

# CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ III

## Vybrané typy environmentálních polutantů

(04/01)

Persistentní organické polutanty (POPs)

Persistentní, bioakumulativní a toxické látky (PBTs)

Persistentní toxické látky PTS

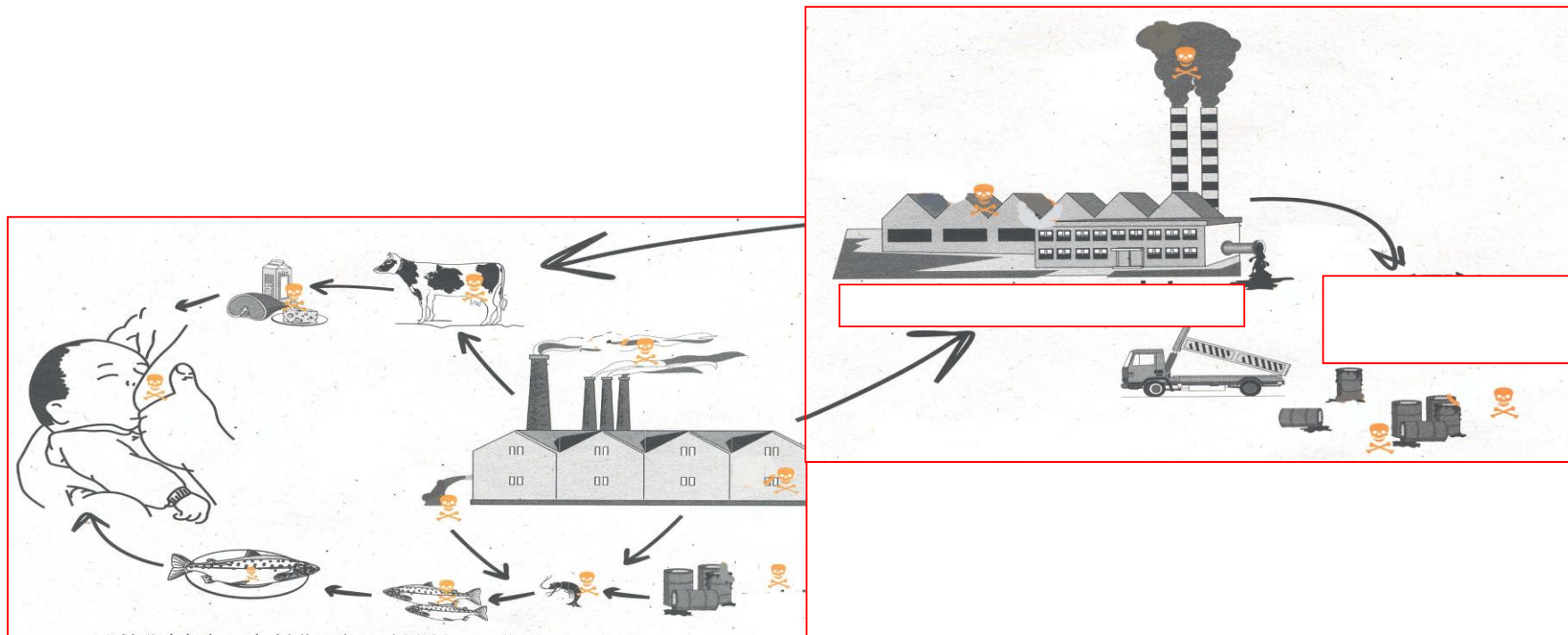
Definice, osud

Ivan Holoubek

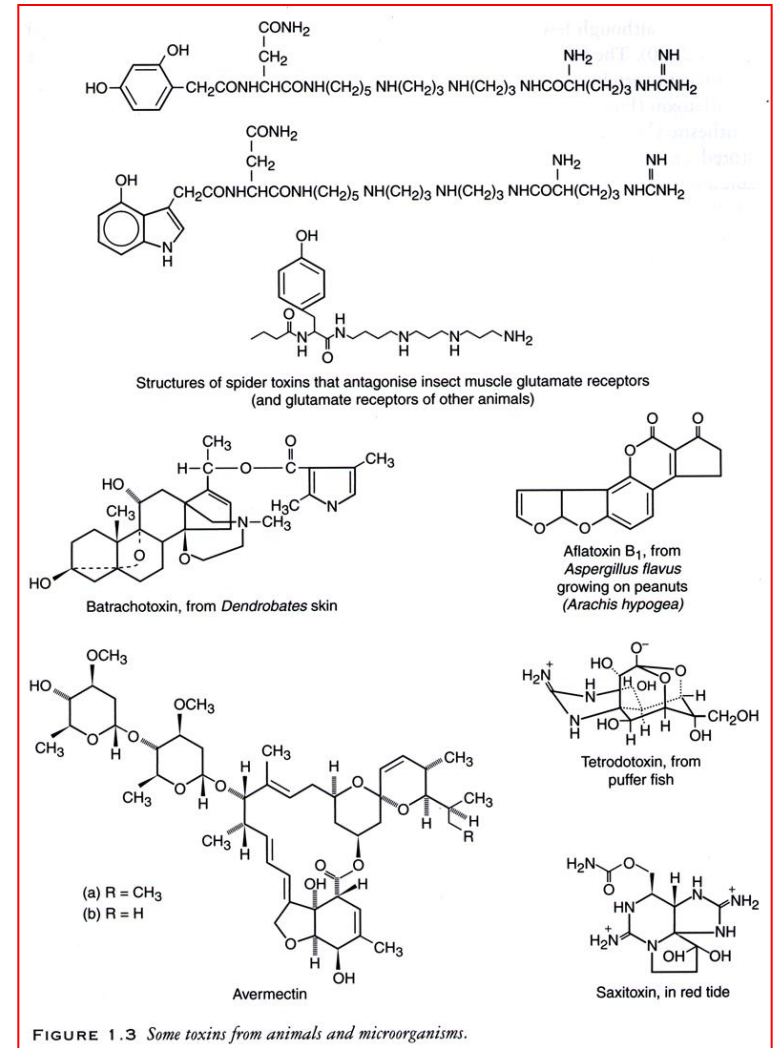
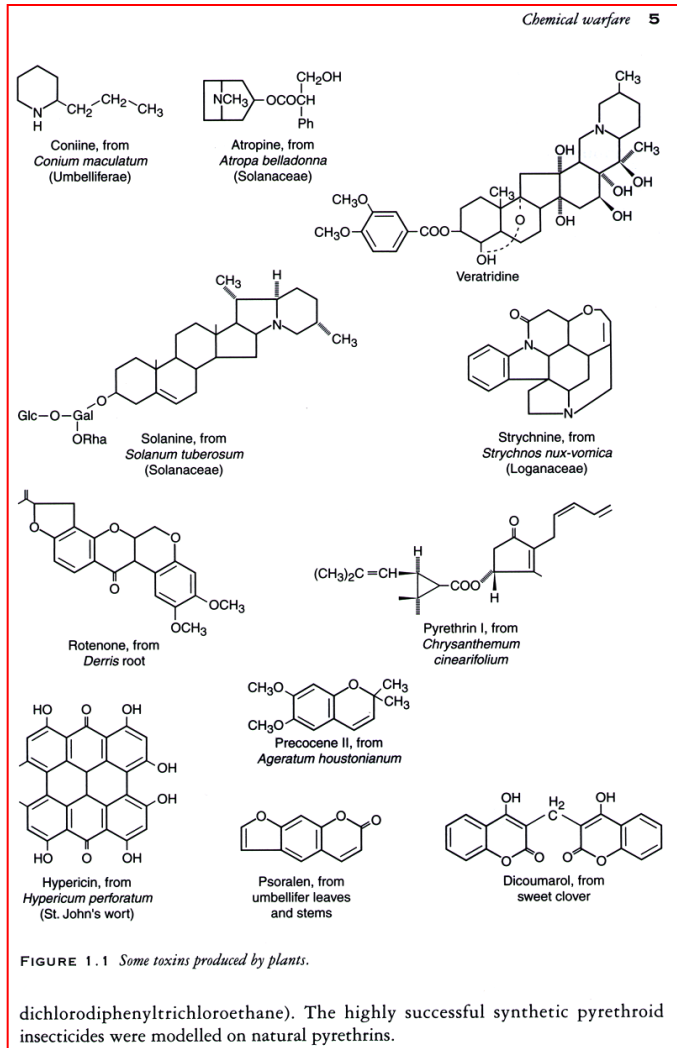
**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

**[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>**

# Koloběh chemických látek v prostředí



# Přírodní organické látky



# 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

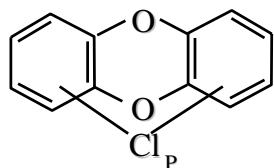
**PBTs (POPs) jsou:**

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

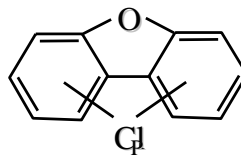
# Typy POPs v prostředí

- ↪ 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

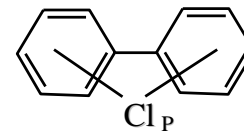
# Persistentní, s tendencí k bioakumulaci, toxické



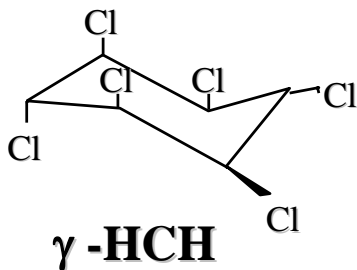
**PCDDs**  
(P = 4 to 8)



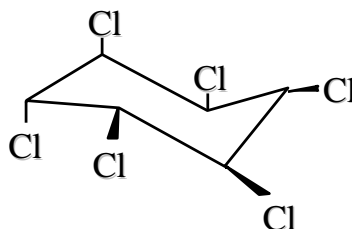
**PCDFs**  
(P = 4 to 8)



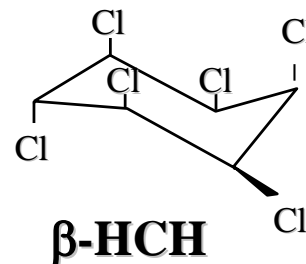
**PCBs**  
(P = 0 to 10)



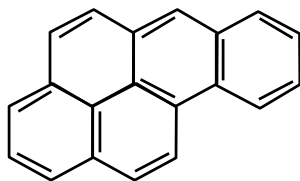
**$\gamma$ -HCH**



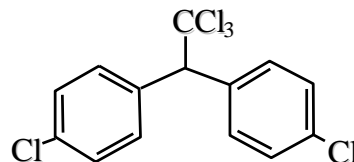
**$\alpha$ -HCH**



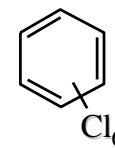
**$\beta$ -HCH**



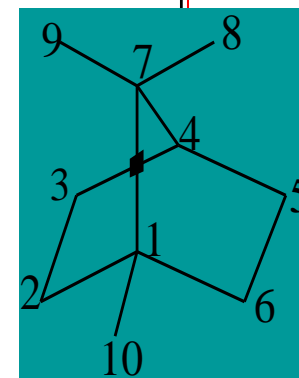
**benzo[a]pyrene**



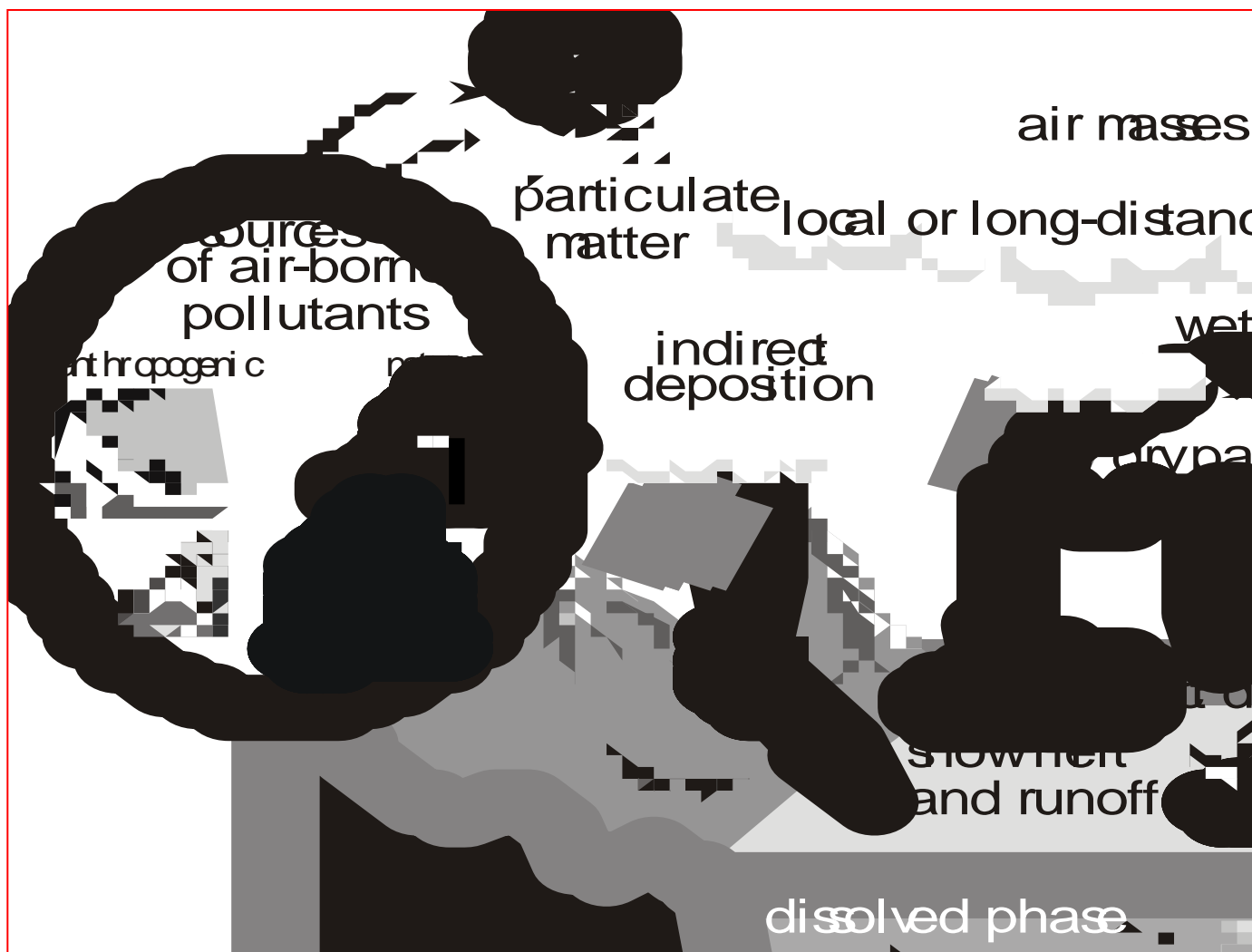
**DDT**  
and metabolites



**HCB**

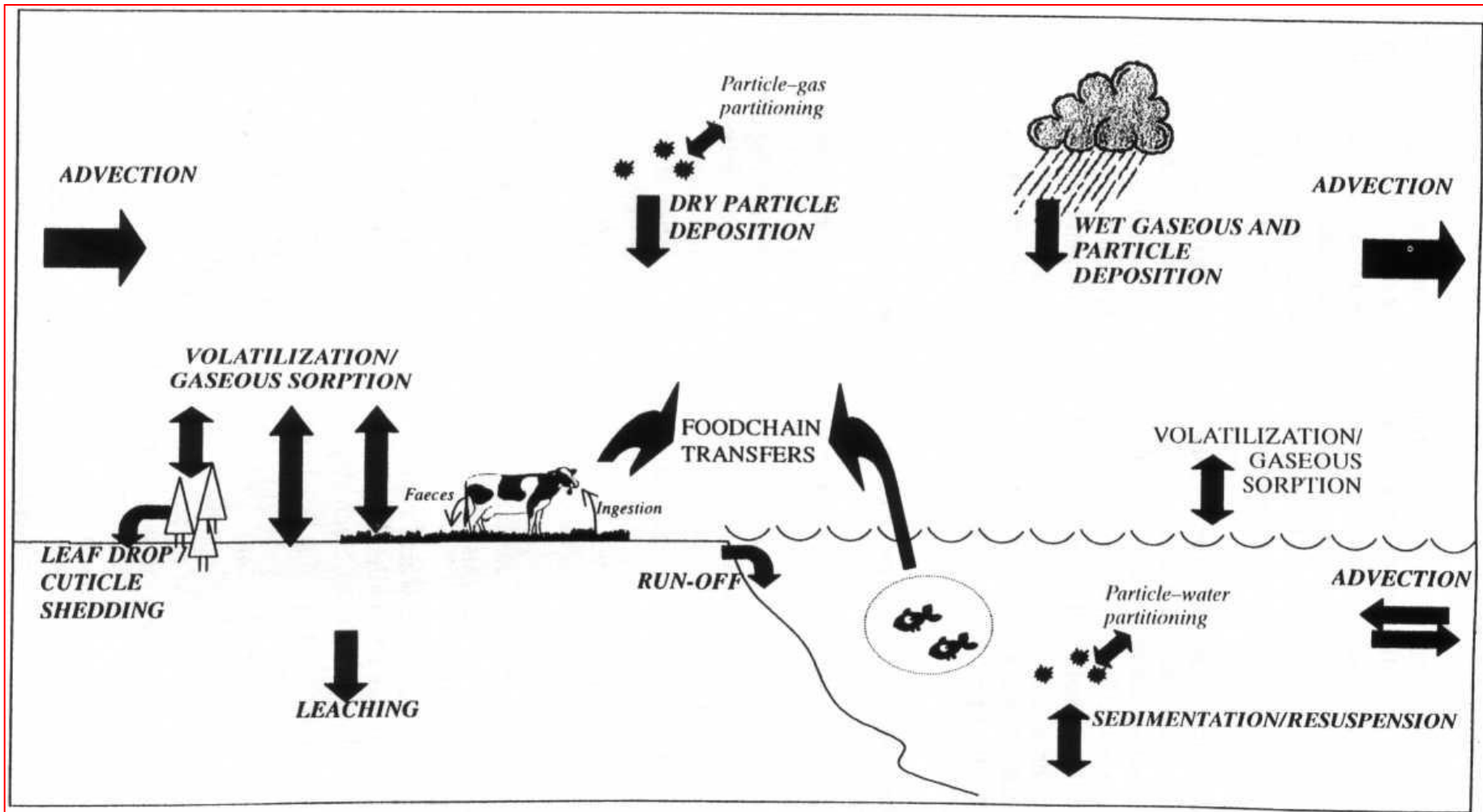


# Transport látek v prostředí





# Osud látek v prostředí



# Účinky POPs

## Nejběžnější známé účinky:

↪ Ovlivnění AHH receptorů

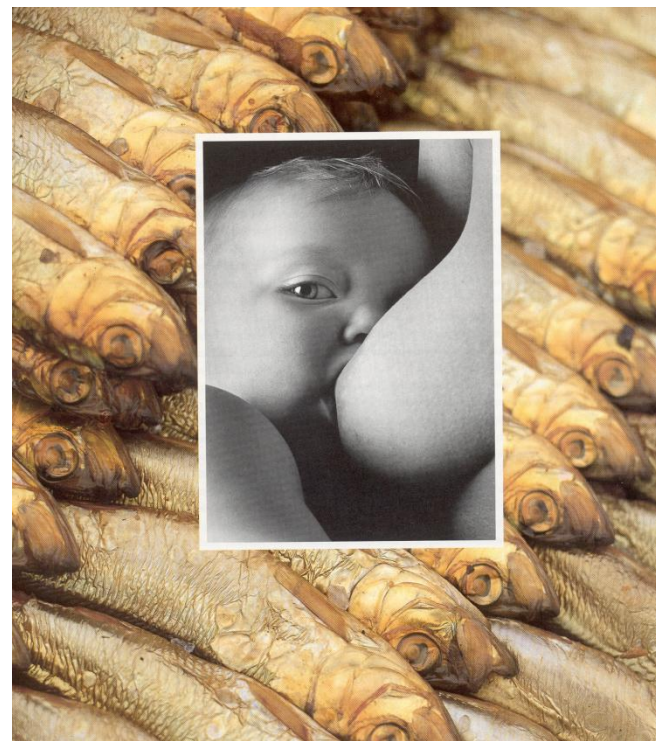
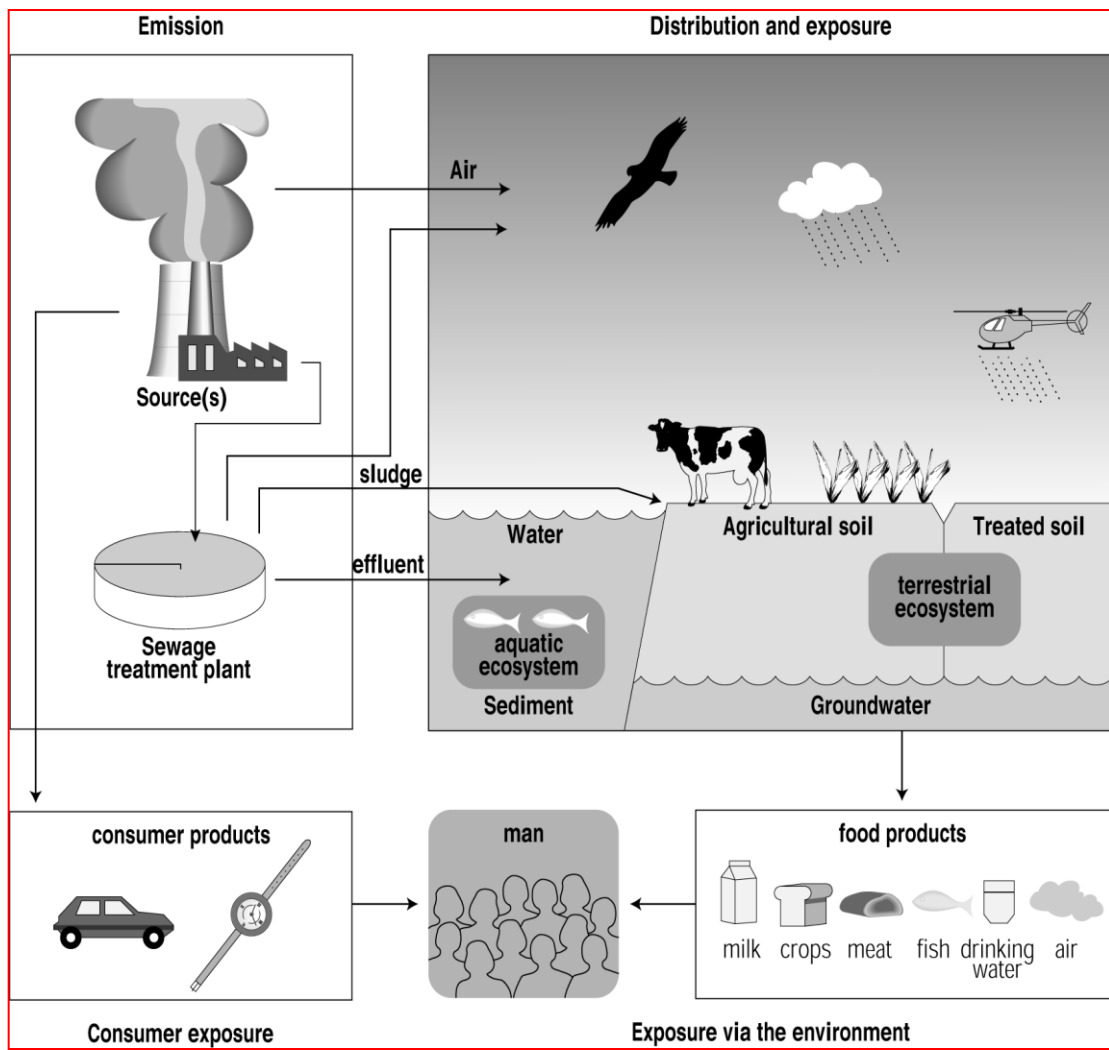
↪ Neurotoxicita

↪ Imunotoxicita

↪ Endokrinní disruptory

- estrogeny/antiestrogeny
- antiandrogeny
- 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.

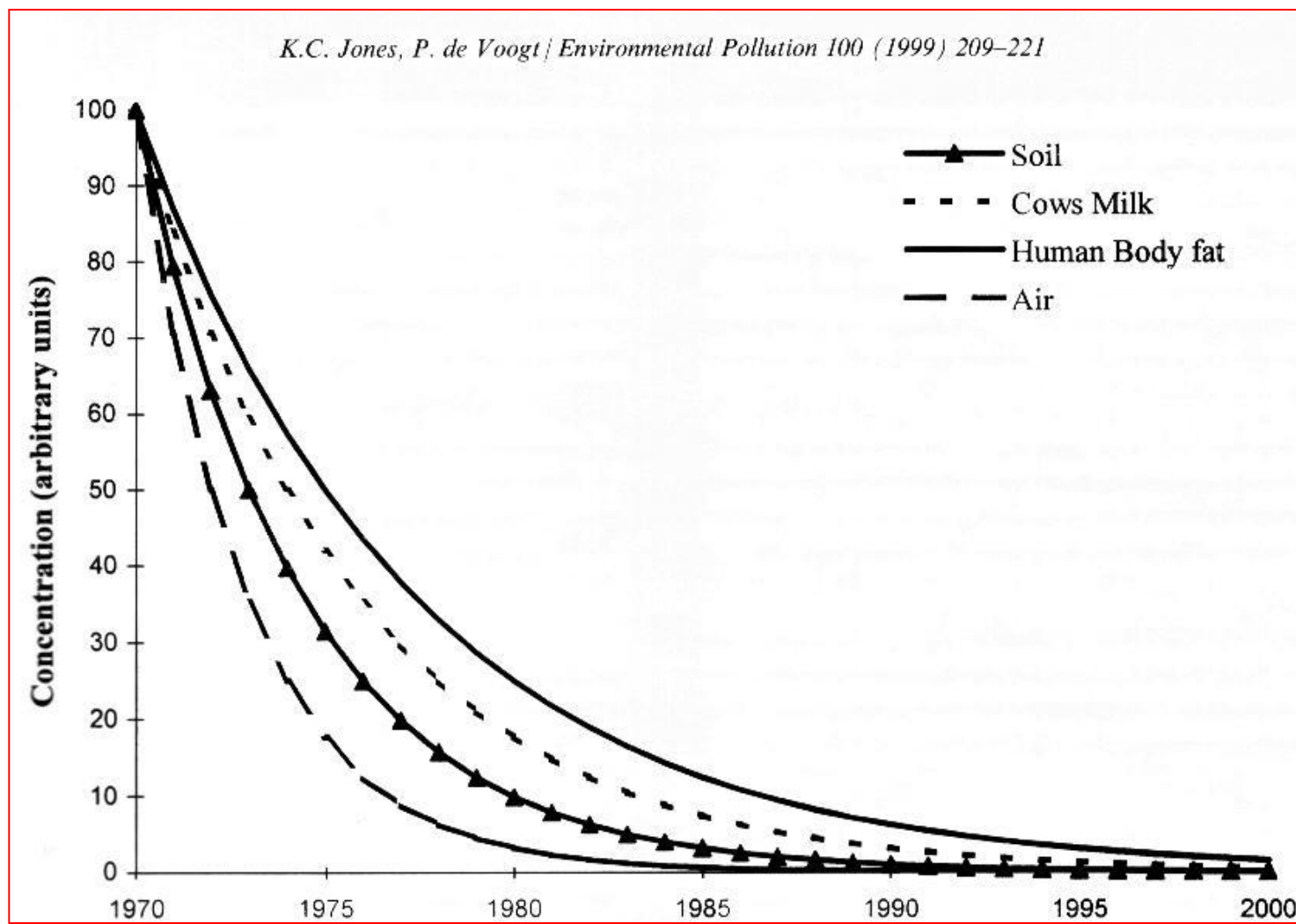
Atmosférickou depozicí, vodou či půdou se mohou dostat do živých organismů všech typů a v nich se významně kumulovat.

# POPs v prostředí

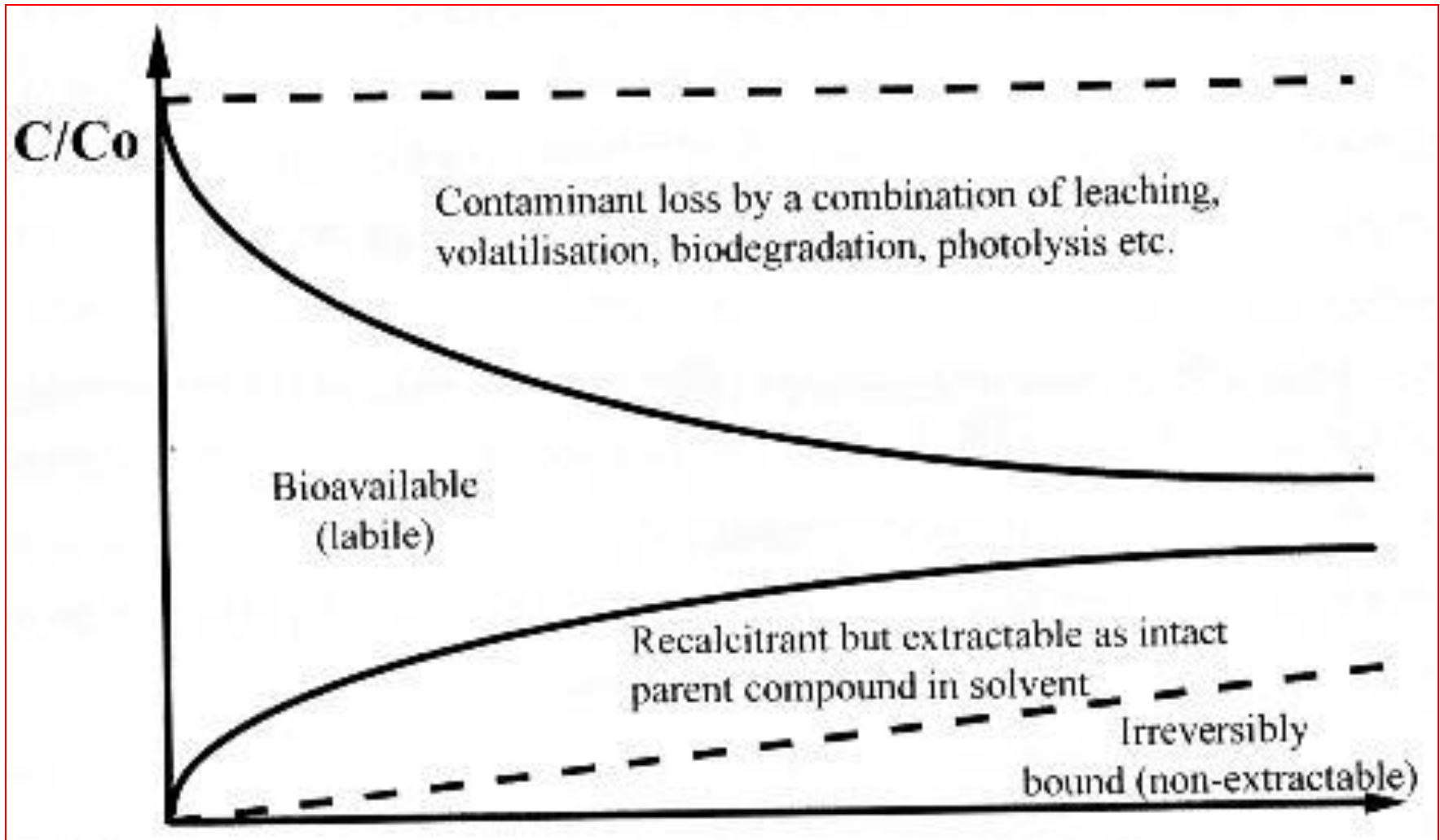
**Transport a distribuce POPs v prostředí** jsou určeny řadou fyzikálně-chemických vlastností a to se odráží v hodnotách charakteristik, jako jsou:

- ↪ 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

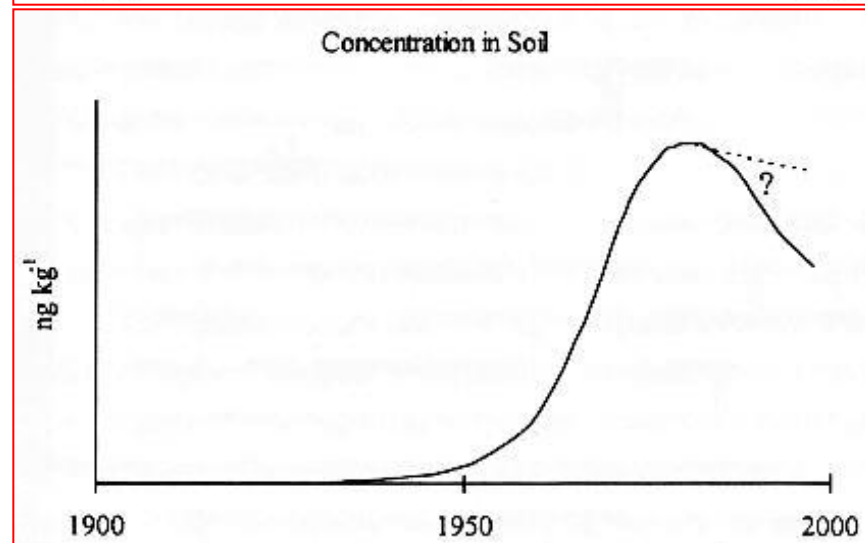
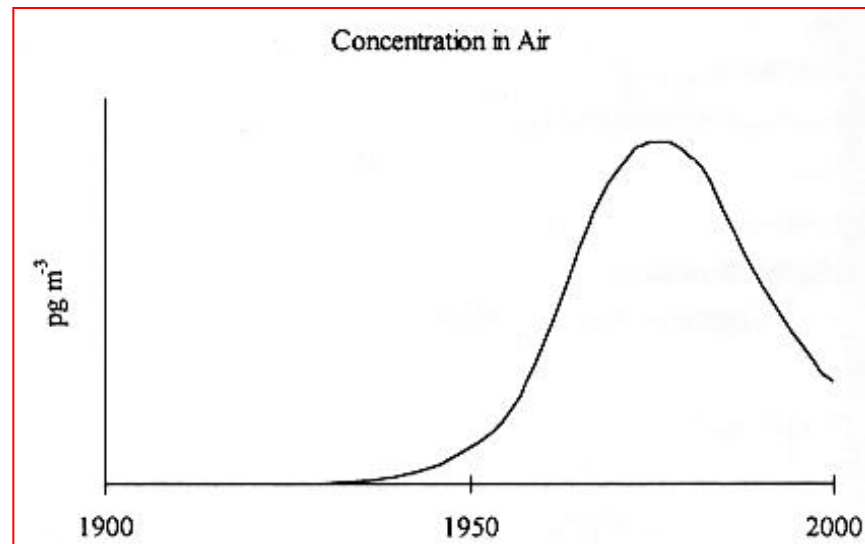
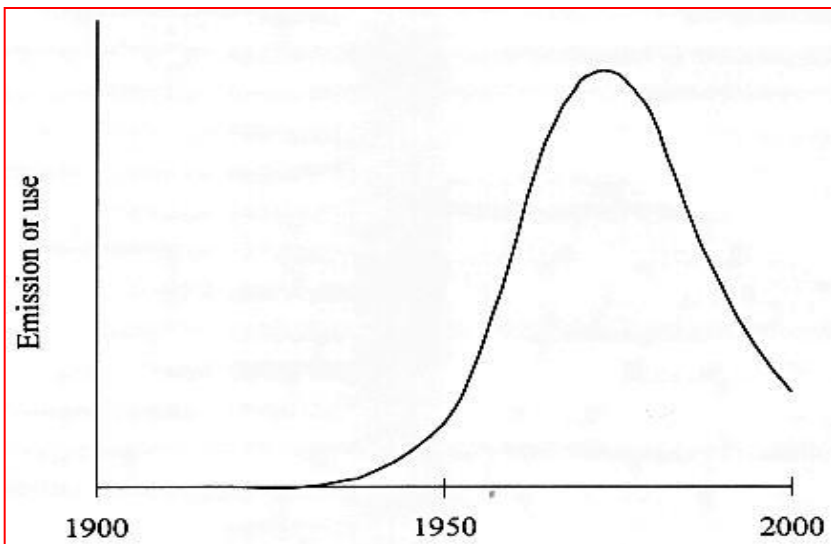


# Schéma možných forem výskytu POPs v pôdach alebo sedimentech ( $C_0$ = koncentrace v čase $t = 0$ ; $C$ = koncentrace v čase $t$ )





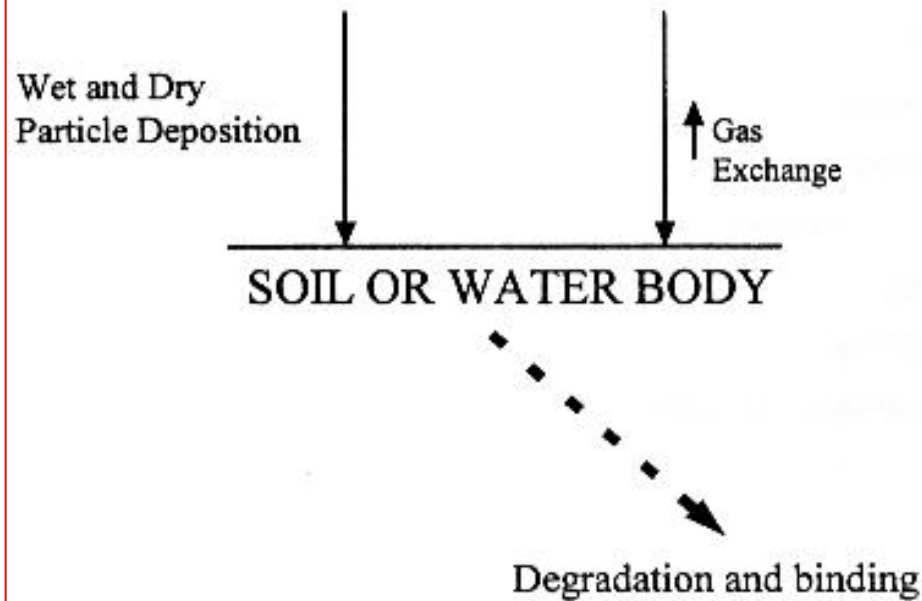
# Trendy v environmentálních hladinách PCBs



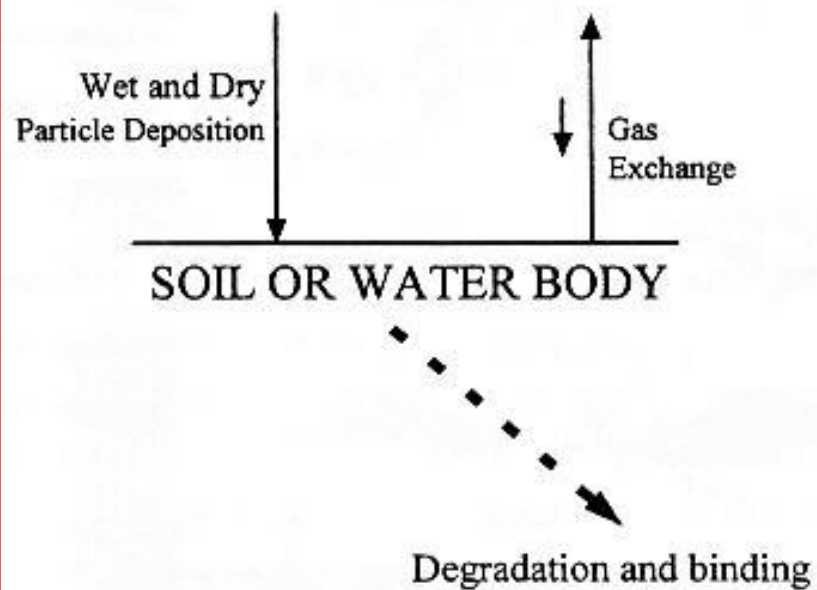


# Výměnné procesy vzduch – půda - trendy

In 1960:

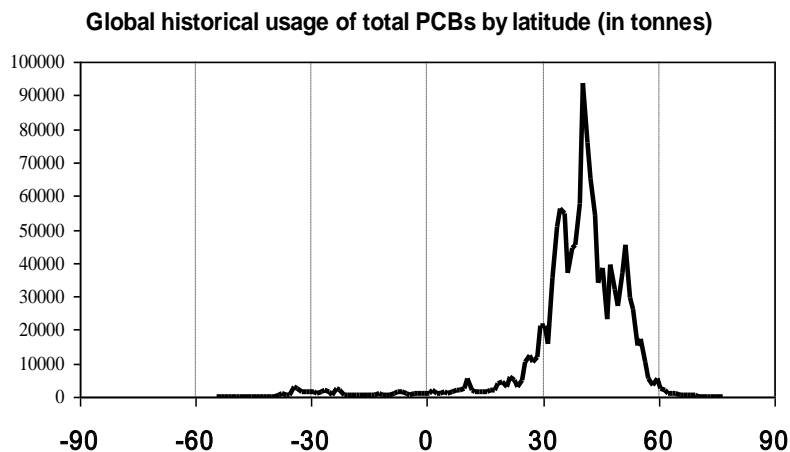


In 1995:



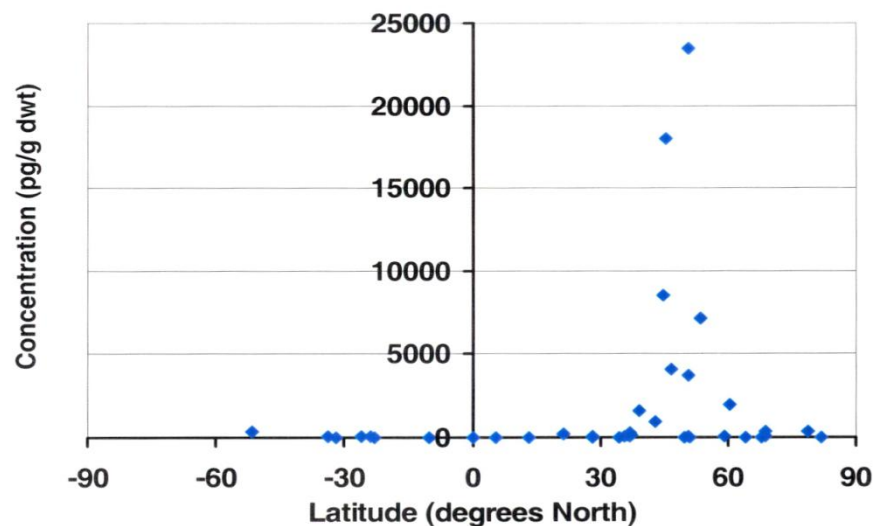
# Globální historické použití PCBs podle latitud a latitudální množství v půdách

## PCB použití

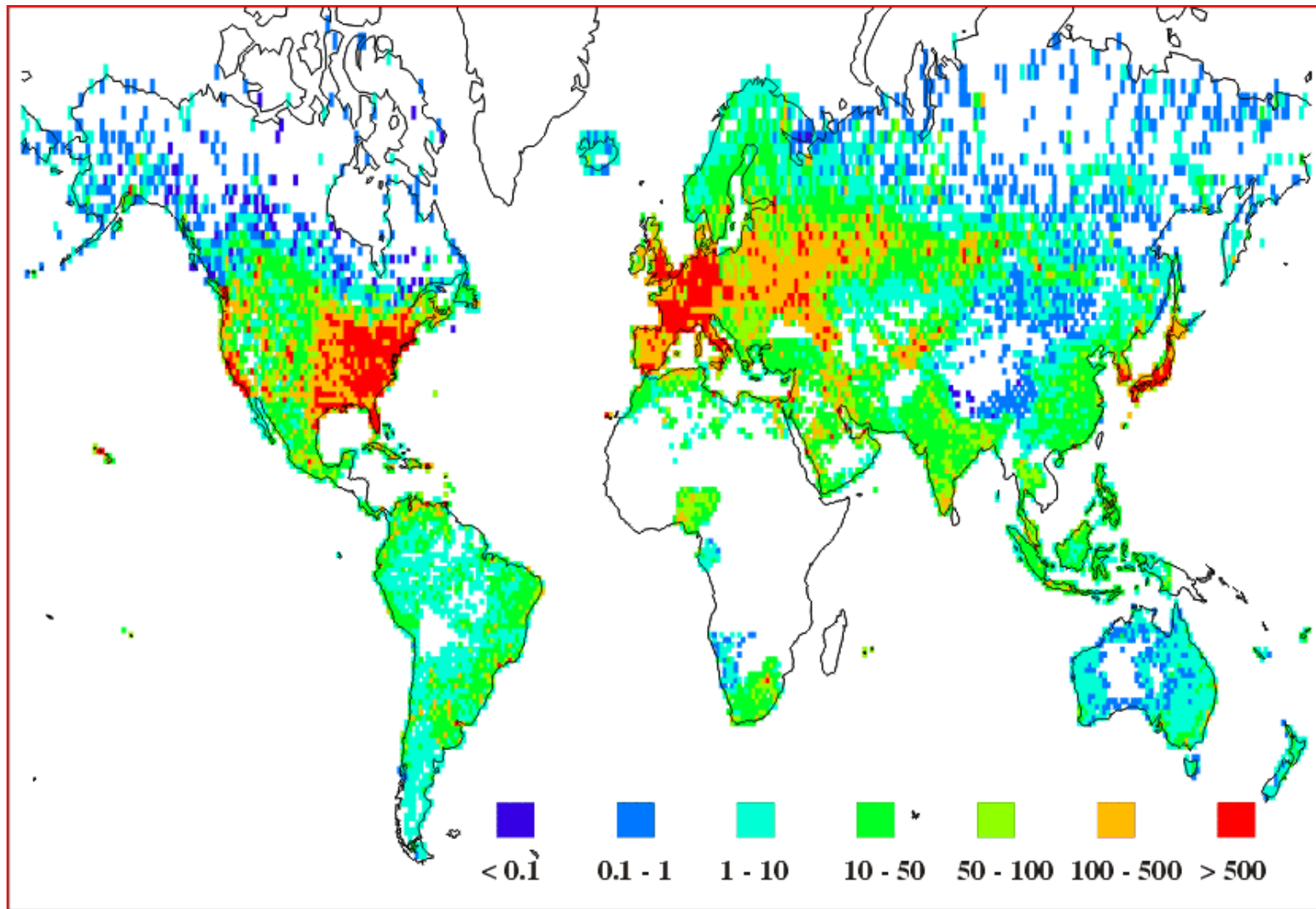


(Meijer et al., 2003)

## Množství v půdách



# Globální PCBs emise



# Organické sloučeniny v prostředí

**Přírodní**

**Antropogenní**

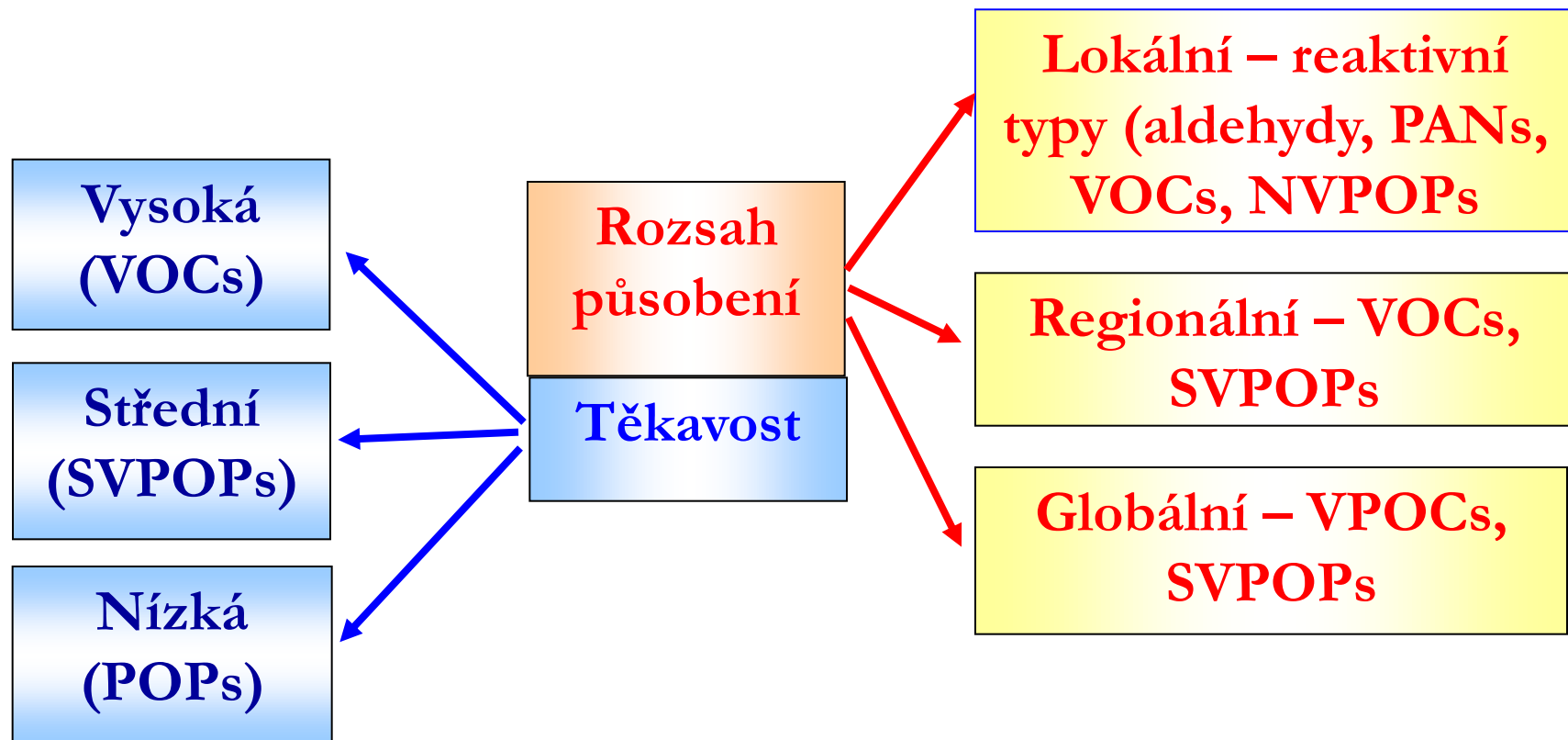
**Degradabilní**

**Persistentní**

**Těkavé**

**Netěkavé**

# Organické polutanty



# Procesy řídicí transport POPs

Ovzduší:  $g \rightleftharpoons$  aerosolová fáze  
Řízeno VP nebo  $K_{OA}$  ( $K_{OA}$  může být  $10^{12}$ )  
Ovlivněno: persistencí, depozicí, expozicí

Voda: voda  $\rightleftharpoons$  částice  $\rightleftharpoons$  DOM  $\rightleftharpoons$  Biota  
Řízeno  $K_{OW}$   
Ovlivněno: persistencí, sedimentací, vytěkáváním

Sedimenty: minerál  $\rightleftharpoons$  org  $\rightleftharpoons$  voda  $\rightleftharpoons$  biota  
Řízeno  $K_{OW}$   
Relativně nízká přímá expozice – via bentické potravní řetězce

Půda: minerál  $\rightleftharpoons$  vzduch  $\rightleftharpoons$  org  $\rightleftharpoons$  voda  $\rightleftharpoons$  biota  
Řízeno  $K_{OW}$  a  $K_{OA}$   
Ovlivněno: persistencí, vymýváním do spodních vod, povrchových vod, transportem do vegetace

# Klíčové procesy transformací POPs

## Ovzduší :

- ↪ Reakce s OH radikálem
- ↪ Fotolýza

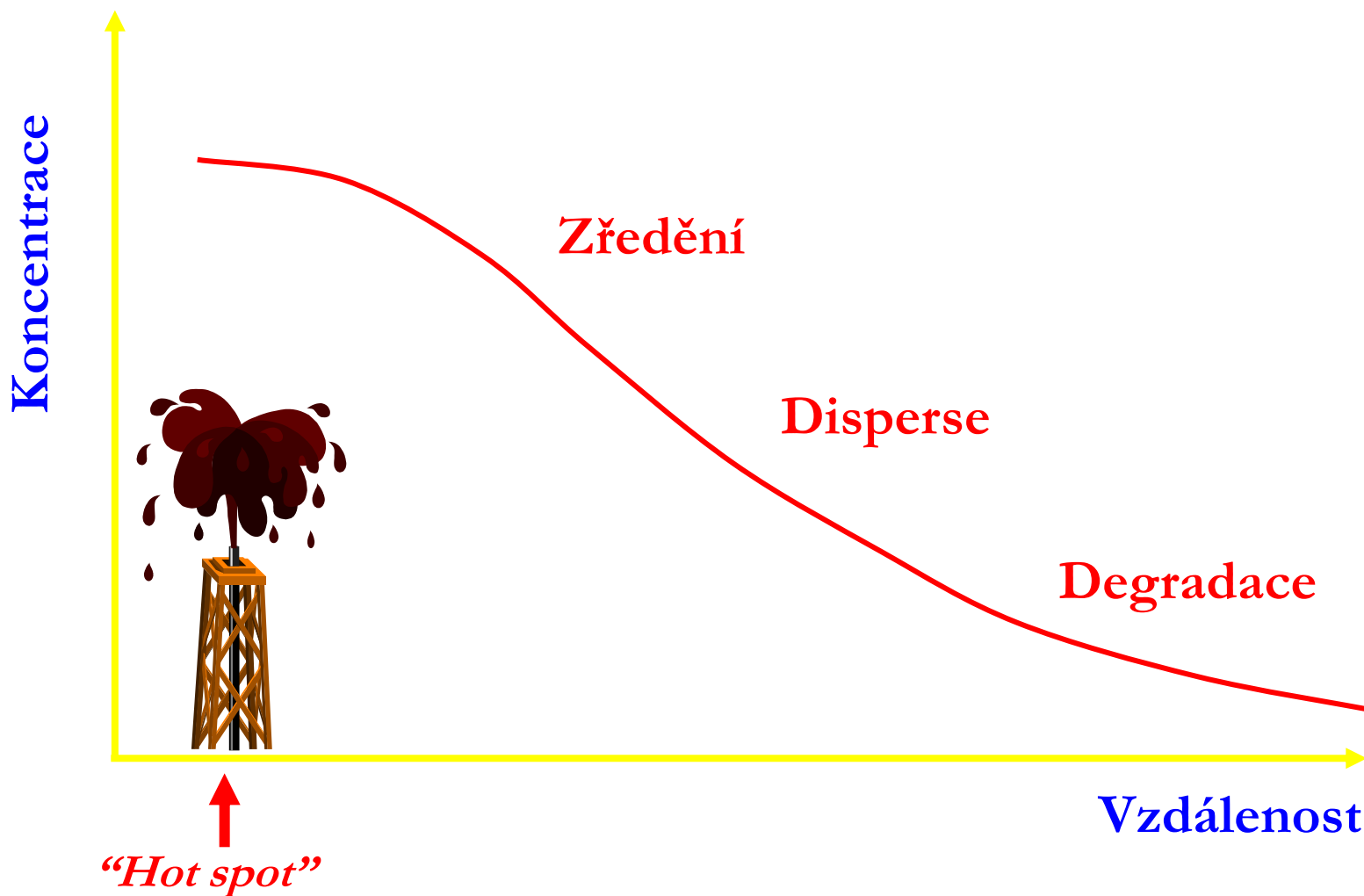
## Voda:

- ↪ biodegradace
- ↪ hydrolýza
- ↪ fotolýza
- ↪ oxidace

## Půda:

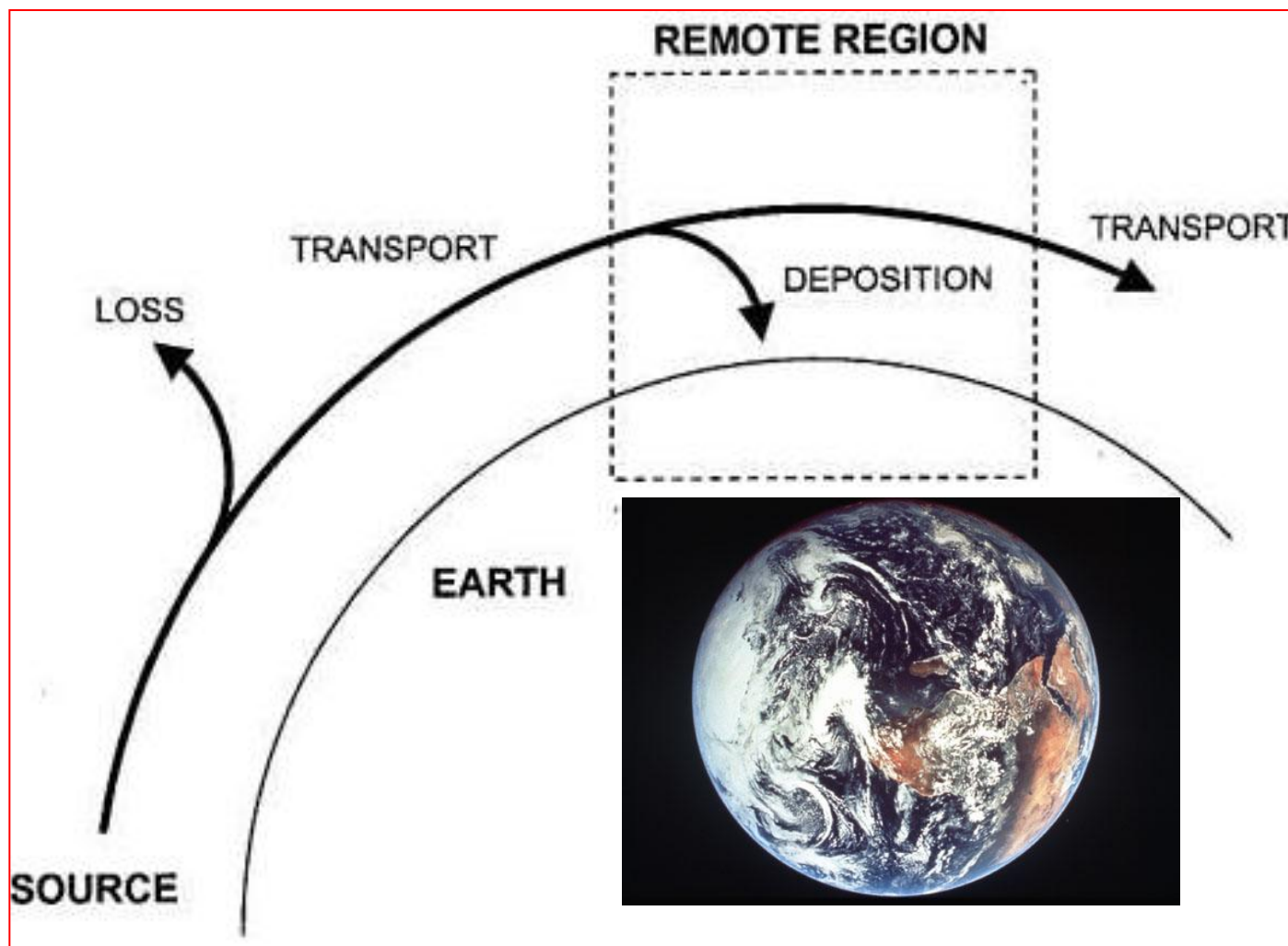
- ↪ biodegradace
- ↪ povrchová katalýza
- ↪ hydrolýza

# Typický gradient znečištění

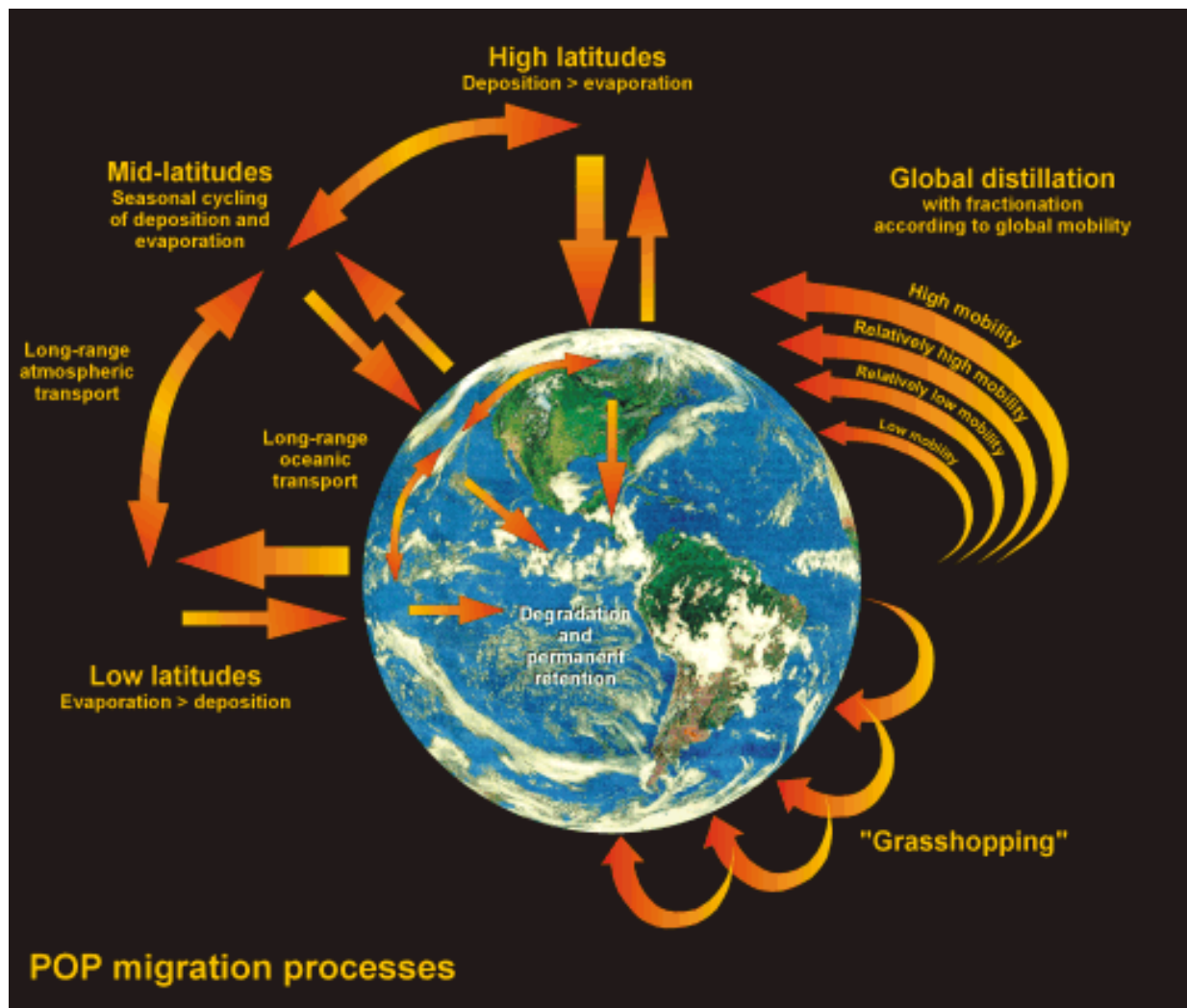




# PBTs – dálkový transport



# Migrační procesy POPs



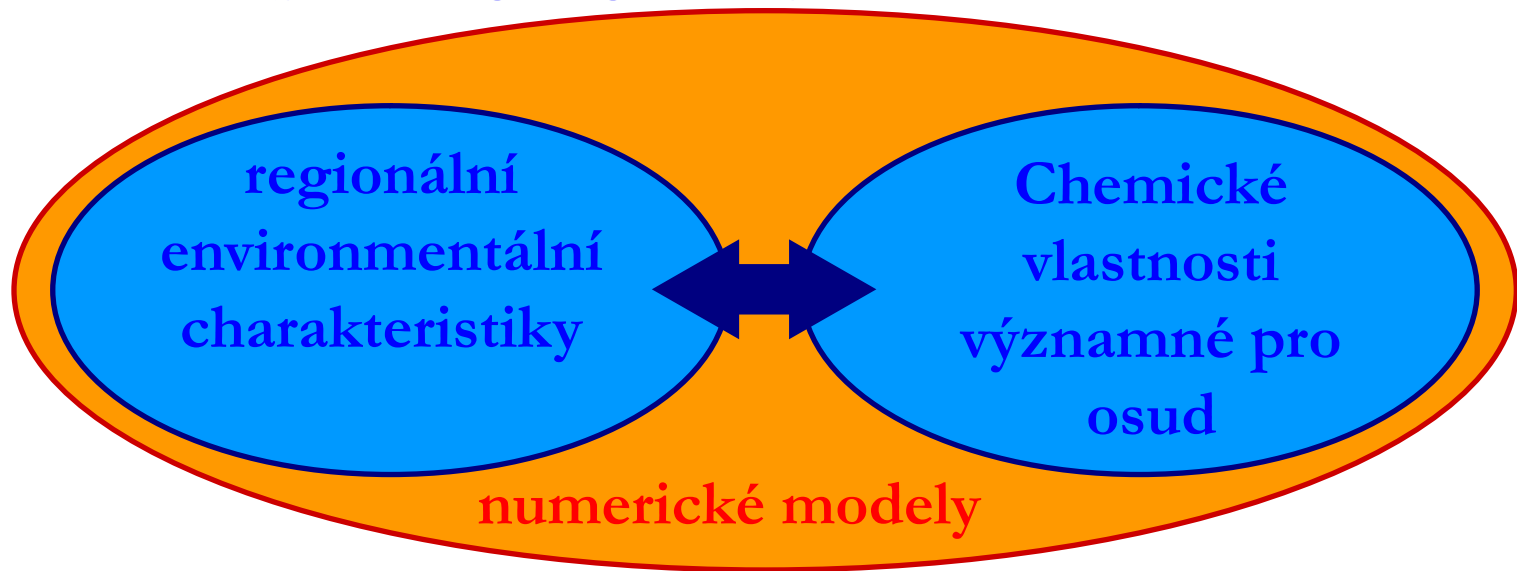
# Pohyblivost PBTs

	Nízká mobilita	Relativně nízká mobilita	Relativně vysoká mobilita	Vysoká mobilita
Chování během globálního transportu	Rychlá depozice a setrvání blízko zdrojů	Přednostní depozice a kumulace ve s.z.š.	Přednostní depozice a kumulace v polárních oblastech	Celosvětové atmosférické rozšíření, žádná depozice
log $K_{OA}$	10	8	6	
log $P_L$	-4	-2	0	
$T_C$	+30 °C	-10 °C	-50 °C	
Chlorbenzeny	-	-	5 až 6 Cl	0 až 4 Cl
PCBs	8 až 9 Cl	4 až 8 Cl	1 až 4 Cl	až Cl
PCDDs/Fs	4 až 8 Cl	2 až 4 Cl	-	-
PAHs	4+ kruhy	4 kruhy	3 kruhy	2 kruhy
Organochlorové pesticidy	mirex	PCCs, DDT, Chlordany	HCB, HCHs, dieldrin	-

# Transportní mechanismy PBTs

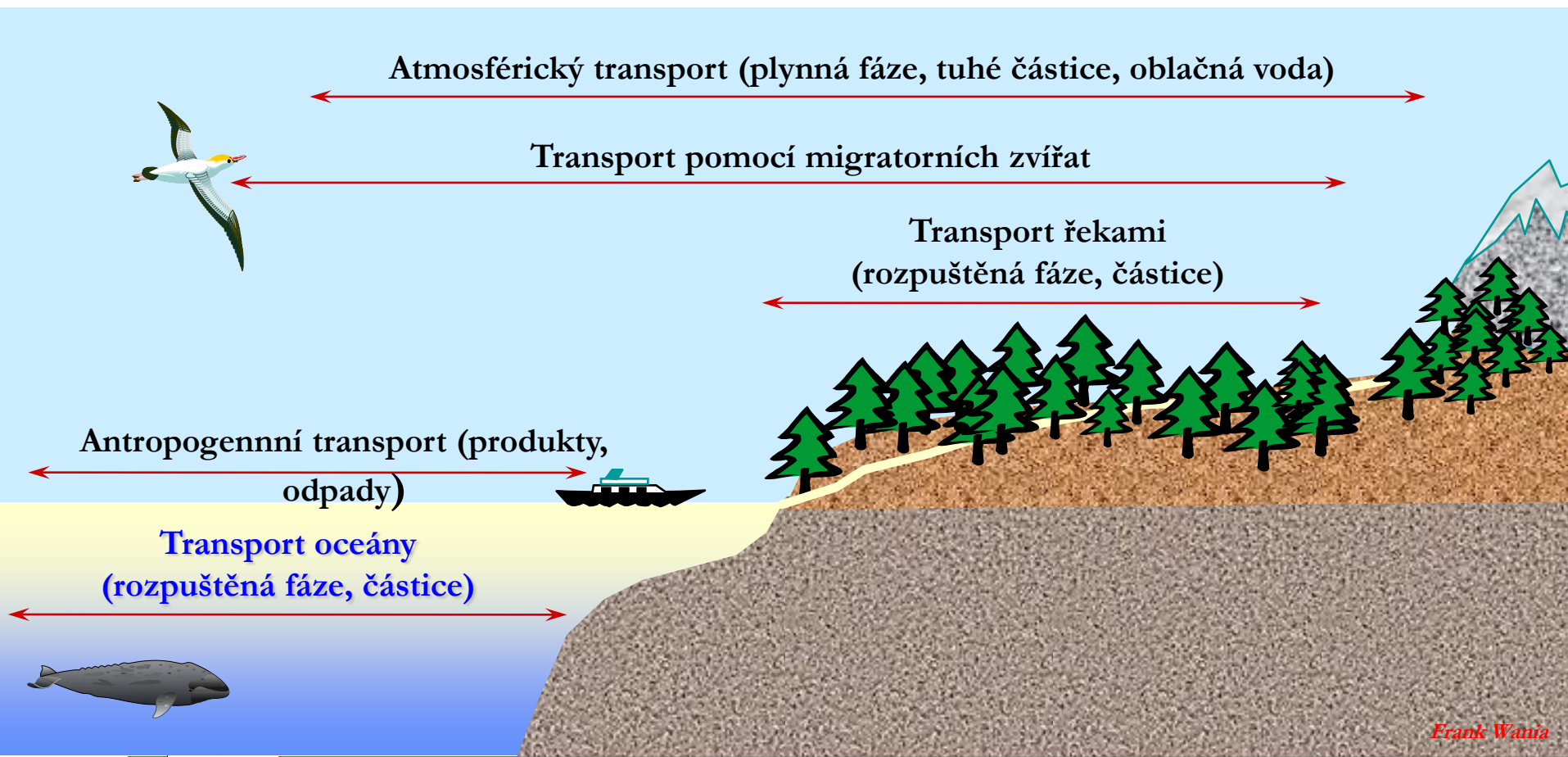
Porozumění mechanismům environmentálního transportu vyžaduje poznat:

- ↪ Spojení, nejlépe kvantitativní, mezi zdroji PBTs a expozicí těmito látkami v daném regionu
- ↪ Informace o potenciálním transportu těchto látek z jedné oblasti do druhé (dálkový transport - long range transport)



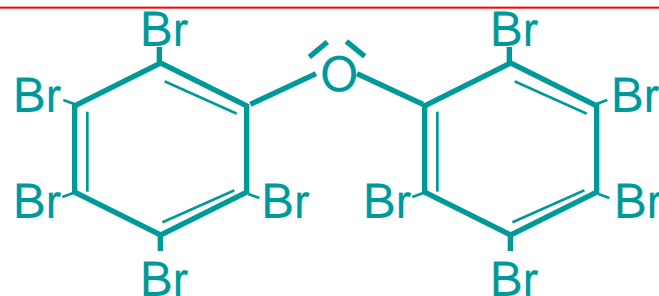
# Podobnosti PBTs vzhledem k transportním mechanismům

- ↪ 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)

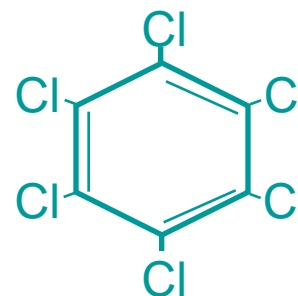


# 3 skupiny PBTs vzhledem na transportní mechanismy

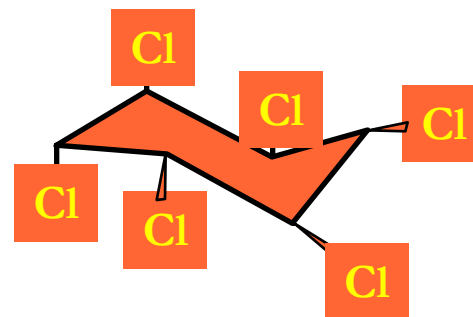
**Jednoskokové:** Chemické látky, jenž jsou netěkavé a nerozpustné ve vodě a jsou nejčastěji transportovány vázané na tuhé částice v ovzduší nebo ve vodách



**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



Pokud jsou již deponovány, bude se kontaminant vázaný  
na částice pohybovat pouze při jejich remobilizaci

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

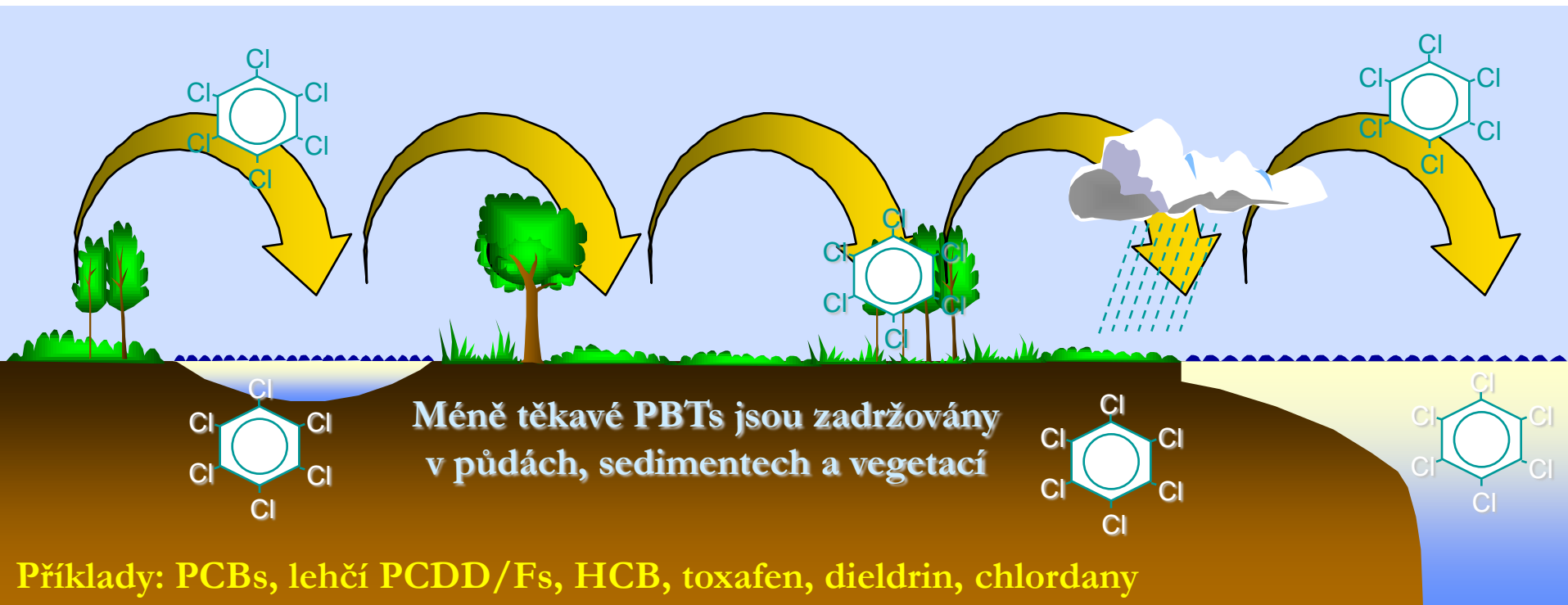
**Příklady: výšemolekulární PCDD/Fs, PAHs s 5 kruhy jako je benzo[a]pyrene, těžké  
PBDEs, mirex, dekachlorobifenyl**



# 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

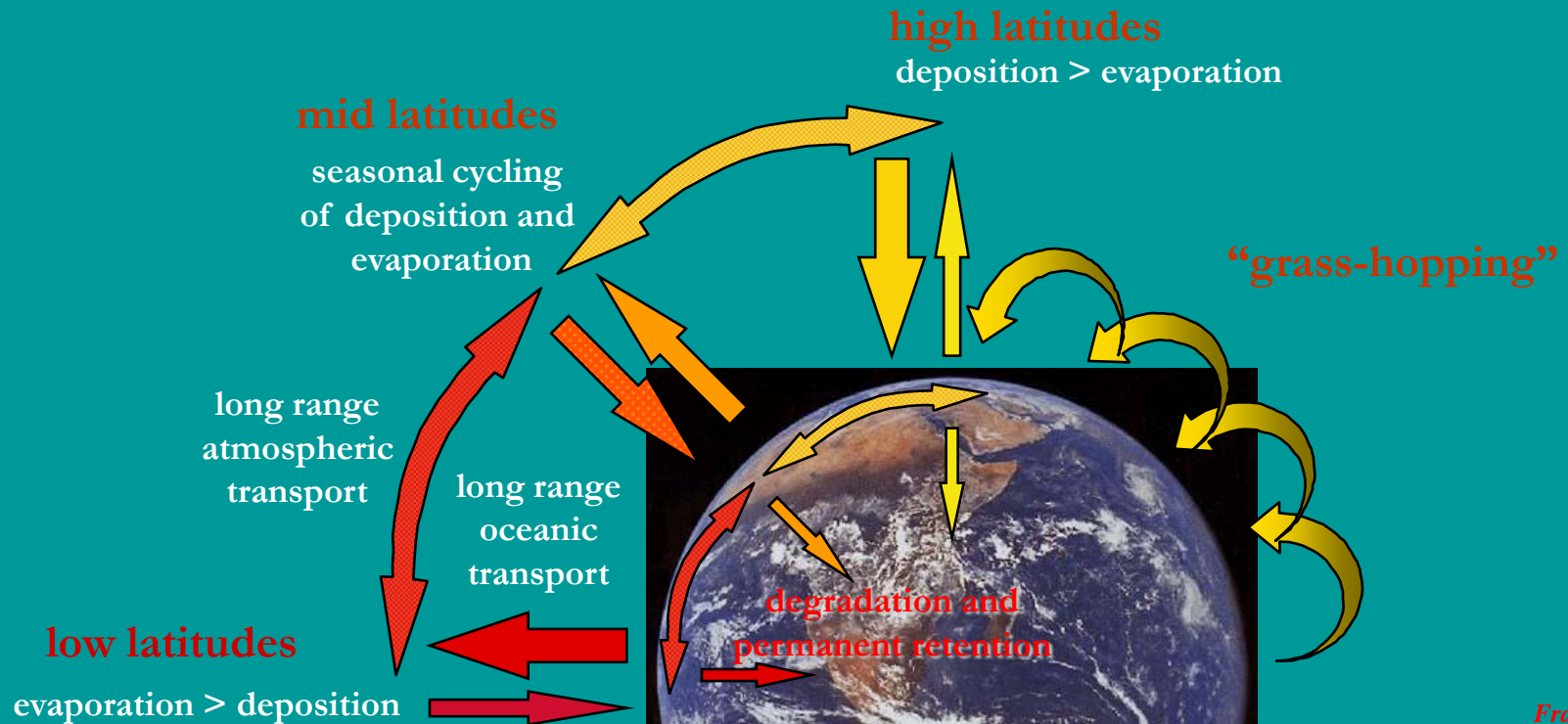
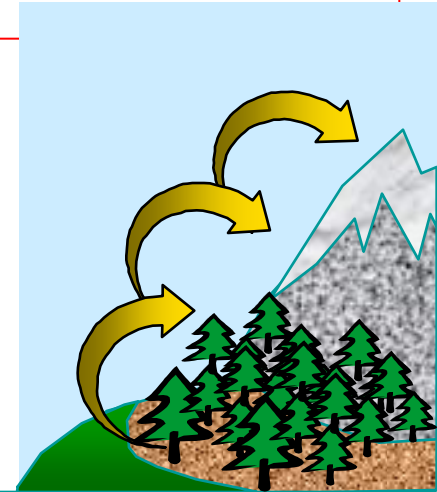




# LRT chování „Multi-Hop“ PBTs (HCB)

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



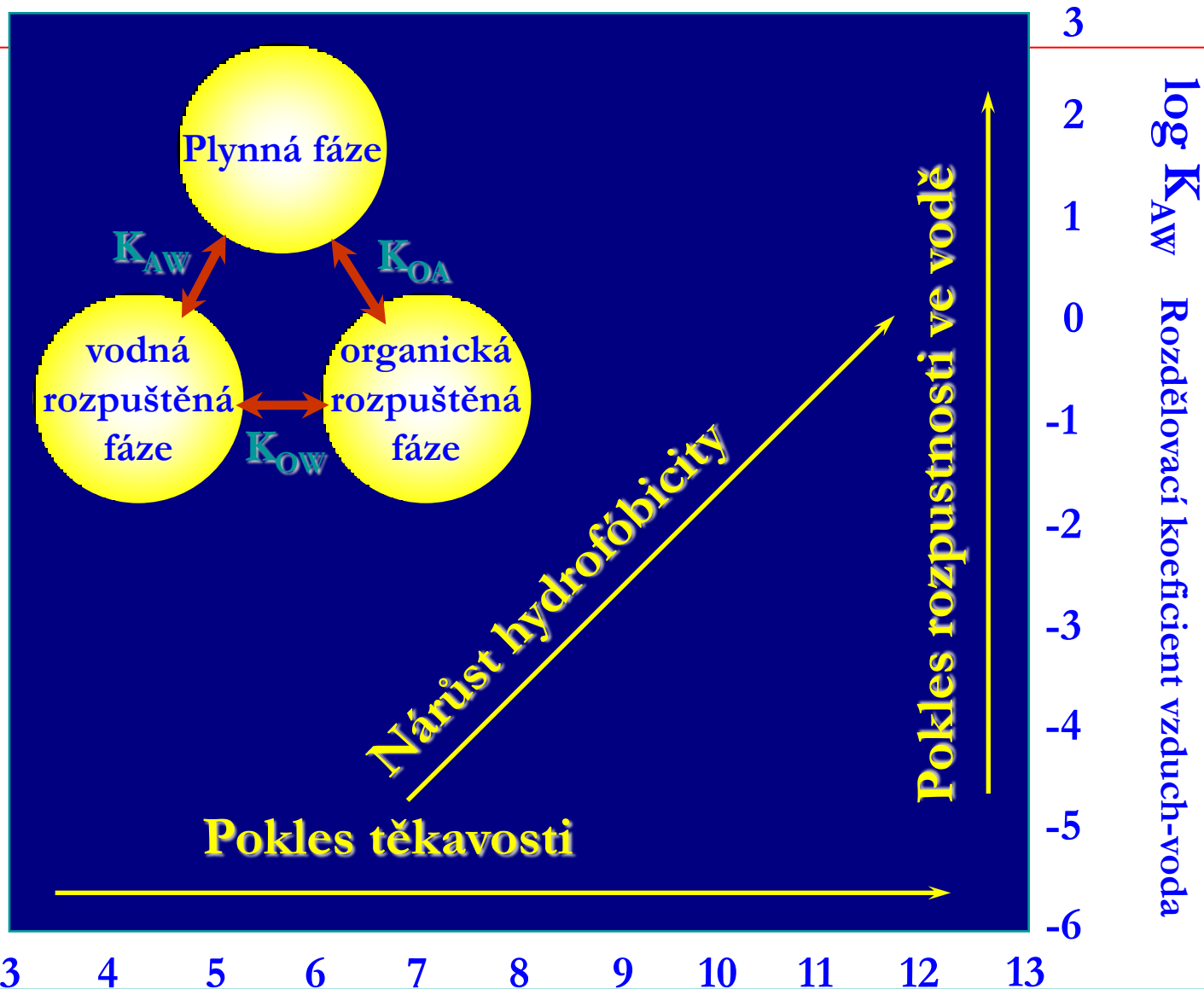
# Transportní mechanismy ve vodě rozpustných PBTs

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



# Klasifikace PBTs dle rozdělovacích vlastností



$\log K_{OA}$

Rozdělovací koeficient oktanol-vzduch

<http://recetox.muni.cz>

# Transportní chování jako funkce rozdělovacích vlastností



no hop



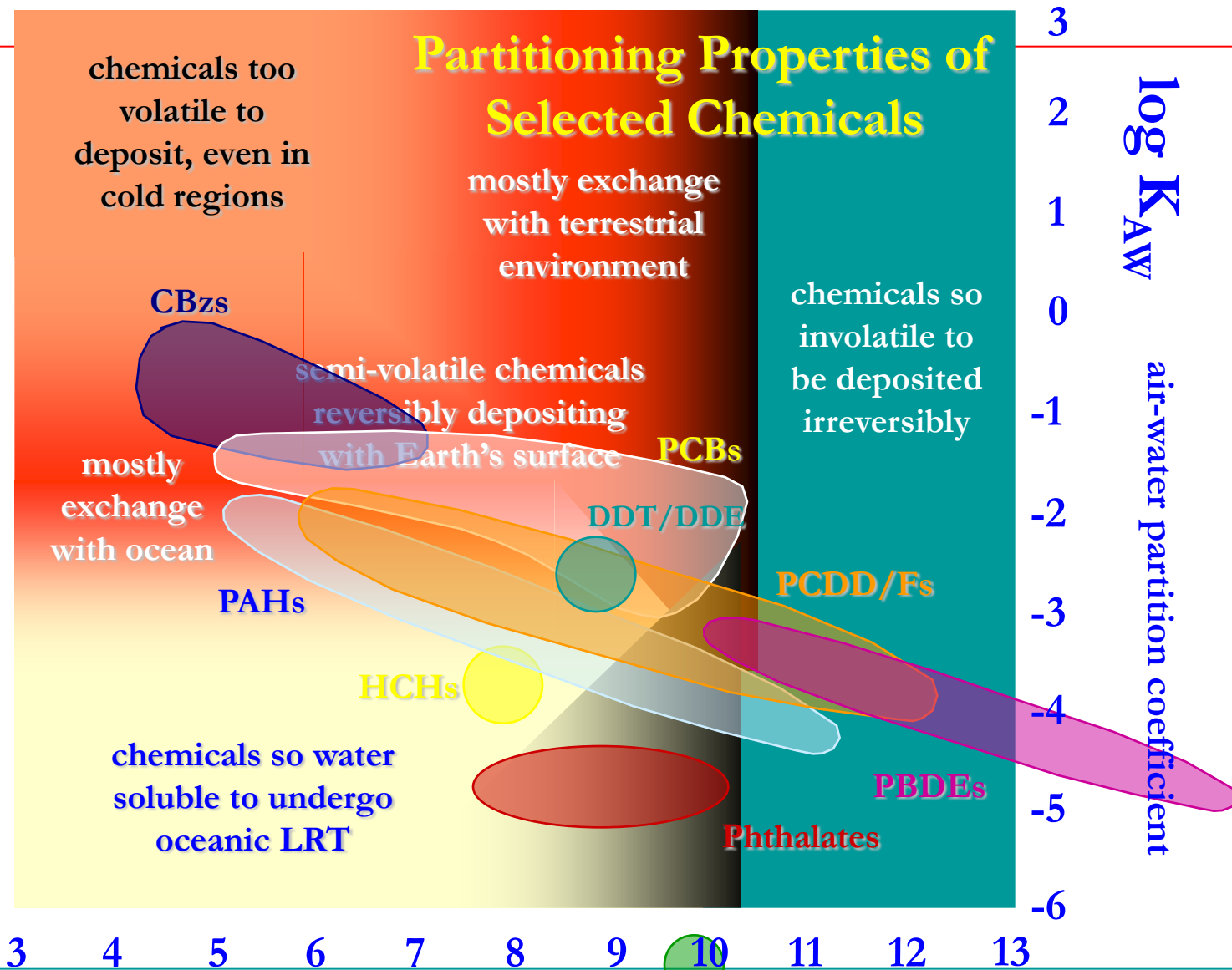
multi-hop



single hop



no hop  
required



$\log K_{OA}$

octanol-air partition coefficient

<http://recetox.muni.cz>

# Transportní chování PBTs v různých regionech

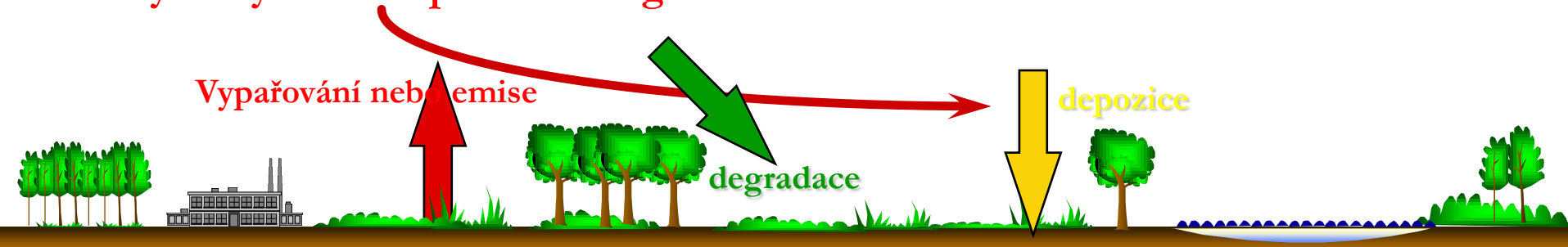
Zatímco relativní význam různých transportních mechanismů se může lišit pro jednotlivé regiony, **základní mechanismy a principy LRT jsou platné globálně.**

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

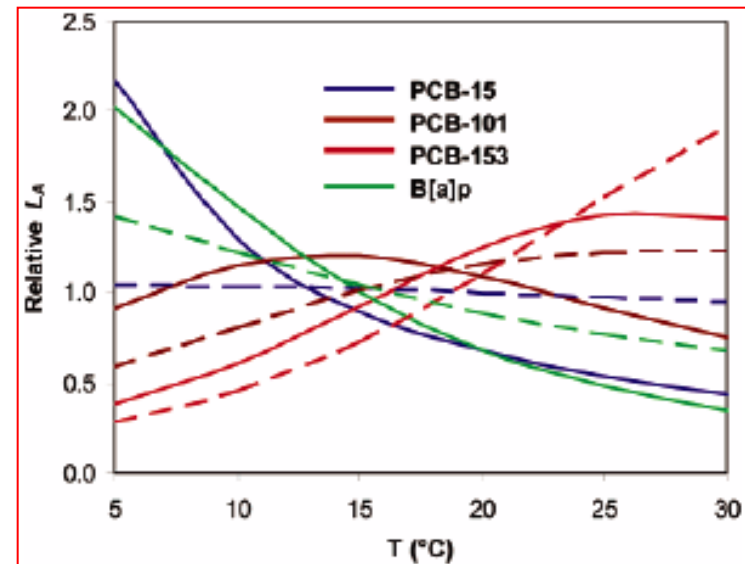
- ↙ **Klimatu (teplota, srážky, rychlost větru, variabilita)**
- ↙ **Vzdušných a oceánických proudění**
- ↙ **V pokrytí povrchu (distribuce země/oceán, pokrytí zemského povrchu, topografie)**
- ↙ **Charakteristik hydrologického cyklu**

# 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

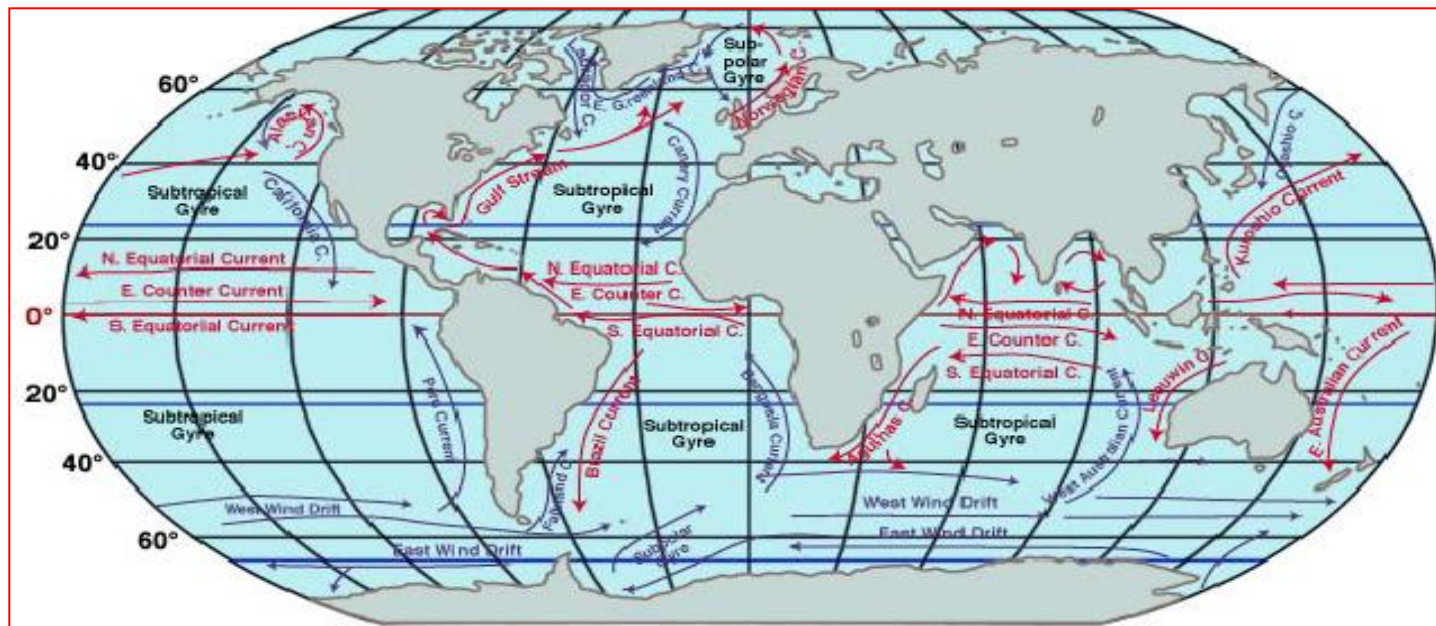
Nízký potenciál pro vypařování (nízká T, pokrytí sněhem/ledem), nízká degradace (tma, zima) a depozice (malé srážky, omezené množství aerosolů, silná stratifikace)



# Region-specific effects on oceanic transport

## Effects of oceanic currents

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

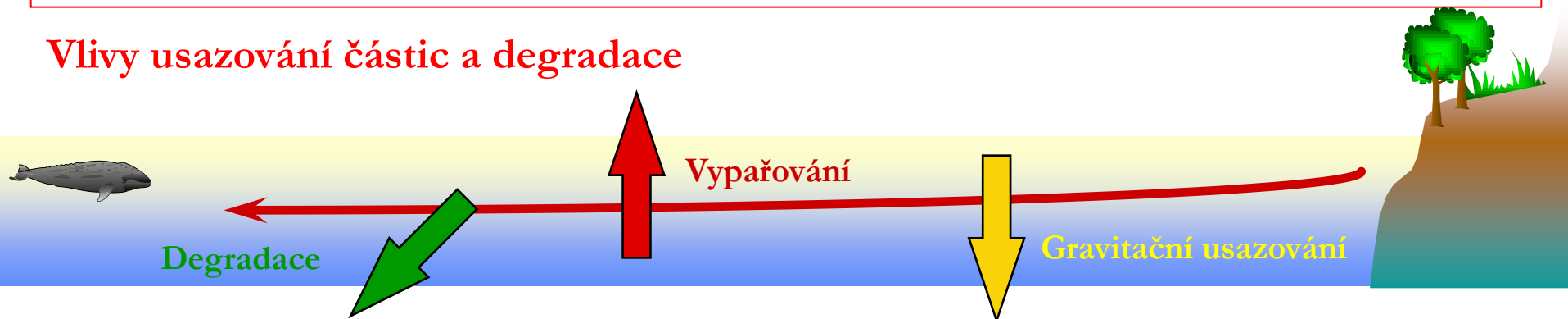


- ↪ Existují velmi omezené experimentální důkazy pro mořský transport PBTs v nižších zeměpisných šířkách
- ↪ Množství důkazů velkoplošného transportu HCHs v severních vodách



# 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**