vysoce účinného stupně pro záchyt POPs





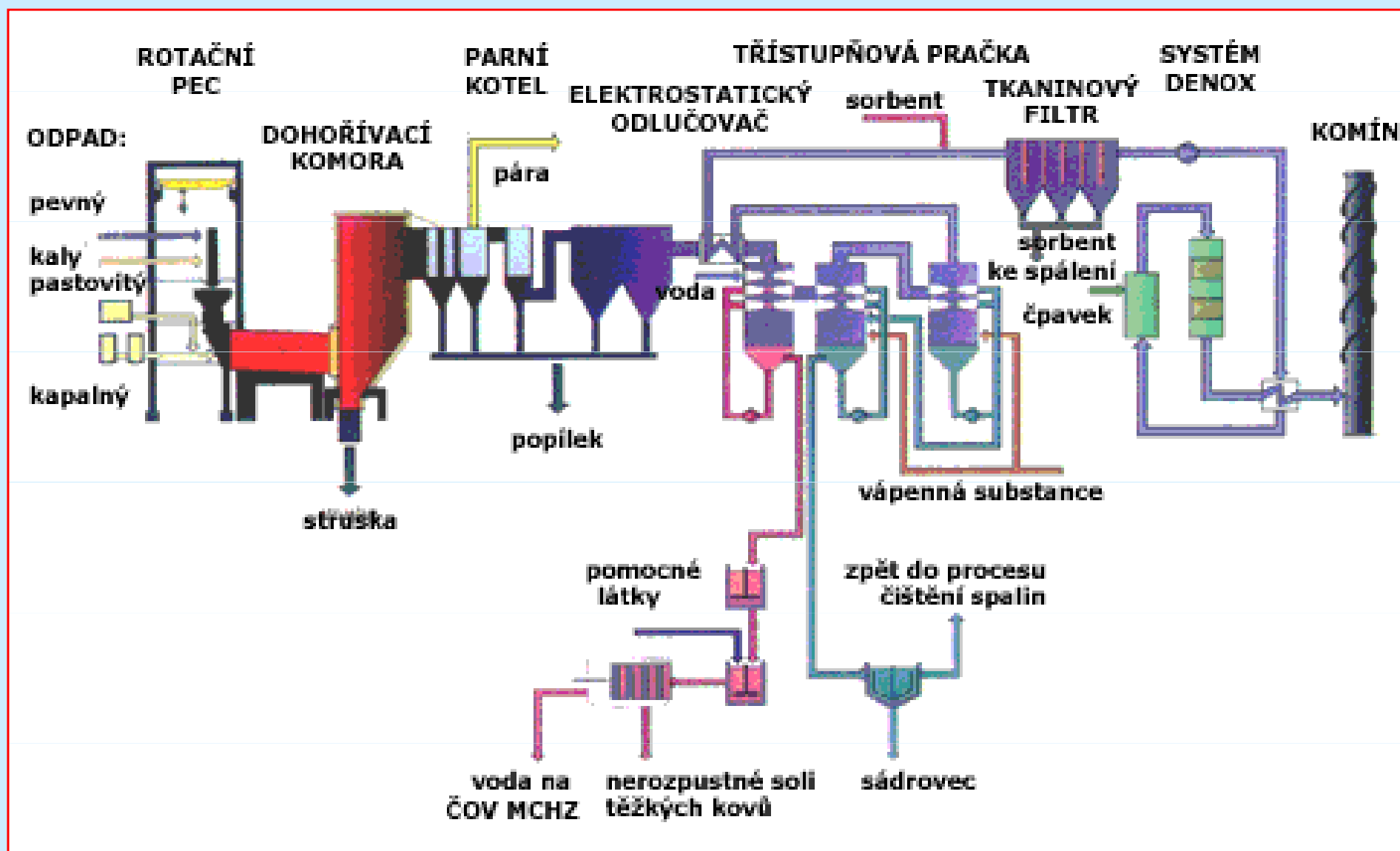
Rotary Kiln Units:	2
Capacity Per Unit:	6 t/h
Afterburner Temperature:	1100 – 1200 °C
Final Product:	Electricity, Steam
Residue:	Vitrified Slag
Start of Operation:	1993
Waste-POPs Type Accepted:	Liquid, Sludge and Solid
Pretreatment Requirements:	Waste-POPs none
Input Limitation:	no explosives

AVG Hamburg – Hazardous Waste Rotary Kiln

SPOVO Ostrava



SPOVO Ostrava



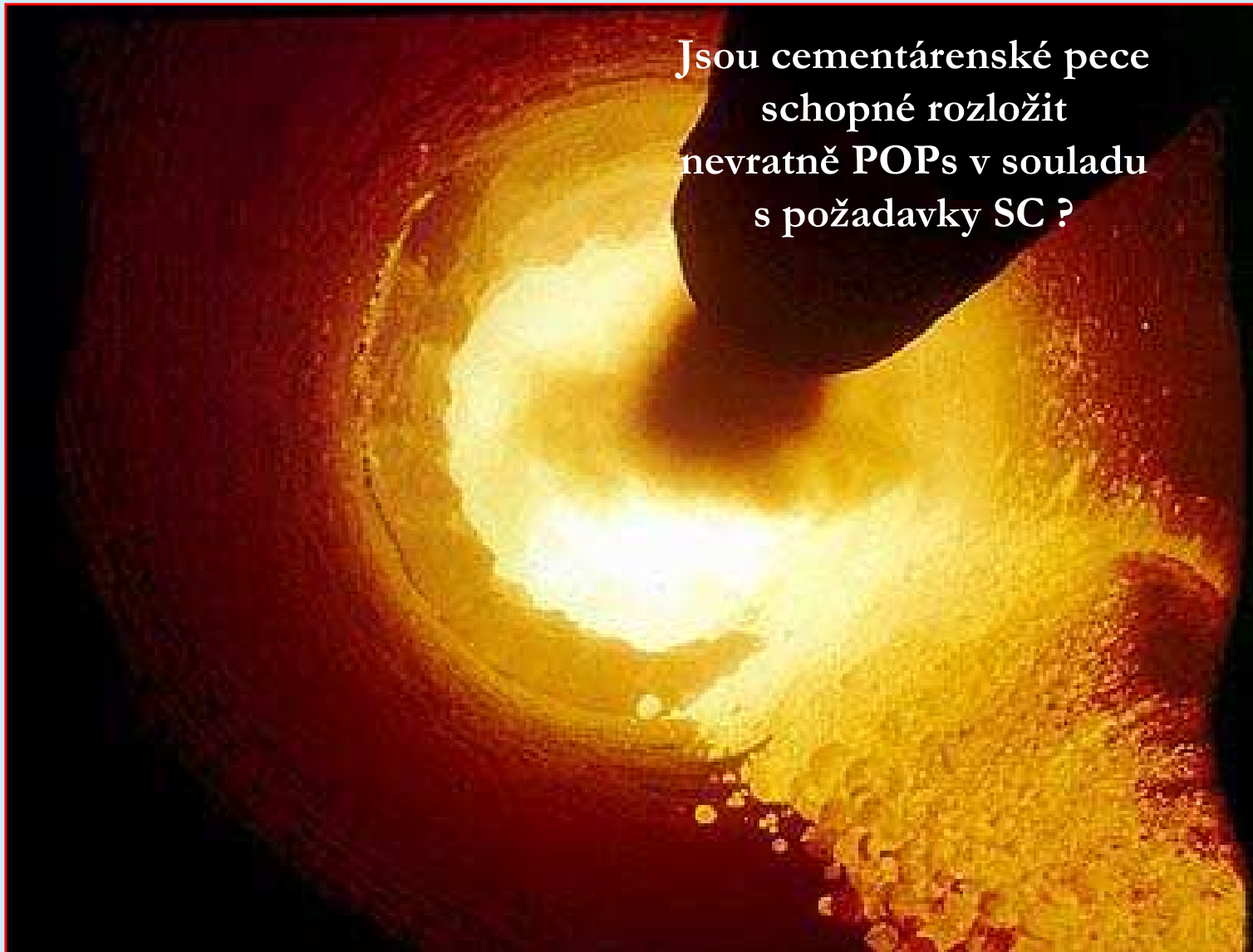
Cementárenské pece

- ↪ **Cementárenské pece jsou vhodným zařízením široce využívaným pro likvidaci kapalných odpadů s obsahem PCBs.**
- ↪ **Kapalné odpady s obsahem jsou vnášeny do cementárenské pece spolu s palivem, běžně používaná paliva (oleje, mazut) jsou tak částečně nahrazována kapalnými odpady, jenž často mají vysoký energetický obsah a bývají využívány provozovateli jako lacinější zdroj energie pro vlastní cementárenský proces.**

Cementárenské pece

- ↪ Provozní podmínky toho spolu-spalování odpadů je nutné přísně sledovat – cementárny nejsou primární zařízení pro likvidaci odpadů (sledování obsahů PCDDs/Fs a dalších POPs, HMs).
- ↪ Schopnost cementárenských pecí likvidovat PCBs nebo jakoukoliv směs chlorovaných látek závisí na obsahu chloru v likvidovaném materiálu, vysoce chlorované materiály mohou způsobovat problémy, stejně tak jako vysoce koncentrované – v ČR – spalování vyjetých motorových odpadů s limitovaným obsahem PCBs.

Cementárenské pece

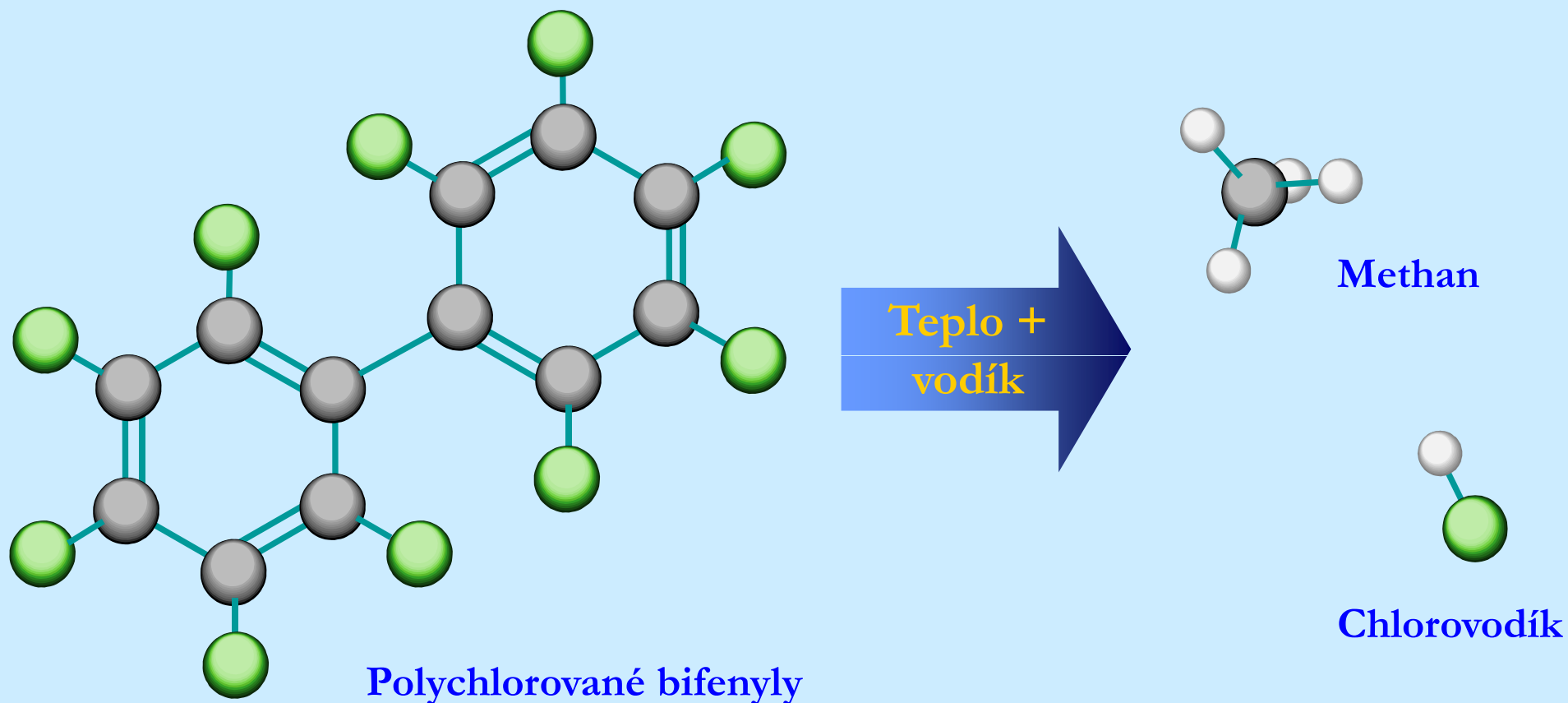


Jsou cementárenské pece
schopné rozložit
nevratně POPs v souladu
s požadavky SC ?

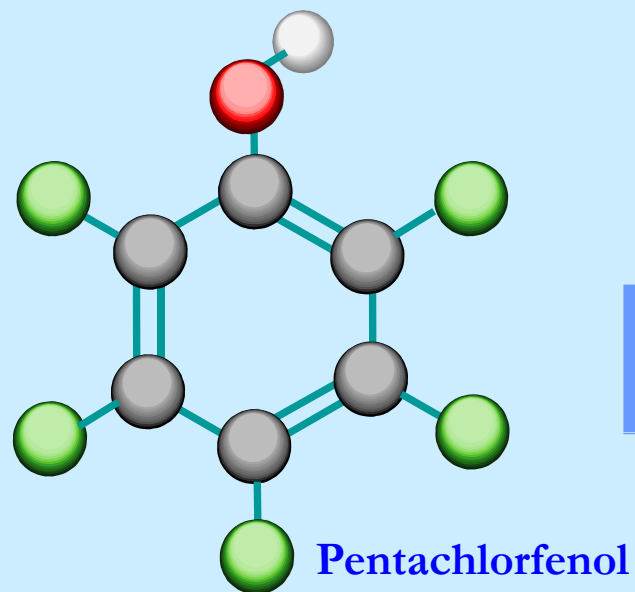
Co to je „ne-spalovací technologie“?

- ↪ **Rozklad látek v nepřítomnosti kyslíku**
- ↪ **Rozklad neprobíhá v plameni**
- ↪ **Rozklad probíhá za teplot nižších než jsou při spalování nebo plazmové technologie**

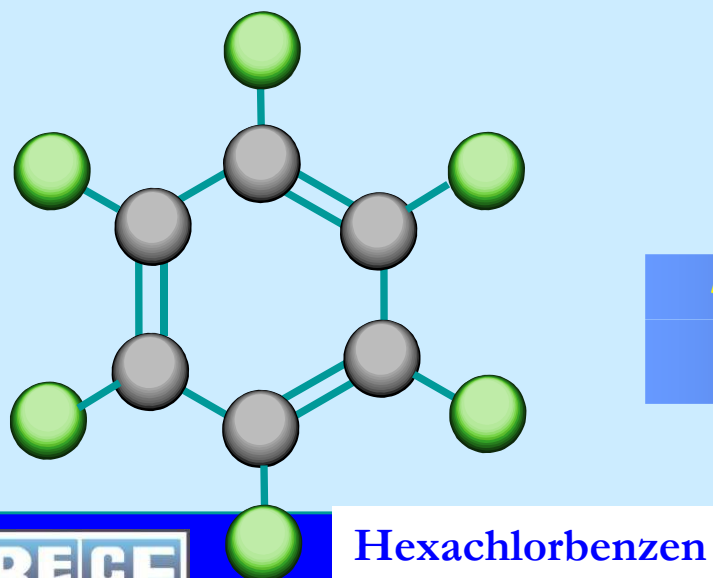
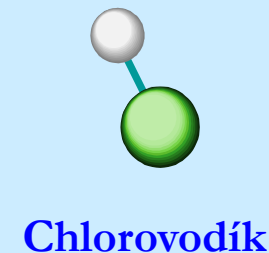
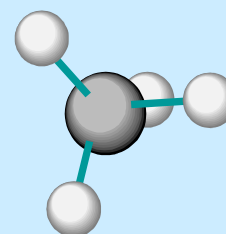
Chemická redukce PCBs v plynné fázi (GPCR)



Chemická redukce PeCP a HCB v plynné fázi (GPCR)

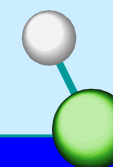
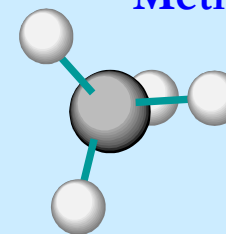


Teplo +
vodík

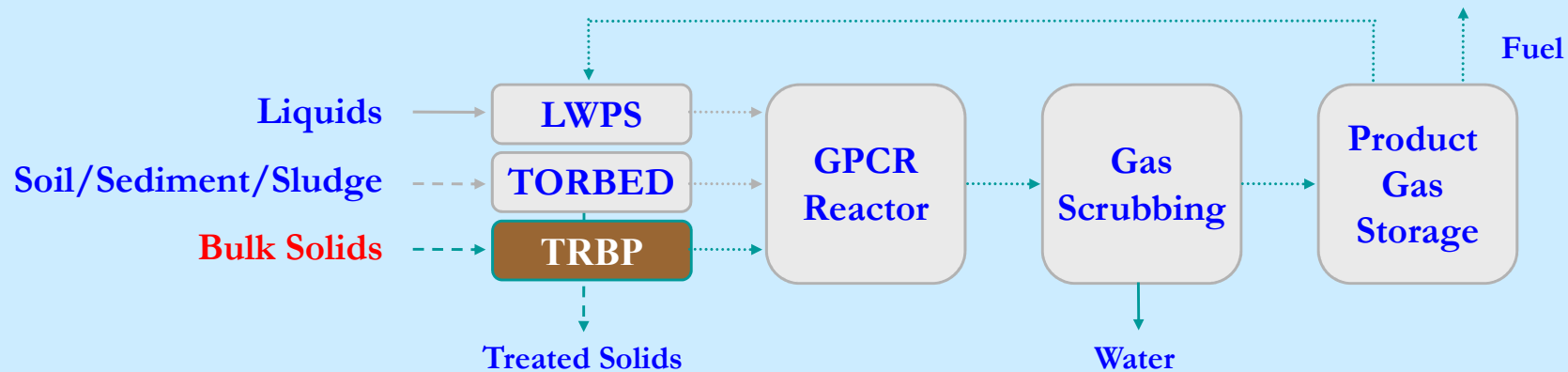


Teplo +
vodík

Methan



Gas-Phase Chemical Reduction – Eco Logic Process Thermal Reduction Batch Processor (TRBP)



↪ Accommodates bulk solids such as electrical equipment, drummed material, concrete, wood pallets, etc.

↪ Desorbs organics from solids:

- material is loaded in
- oxygen is purged from vessel
- heated in presence of hydrogen to appx. 600°C

↪ One full-scale TRBP treats up to 75 tonnes per month (can be doubled to 150 tonnes per month with addition of second TRBP)



Research Centre for

Plasmové technologie

Tyto technologie používají k destrukci toxických odpadů **plasmového oblouku, který dosahuje extrémně vysokých teplot (kolem 10 000 °C).**

Odpadem z tohoto procesu jsou: plynné složky jako H₂, CO, kyselé plyny a ztavené popeloviny v pračce (skruberu).

Výhodou tohoto postupu je, že jsou rozloženy i žáruvzdorné sloučeniny, zařízení může být konstruováno jako přenosné a trvání procesu je krátké.

Plascon - Nufarm Unit



Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology

<http://recetox.muni.cz>

Katalytická dechlorace v alkalickém prostředí (BCD, Base Catalysed Dechlorination)

Spočívá v tepelné destrukci halogenovaných alifatických a aromatických organických látek pomocí sloučenin alkalických kovů nebo kovů žíravých zemin (např. NaHCO_3 , KOH , NaOH).

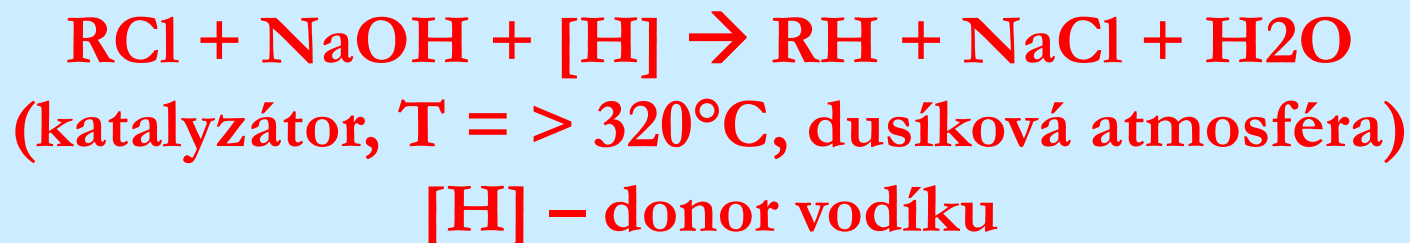
Kontaminované materiály mohou být ve vodném i organickém prostředí, přičemž destruktivní proces probíhá až po odvodnění reakčního systému.

Katalytická dechlorace v alkalickém prostředí (BCD, Base Catalysed Dechlorination)

Destrukční proces probíhá za předpokladu, že v systému je přítomen donor vodíku (např. průmyslový tekutý parafin), katalyzátor a zdroj uhlíku.

Reakční doba je uváděna v rozmezí 0,5 - 3 h, při teplotách 200 - 400 °C v tlakovém reaktoru.

Tlaková destrukce POP látek probíhá i v přítomnosti hydroxidu vápenatého při 100 - 300 °C



Aplikace BCD technologie v ČR

Projekt dekontaminace - Spolana a.s. Neratovice



History of the contamination

The Spolana chemical site is a large chemical complex based on chlorine chemistry.

During the 1960s, the production unit called PCP (pentachlorophenol) produced insecticides and herbicides.

Due to the increase of serious illness among the workers, this unit was shut down in 1968.

A number of risk analyses and feasibility studies have proven the existence of the most dangerous dioxin (2,3,7,8 tetrachlordibenzo-para-dioxin), produced as a by-product by this unit.

Others risk analyses and studies have confirmed the extremely high level of contamination and classified this area as old environmental burden.

Obsah budov – procesní zařízení



Obsah budov – chemické odpady

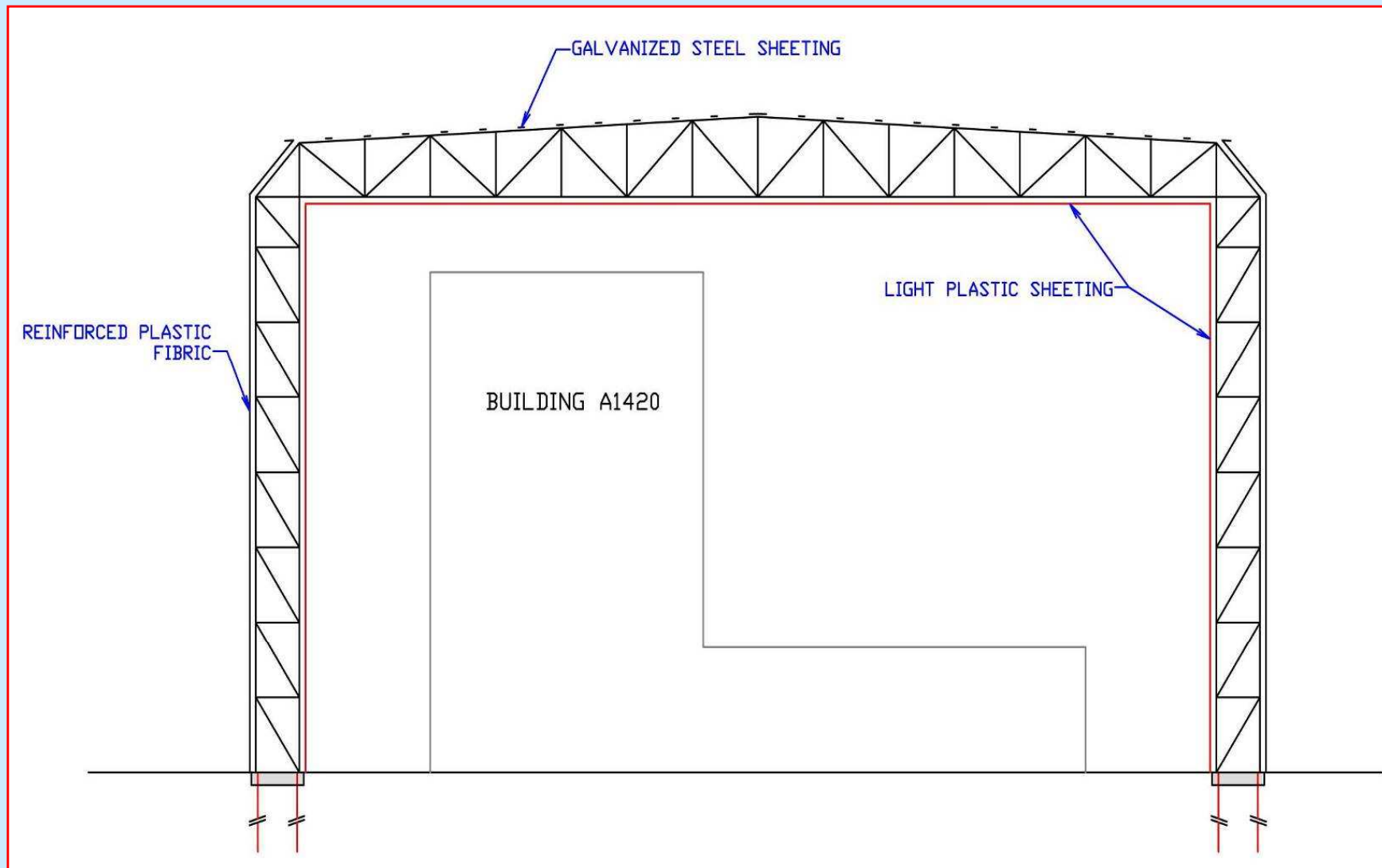


Content of Buildings

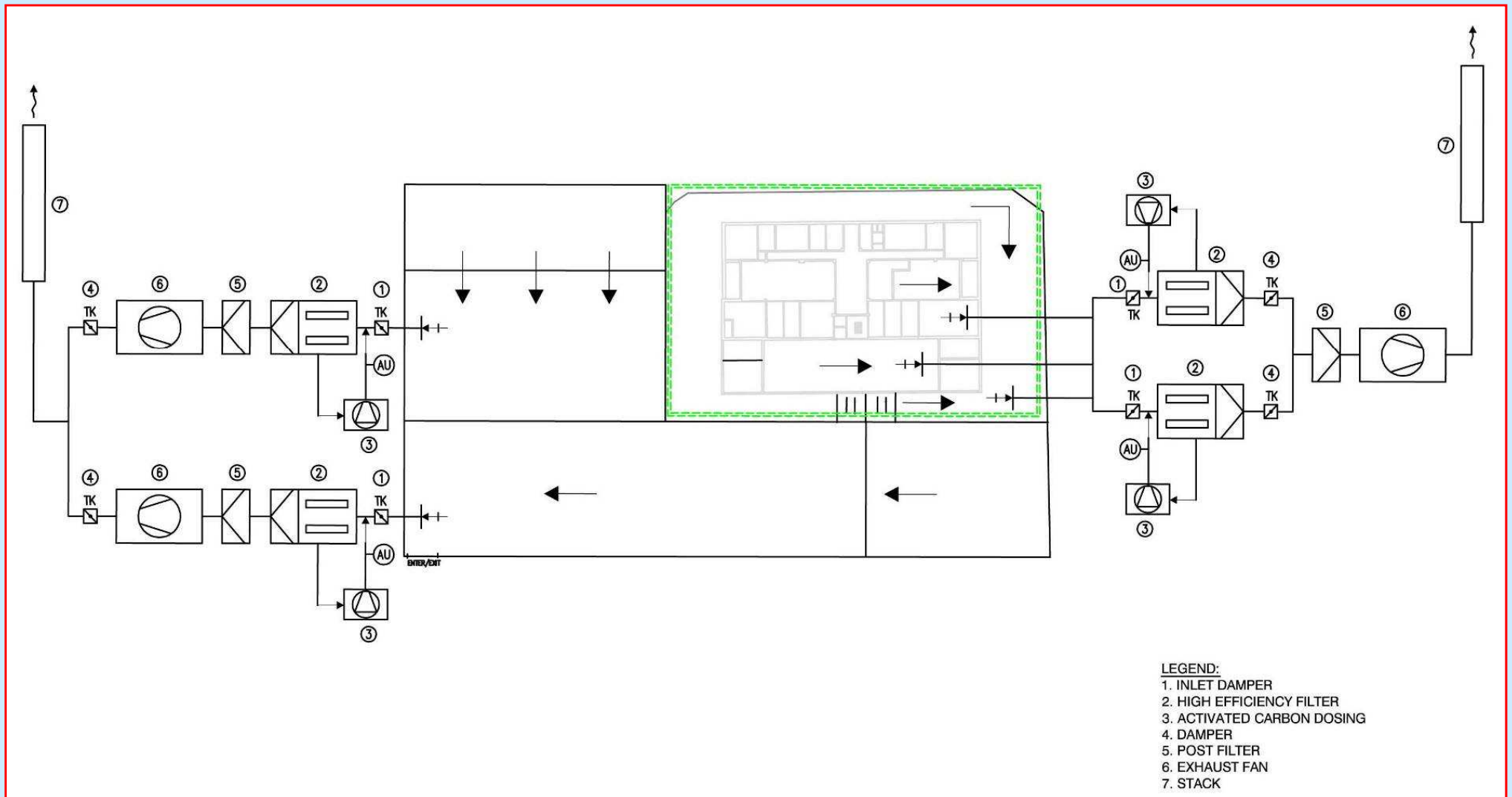
Stored chemical waste (130 tonnes in ISO Containers)



Decontamination/Demolition



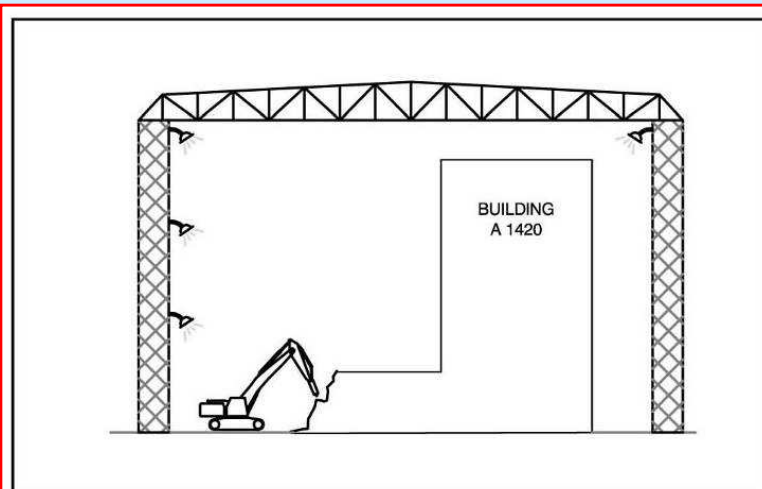
Decontamination/Demolition Under pressure air system



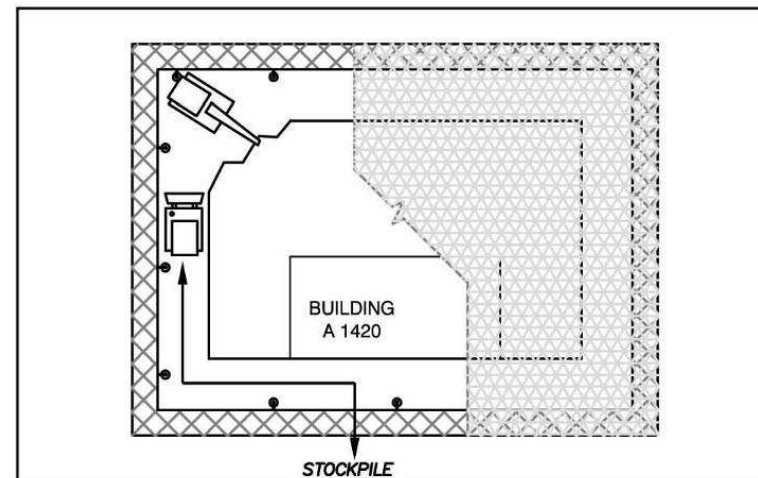
Decontamination process



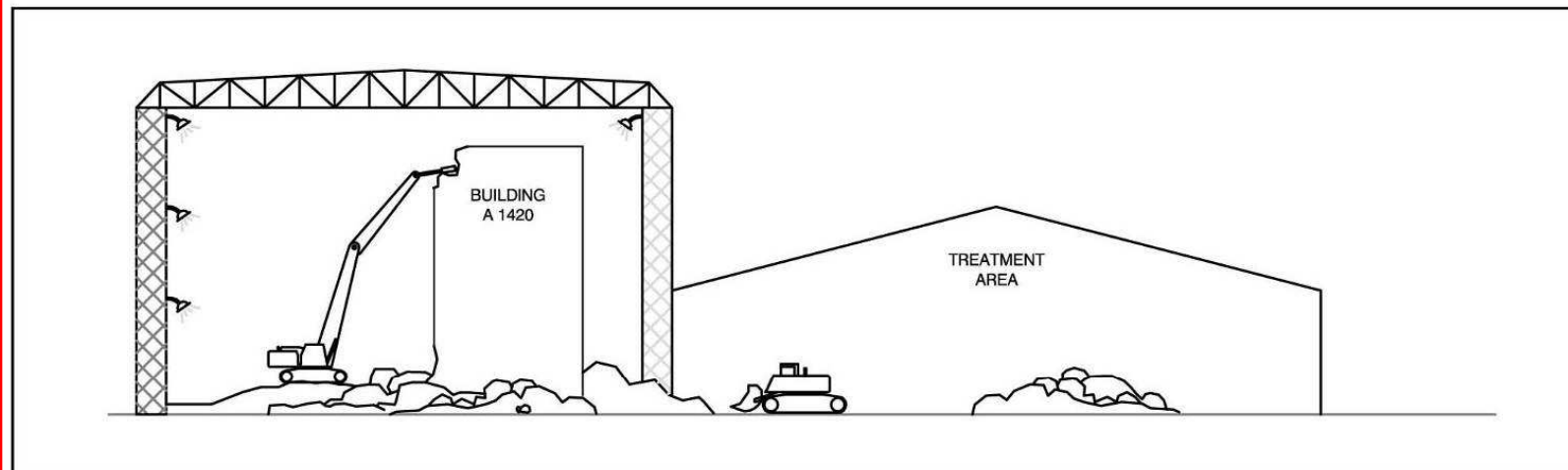
Demolition of Buildings



SECTION



PLAN

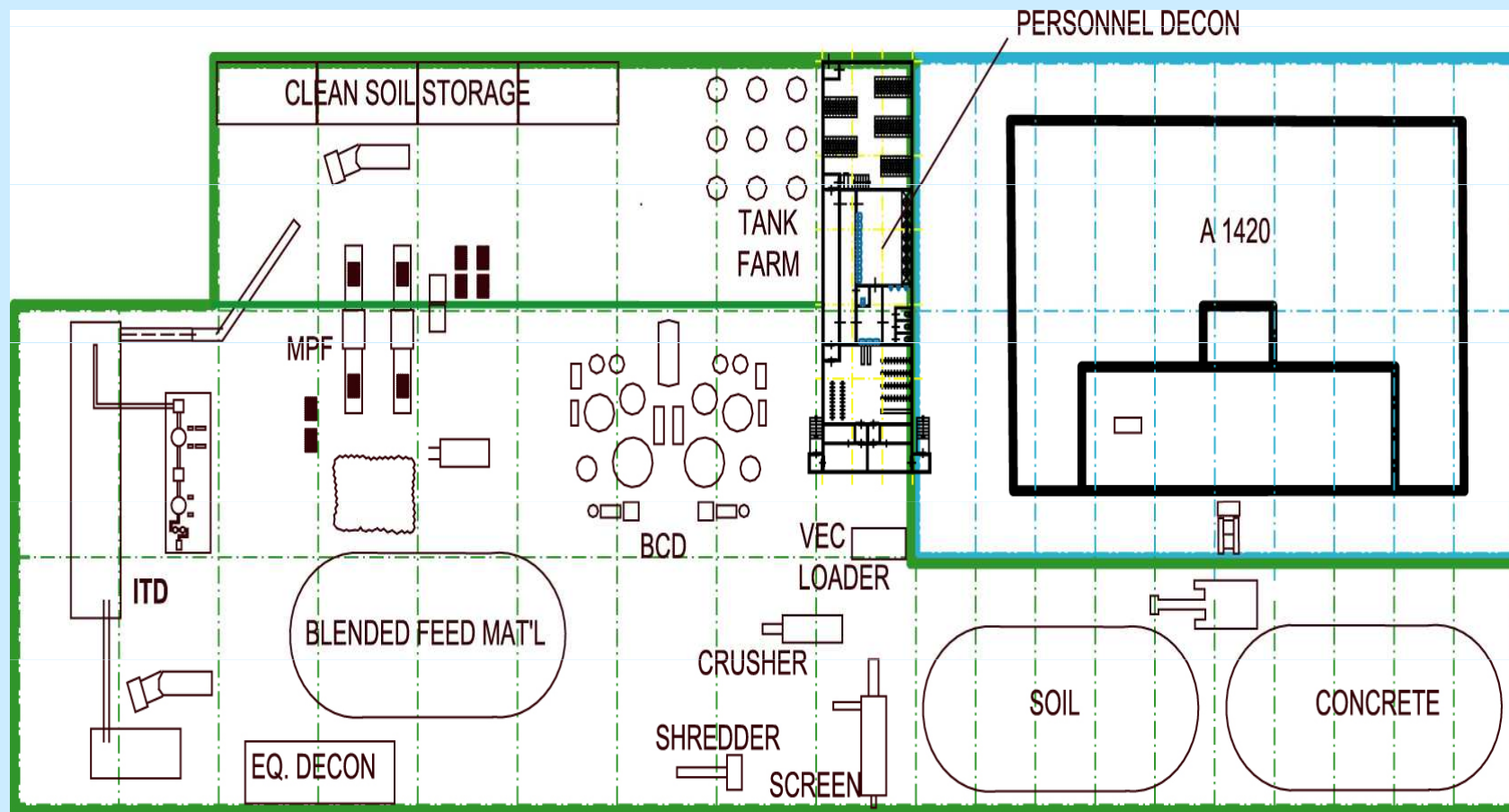
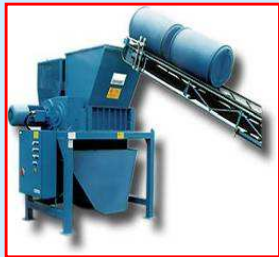


SECTION

Estimated Quantity of Materials

Waste Description	Tonnes
Contaminated soil	23 115
Building rubble	8 928
Miscellaneous chemicals	161
Timber / cloth	52
Dry dust	50
Steel	3 053
Glass	13
Plastic	50

Logistics and Pre-Treatment



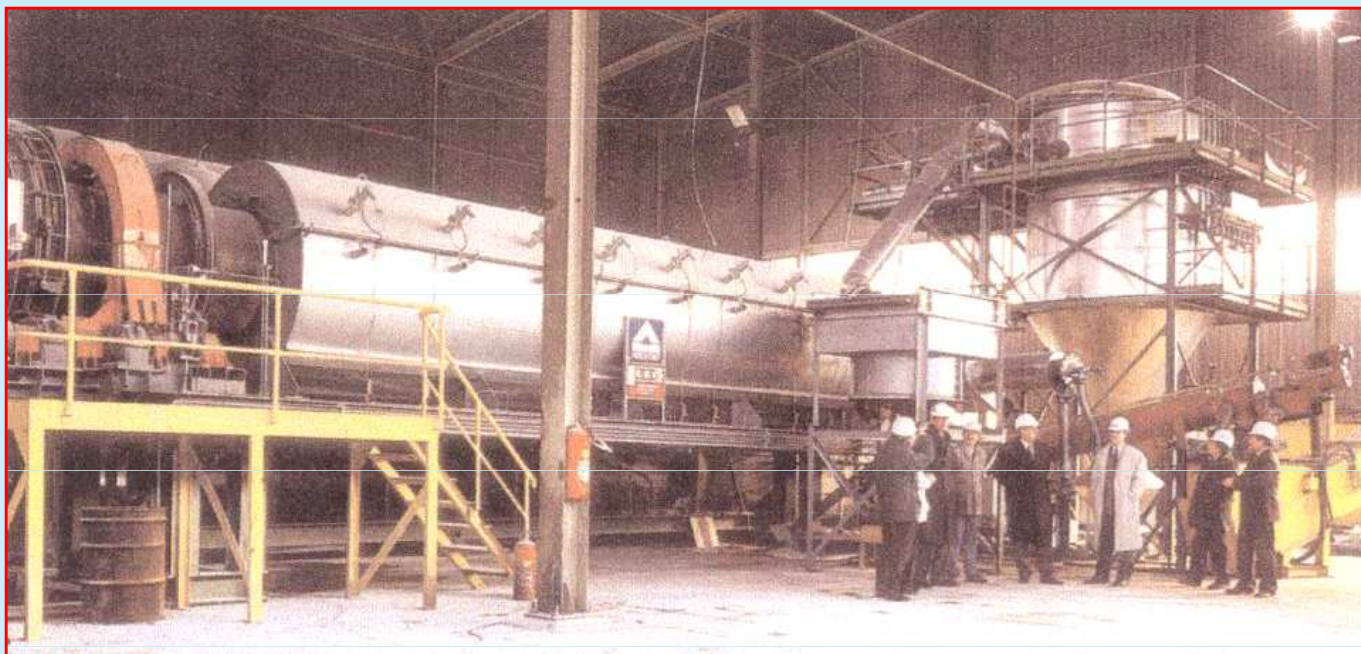
ITD Facility, Herne, Germany



Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology

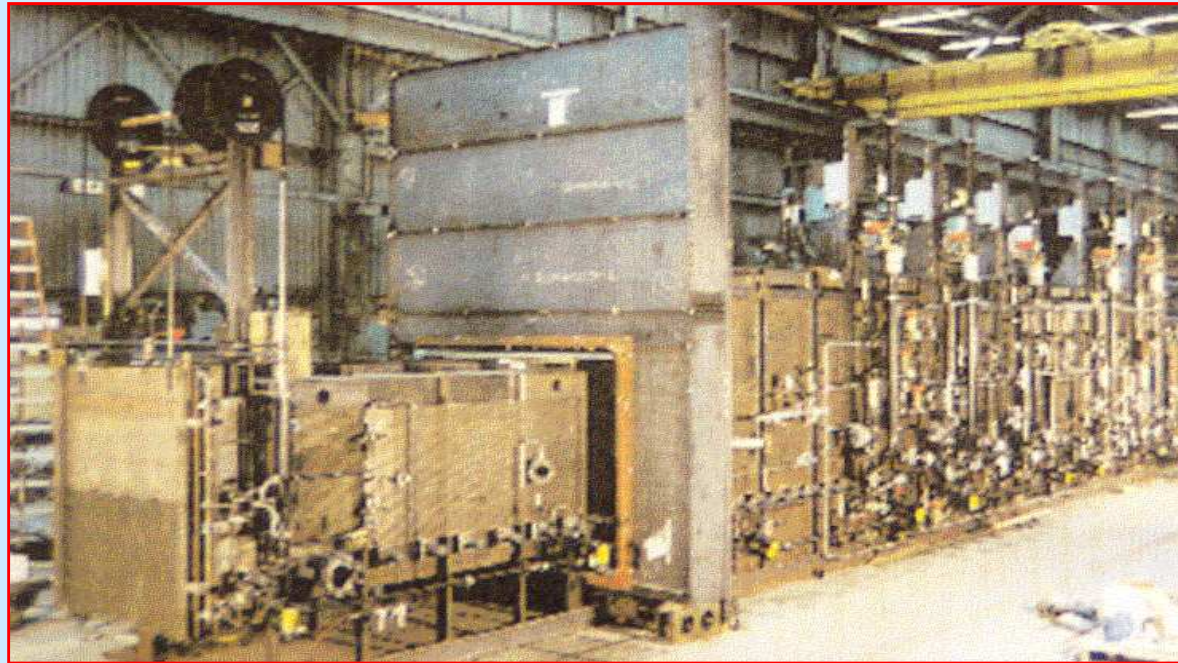
<http://recetox.muni.cz>

Indirect Thermal Desorption (ITD)



- ↪ Indirect desorption under an inert atmosphere
- ↪ Desorbed contaminants are condensed and recovered for BCD Treatment
- ↪ Soil, concrete, and brick
- ↪ Shredded timber/textile blended into soil and treated by the ITD

Metal Parts Furnace



- ↪ Technology used for steel parts contaminated with chemical warfare agents
- ↪ Multiple units in operation by the US Army
- ↪ Contaminants desorbed and condensed for treatment by BCD
- ↪ Only approach for complicated shapes

10 m³ Reactor, Mexico



BCD Applications

Olympic Site, Australia



BCD Project, US Navy, Guam

Pilot Plant, Spolana Neratovice

Pilot Plant Erection, Spolana



Tent Housing, Spolana



Focus of the project



Decontamination and
demolition of 2
buildings A1420 a
A1030 = 9 000 tonnes



Dissemble and
treatment of the
process unit = 3 000
tonnes of metal

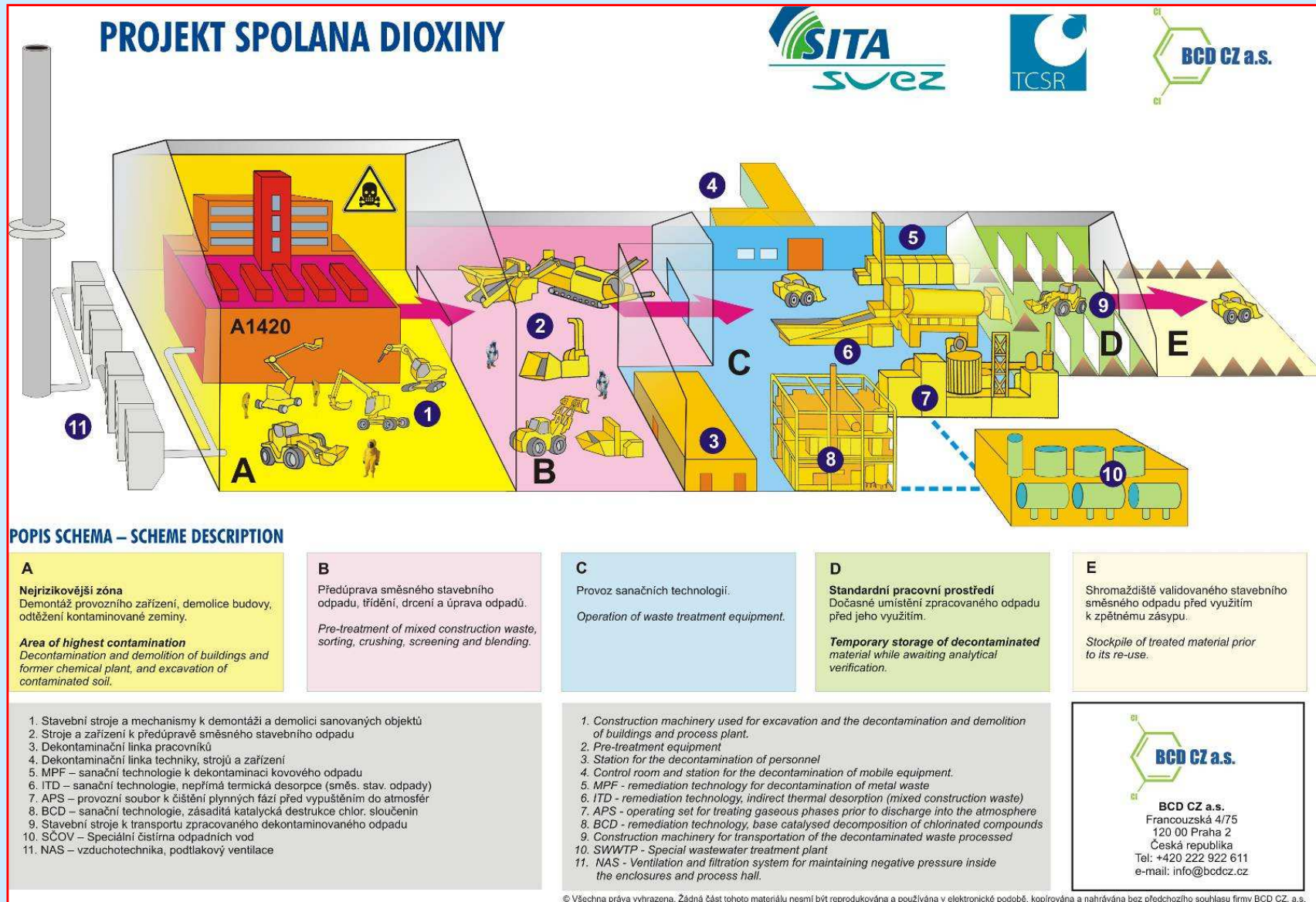


Treatment of
chemicals stored
closed to buildings =
160 tonnes

Excavation and treatment of surroundings soils of A1420 a
A1030 = 23 000 tones

Backfill and final restoration

Spolana Neratovice



Příprava chemikálií (chemických odpadů)

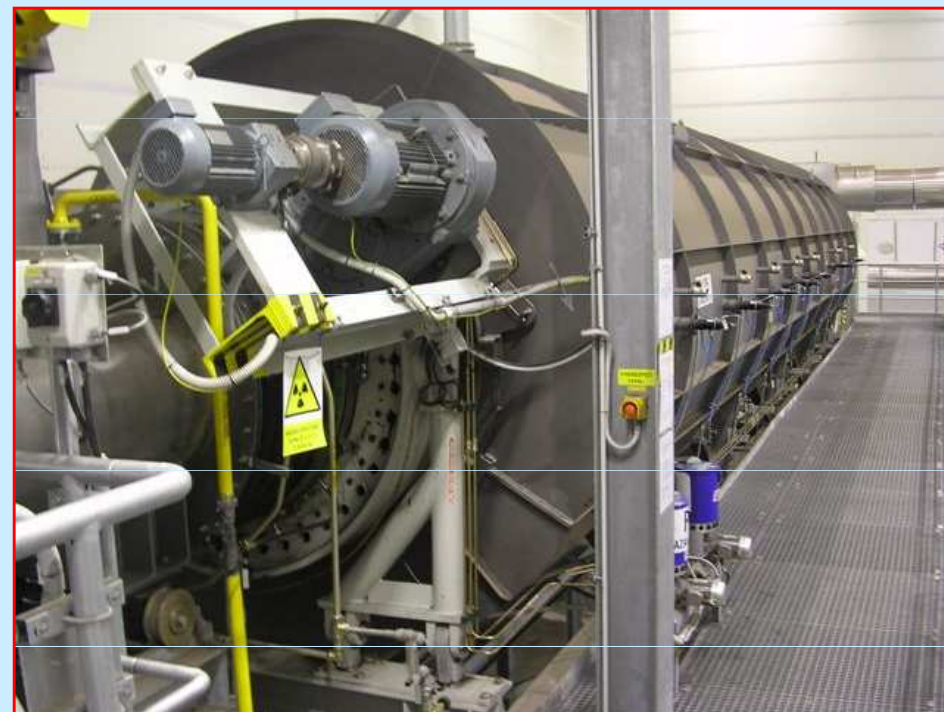
Uvnitř A 1420



Jednotka MPF



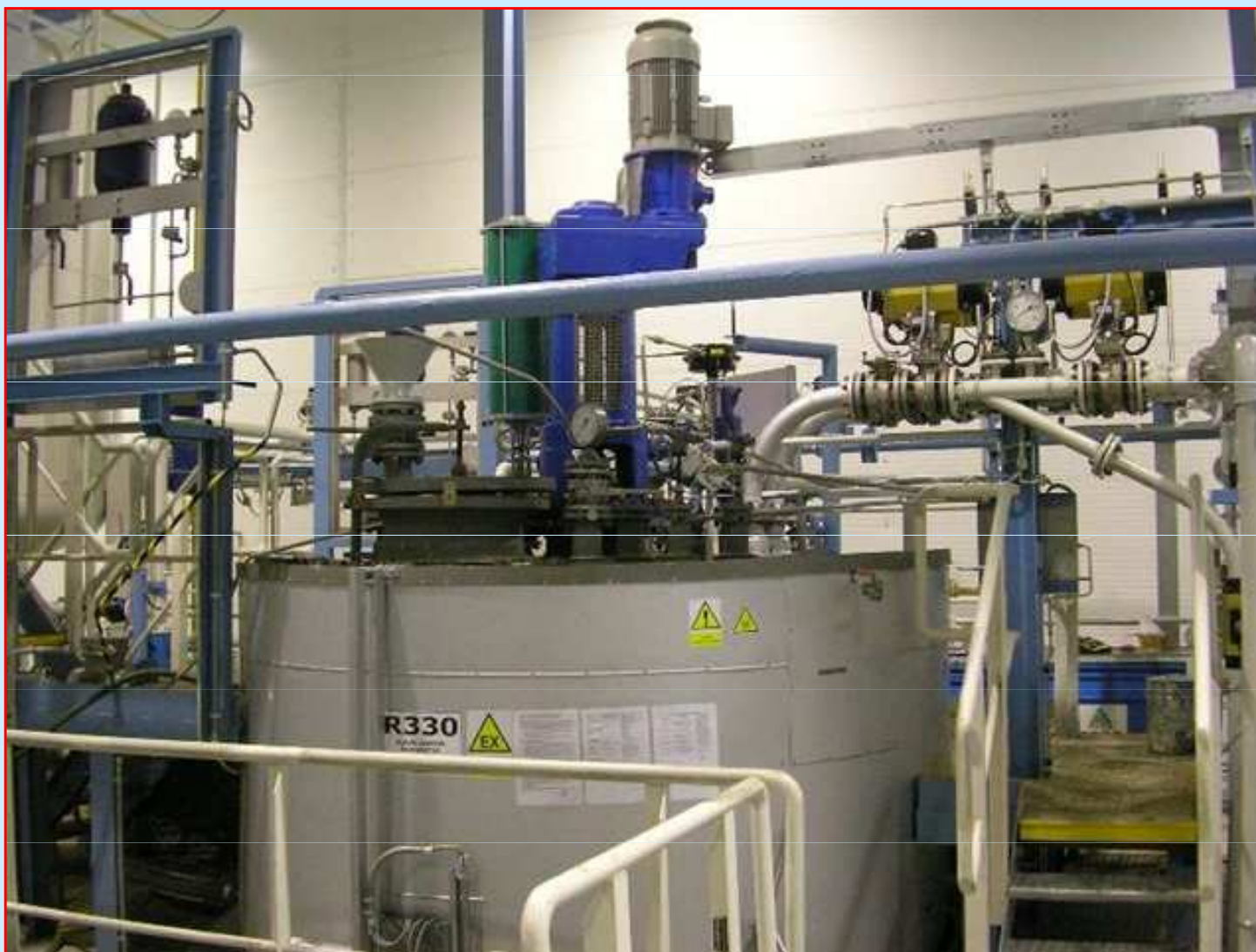
Jednotka ITD



Jednotka APS



Jednotka BCD



Podtlakový systém (NAS)



úroveň A - úroveň C - porovnání

