



Emise chemických látek do životního prostředí. Osud látek v prostředí (transport, akumulace, transformační procesy).



Anja Fedorova

gfedorova@frov.jcu.cz

www.frov.jcu.cz

Emise a osud chemických látek v životním prostředí.

1. Původ chemických látek

2. Emise a zdroje znečišťujících látek

3. Definice typů emisí a jejich zdrojů

4. Emise v souvislosti s hodnocením rizik

5. Osud látek v prostředí: transport

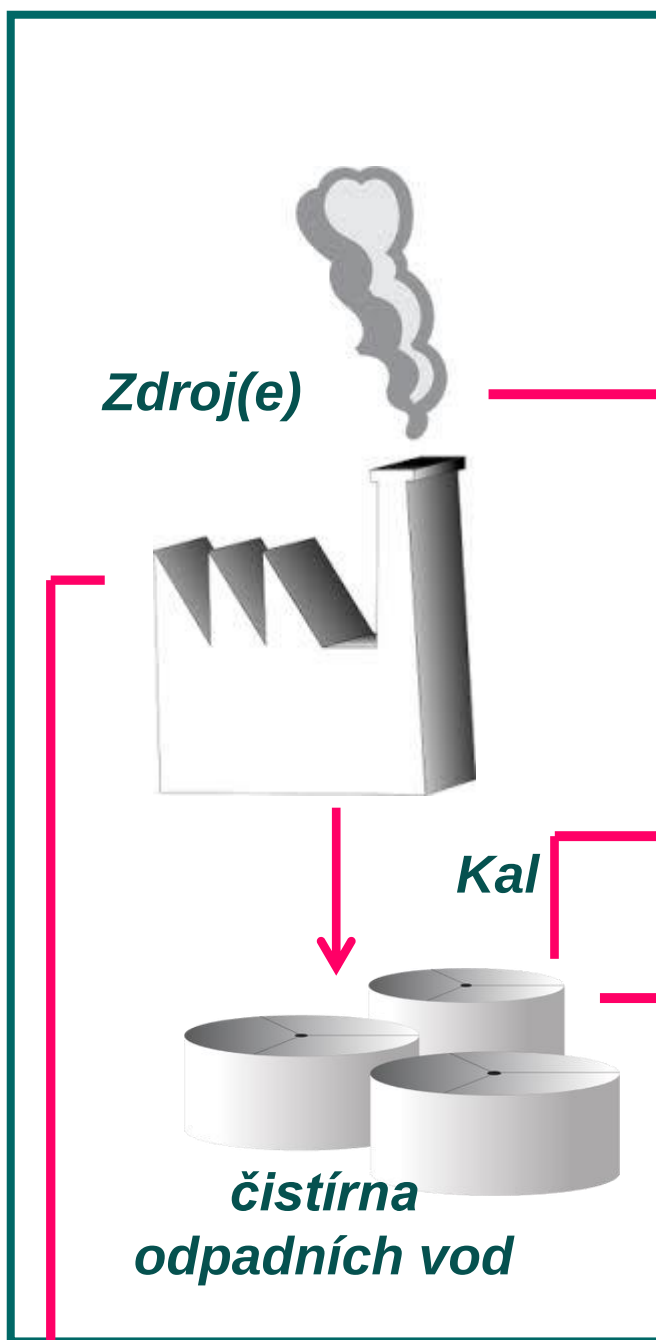
6. Osud látek v prostředí: bioakumulace

7. Abiotické transformační procesy

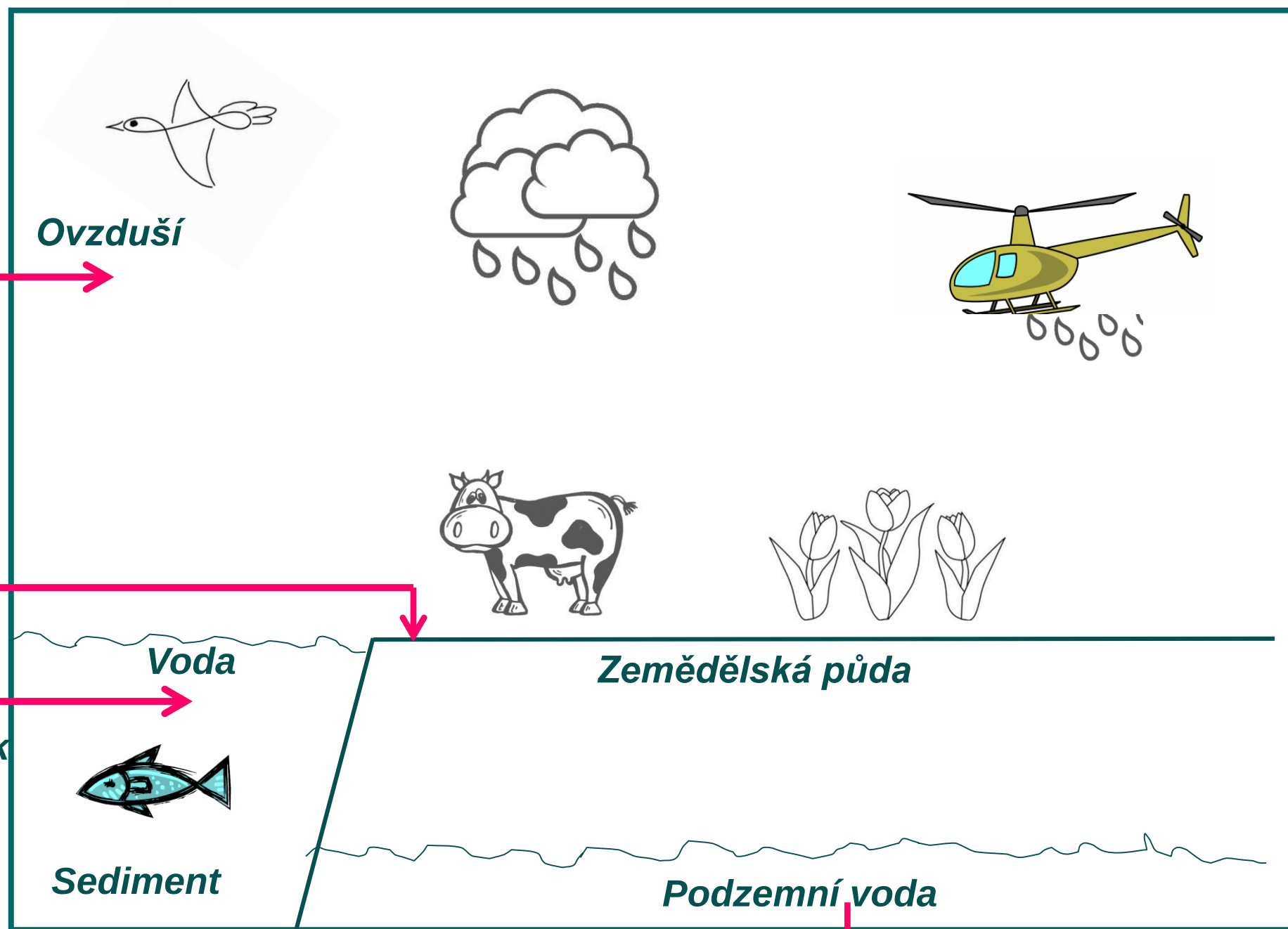
8. Biodegradace

9. Biotransformace

Emise



Distribuce a expozice



Spotřebitelské výrobky

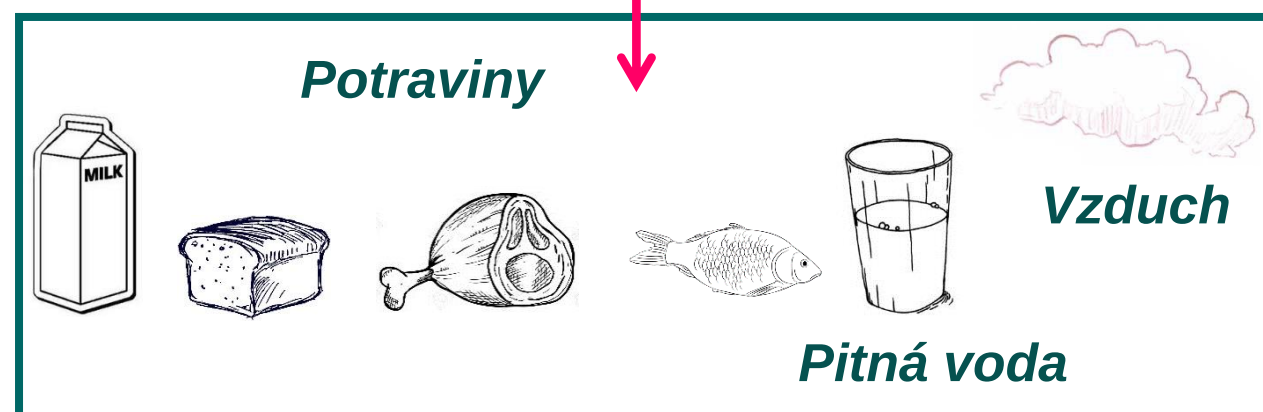


Expozice spotřebitelů

Člověk



Potraviny



Expozice prostřednictvím životního prostředí

Původ chemických látek

✓ *Neživé materiály (kameny ze zemské kůry)*

- Jsou podstatou materiálu – kovy ve skále, soli v mořské vodě, inertní plyny v ovzduší.

✓ *Fosilní paliva (vytvořená z mrtvých organismů)*

- Fosilní paliva jsou určena k ohřevu (zemní plyn, ropa, uhlí, rašelina), generování elektřiny v elektrárnách (zemní plyn, uhlí, ropa a rašelina), pohonu spalovacích motorů a pro výrobu široké škály syntetických organických látek (například plasty, barviva a pesticidy).
- Spalování paliv vede ke vzniku produktů spalování.

✓ *Organismy (biomasa přítomna na Zemi)*

- Mnoho látek pocházejících z rostlin a živočichů (včetně mikroorganismů), se používají přímo člověkem jako potraviny, léky, stavební materiály, barviva, oděvní materiály, atd, nebo chemicky modifikované (např. amoxilliny syntetizované z penicilinu vyrobeného houbami).
- Obvykle látky produkované organismy jsou snadno přetvořeny na jiné látky, a proto při uvolnění do životního prostředí, snadno biologicky rozložitelná.

✓ *Chemická syntéza*

- Umělé látky, z nichž se mnohé nevyskytují v přirozeném prostředí (xenobiotika).
- V chemické syntéze mohou být také vytvořeny vedlejší produkty, které se nepoužívají, a které jsou proto považovány za odpad.

Žádoucí a nežádoucí látky

✓ **Žádoucí látky** – vyráběné člověkem

✓ **Nežádoucí látky** – vedlejší produkty a mnoho látek, které se tvoří neúmyslně v důsledku lidské činnosti

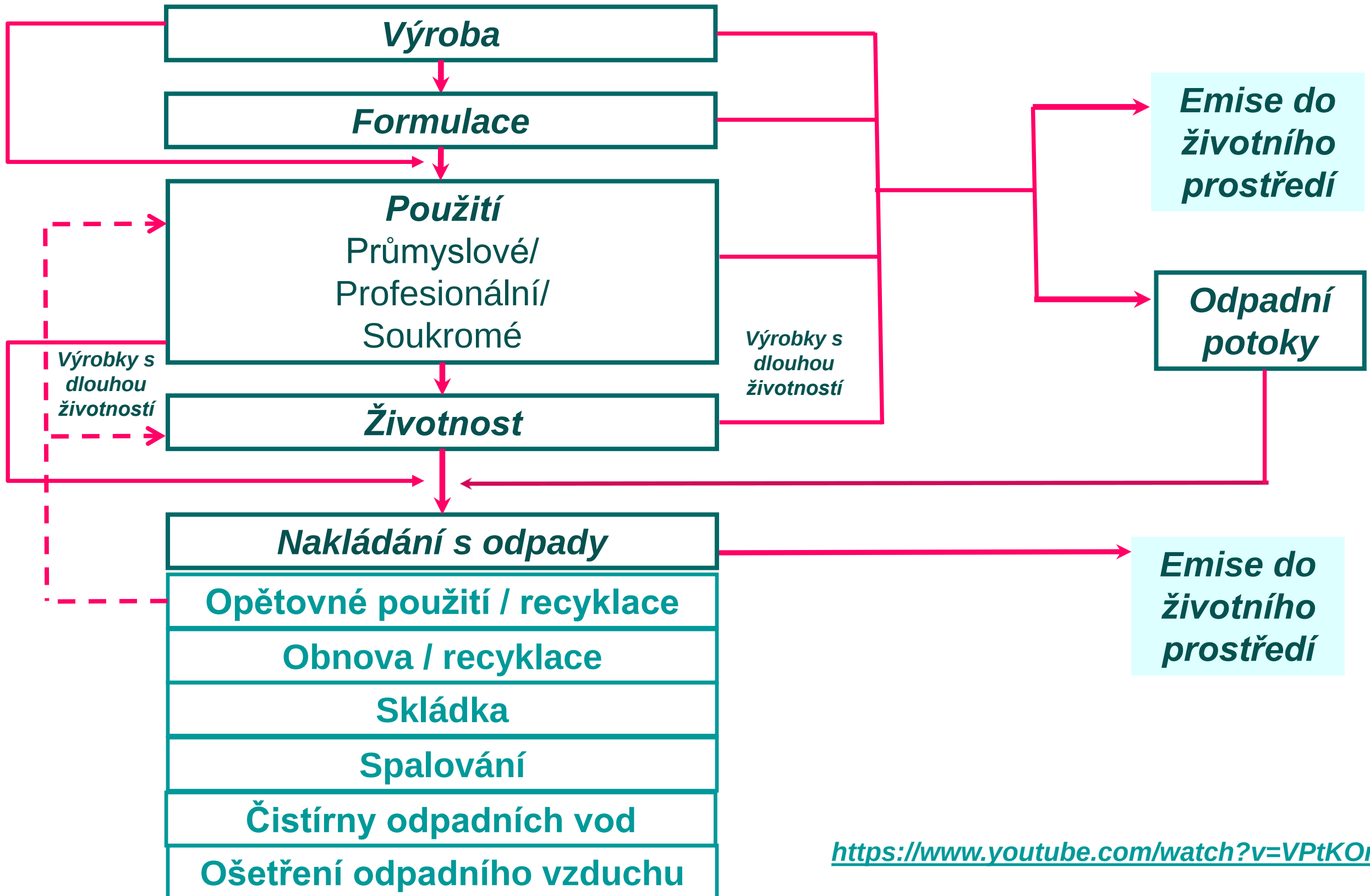
- Dioxinová sloučenina 2,3,7,8-TCDD, například, je nežádoucí látka; přítomna jako vedlejší produkt v chlorfenolu a 2,4,5-trichlorfenoxycetové kyselině (2,4,5-T).
- Dalším příkladem je PCB 153, který je vytvořen v některých pigmentech.
- 2,3,7,8-TCDD a PCB 153 také vznikají nezáměrně při spalování odpadů za určitých podmínek.
- V zásadě, všechny produkty nekompletního spalování (například aldehydy a polycyklické aromatické uhlovodíky) jsou nežádoucí.

✓ **Žádoucí ↔ Nežádoucí**

- užitečná látka pro určitý účel ↔ nežádoucí kvůli účinkům, které má na organismy a / nebo člověka přes životní prostředí
- Použití celé řady látek, proto bylo zakázáno nebo omezeno v mnohých státech.

Emise a zdroje znečišťujících látek

Emise je výsledkem lidské činnosti, které vedou k uvolňování látek z technosféry do životního prostředí



Druhy emisí

Trvají krátkou dobu



Trvají průběžně během mnoha let

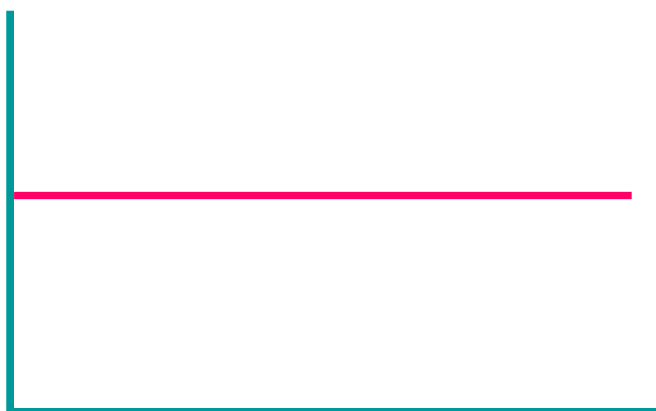
ve stálých úrovních



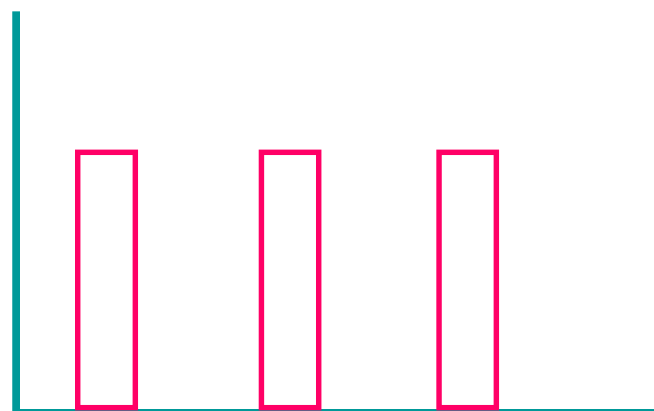
s velkým kolísáním

Je zajímavé vědět:

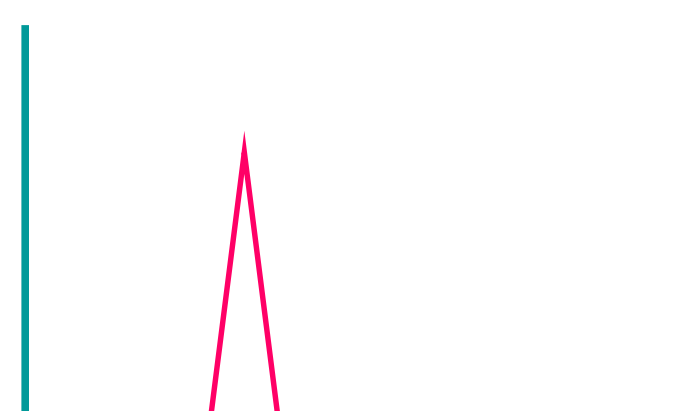
- maximální emise, které vedou k vrcholové koncentrace pro akutní účinky
- celkové emise vedoucí k průměrné koncentrace (koncentrace "pozadí") pro chronické účinky



kontinuální emise



bloková emise



vrcholová emise

Definice typů emisí a jejich zdrojů

Kontinuální emise – emise s téměř konstantním průtokem po delší dobu.

Příklad: emise látky z kontinuálního výrobního procesu, jako je například ropné rafinerie.

Bloková emise – emise při průtoku, který je poměrně konstantní v průběhu určitých časových obdobích s pravidelnými intervaly s nízkou či dokonce nulovou emise pozadí.

Příklad: emise z dopravy; Emise jsou vysoké během špičky a nízké v noci.

Vrcholová emise – emise během níž je relativně velké množství vylučované v krátké době; časové intervaly mezi vrcholy a výšky píků se mohou značně lišit.

Příklad: vypouštění vyhořelé kapaliny (reakční směsi) po izolaci syntetizované látky, nebo vypouštění po selhání procesu.

Bodové zdroje – zdroje, a to buď jednotlivé nebo vícenásobné, které lze kvantifikovat pomocí polohy a množství látky emitované na zdroj a emisní jednotku (např. množství za jednotku času).

Příklad: chemická továrna nebo elektrárna (obvykle fabrika s několika továrny je považována za jeden bodový zdroj).

Difúzní zdroje – velké množství malých bodových zdrojů stejného typu.

Příklad: emise rozpouštědel z lakovaných předmětů (údržba budov, lodě, vozidla, ploty, atd.).

Emise v souvislosti s hodnocením rizik

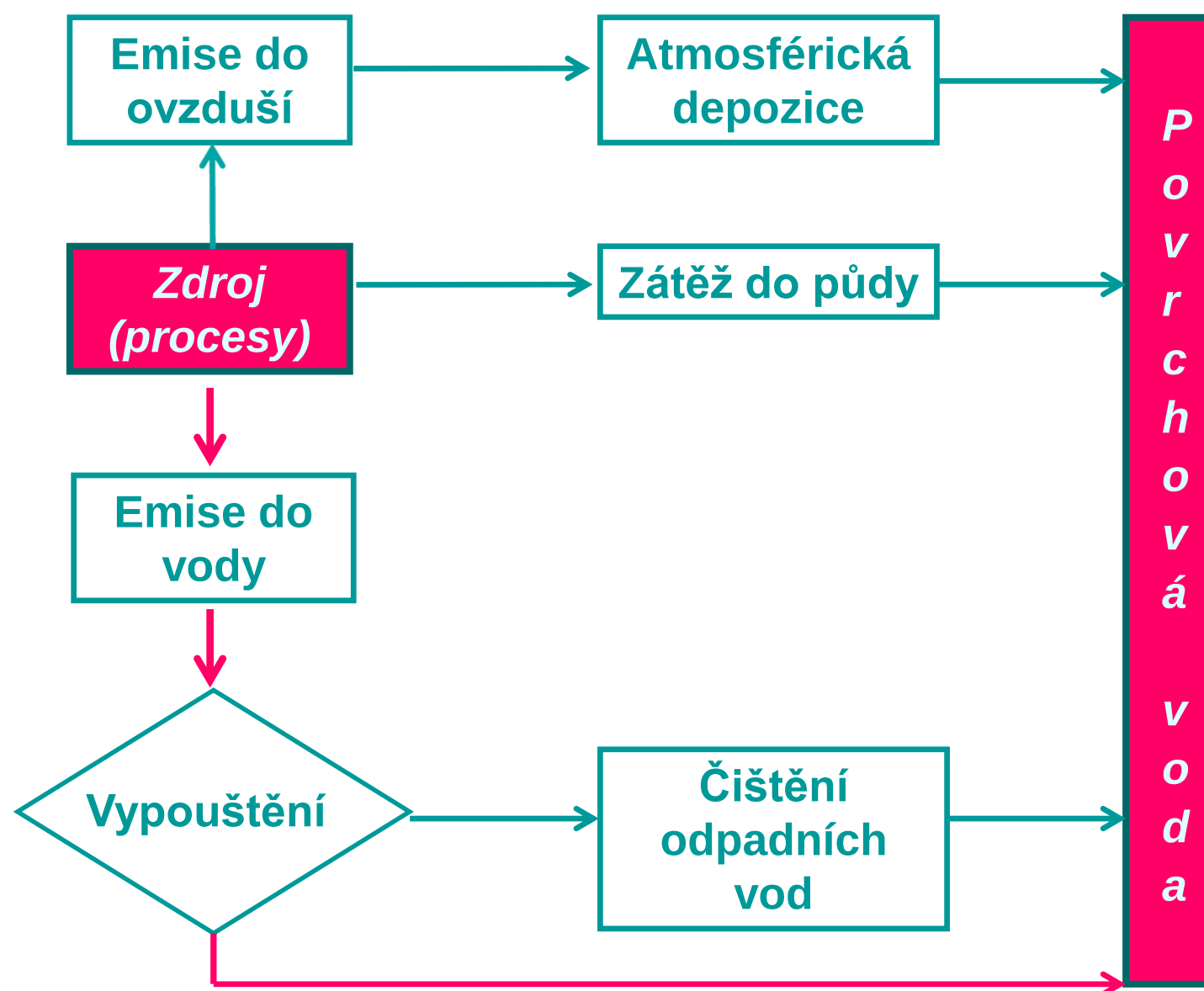
Přímé uvolnění ze zdrojů



Zátěž do určité složky životního prostředí

**Skutečné
riziko**

- nejen přímé emise, ale také transport a distribuční procesy v životním prostředí



Prevence rizik a opatření ke snížení rizika



Rozhodnutí by mělo být pragmatické, založené na integrovaném přístupu k řízení procesu

Jedna z nejlepších alternativ ← Prevence =

Tradiční způsob řešení problému ←

Příklady opatření ke snížení rizik

Opatření toku látek:

- recyklace odpadu
- nahrazení látek ve výrobcích
- kvalita surovin a výrobků

Optimalizace procesů:

- proces interní recyklace
- nahrazení výrobních pomocných látek

Úprava “end-of-pipe”:

- čištění odpadních vod
- zpracování toku plynu
- zničení a likvidace odpadu

Některé možnosti pro snížení nebo prevenci emisí

Látka	Proces (únikový řetězec)	Opatření toku látky	Optimalizace procesu	Opatření “end-of-pipe”
Kadmium	spalování odpadů	nahrazení Cd ve výrobcích		elektrostatická filtrace
	zemědělství	snížení obsahu Cd ve fosfátových produktech		
	pokovování		elektrolýza	precipitace
Chloroform	farmaceutický průmysl	nahrazení rozpouštědla	Zlepšení řízení procesů (uzavřená zařízení)	adsorpce, spalování
Dieldrin	zemědělství	nahrazení méně škodlivými pesticidy		

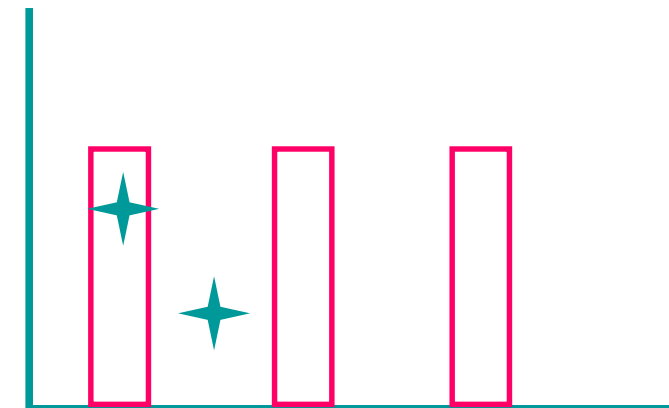
Dostupnost a generování dat

**Nejvhodnější způsob získávání informací –
provedení měření v odpadních vodách a v
tocích vypouštěných plynů**



**Měření – jen jeden vzorek odebraný
v určitém období, zatímco toky a
koncentrace se mění v čase**

- Proto výsledek jednoho měření musí být převeden do více
použitelných dat, založený na znalosti procesu nebo
činnosti po dobu odběru vzorků



***Informace o výrobních a provozních
podmínkách***



Analytické výsledky



***Nahlédnutí do emisí z procesu,
včetně jiných časových intervalů
nezávislých na době vzorkování a
současně také nastínění emisních
trendů pro obdobné procesy na
jiných místech.***

Následující typy výpočtů je možné provádět pro převod výsledků různých měření do informace o emisích:

1. Výpočet hmotnostní bilance

2. Výpočty založené na parametrech procesu a vlastnostech látky

3. Kombinace 1 a 2

Následující typy výpočtů je možné provádět pro převod výsledků různých měření do informace o emisích:

1. *Výpočet hmotnostní bilance*

2. *Výpočty založené na parametrech procesu a vlastnostech látky*

3. *Kombinace 1 a 2*

$$I = E_w + E_a + E_s + W + P + dS + D$$

I = Vstup (množství které bylo vyrobené, zakoupené, atd.)

E_w = Množství vypouštěné s odpadní vodou

E_a = Množství vypouštěné do ovzduší

E_s = Množství uvolněné do půdy

W = Množství v odchozím odpadu

P = Množství v odchozím výrobku

dS = Rozdíl v množství skladovaného na začátku a na konci období

D = Degradované množství (tepelně, chemicky a biologicky)

- Příkladem je stanovení emisí chloroformu do ovzduší z farmaceutického závodu za použití chloroformu jako rozpouštědla

Následující typy výpočtů je možné provádět pro převod výsledků různých měření do informace o emisích:

1. Výpočet hmotnostní bilance

2. Výpočty založené na parametrech procesu a vlastnostech látky

3. Kombinace 1 a 2

Tyto výpočty lze využít pro odhad uvolňování látky do pouze jedné složky životního prostředí

- Například, pro výpočet odpařování rozpouštědla z otevřených nádrží nebo polycyklických uhlovodíků ze dřeva ošetřené kreosotem. Fyzikálně-chemické vlastnosti látky hrají důležitou roli.
- Dalším příkladem je vypouštění barviv do odpadní vody z textilního průmyslu nebo chemikálií z fotografického průmyslu. Jsou určeny především procesními charakteristikami.

Následující typy výpočtů je možné provádět pro převod výsledků různých měření do informace o emisích:

1. Výpočet hmotnostní bilance

2. Výpočty založené na parametrech procesu a vlastnostech látky

3. Kombinace 1 a 2

Čistírny odpadních vod; skládky a spalovny odpadů. Oba procesy jsou na konci řetězce látky

- Vliv vlastností, jako je rozpustnost ve vodě, tlak par a koeficient oktanol-voda, spolu s poměrně dobře definovanými charakteristikami procesu, lze odhadnout pomocí modelů expozice.
- Spalování odpadů představuje velmi specifické problémy při posuzování emisí. Pro těžké kovy může být hmotnostní bilance určena, ale pro organické látky je předpoklád, že se kompletně rozloží. Ve starších a špatně kontrolovaných spalovnách se frakce stabilnější organické látky odpaří a může dojít k významné tvorbě dalších toxických látek, jako jsou dioxiny.

Obecný přístup k odhadu emisí

Emise mohou být vypočteny na základě údajů z monitoringu (měření), nebo hmotnostní bilance jen v omezených případech

U nových látek obvykle nejsou tyto údaje k dispozici vůbec!!!



Je nutno použít zobecněné aproximace- například pro:

1. Emisní faktory pro procesy.
2. Vlastnosti látky a procesní podmínky (kapacita procesů, atd.)
3. Data z praxe (typ procesu a použité prostředky).

Technické metodické pokyny – Technical Guidance Document (**TGD**)

- TGD se zabývá třemi typy kategorií: 4 hlavních kategorií (MC); 16 průmyslových kategorií (IC); a 55 použití nebo kategorií funkcí (UCS).

Table 2.8. Categories used by the EU [17].

Main categories	
I Use in closed system - non-isolated intermediates - isolated intermediates stored on-site - isolated intermediates with controlled transport	II Use resulting in inclusion into or onto a matrix III Non-dispersive use IV Wide dispersive use
Industrial categories	
1 Agricultural industries	9 Mineral oil and fuel industry
2 Chemical industry: basic chemicals	10 Photographic industry
3 Chemical industry: chemicals used in synthesis	11 Polymers industry
4 Electrical/electronic industry	12 Pulp, paper and board industry
5 Personal/domestic	13 Textile processing industry
6 Public domain	14 Paints, lacquers and varnishes industry
7 Leather processing industry	15 Engineering industries; civil and mechanical
8 Metal extraction, refining and processing industry	16 Others
Use categories	
1 Absorbents and adsorbents	31 Impregnation agents
2 Adhesive, binding agents	32 Insulating materials
3 Aerosol propellants	33 Intermediates (monomers; pre-polymers)
4 Anti-condensation agents	34 Laboratory chemicals
5 Anti-freezing agents	35 Lubricants and additives
6 Anti-set-off and anti-adhesive agents	36 Odour agents
7 Anti-static agents	37 Oxidizing agents
8 Bleaching agents	38 Plant protection products; agricultural
9 Cleaning/washing agents and additives (detergents; soaps; dry cleaning solvents; optical brighteners in detergents)	39 Biocides, non-agricultural (disinfectants; preservative products; pest control products; specialist biocides)
10 Colouring agents (dyestuffs; pigments; colour forming agents; fluorescent brighteners)	40 pH-regulating agents
11 Complexing agents	41 Pharmaceuticals (veterinary medicines)
12 Conductive agents (electrolytes; electrode materials)	42 Photochemicals (desensitisers; developers; fixing agents; photosensitive agents; sensitisers; anti-fogging agents; light stabilisers; intensifiers)
13 Construction materials and additives	43 Process regulators (accelerators; activators; catalysts; inhibitors; siccatives; anti-siccatives; cross-linking agents; initiators; photoinitiators; etc.)
14 Corrosion inhibitors	44 Reducing agents
15 Cosmetics	45 Reprographic agents (toners for photocopying machines; toner additives)
16 Dust binding agents	46 Semiconductors (photovoltaic agents)
17 Electroplating agents	47 Softeners (coalescing agents; bates in leather technology devulcanising agents; emollients; swelling agents; water softeners; plasticisers)
18 Explosives (blasting agents; detonators; incendiaries)	48 Solvents
19 Fertilisers	49 Stabilisers
20 Fillers	50 Surface-active agents
21 Fixing agents	51 Tanning agents
22 Flame retardants and fire preventing agents	52 Viscosity adjustors (pour-point depressants; thickeners; thixotropic agents; turbulence suppressors; viscosity index improvers)
23 Flotation agents	53 Vulcanising agents
24 Flux agents for casting	54 Welding and soldering agents
25 Foaming agents (chemical/physical blowing agents; frothers)	55 Others
26 Food/feedstuff additives	
27 Fuels (gasoline; kerosine ; gas oil; fuel oil; petroleum gas; non-mineral oil)	
28 Fuel additives (anti-fouling agents; anti-knock agents; deposit modifiers; fuel oxidizers)	
29 Heat transferring agents (cooling agents; heating agents)	
30 Hydraulic fluids and additives	

*scénáře emisí založené na
výrobě / objemu trhu*

*scénáře emisí založené na
spotřebě a použití*

Vývoj scénářů expozice v rámci REACH

REACH změnil přístup k odhadu emisí a konkrétněji tvorbu scénářů expozice (ES).

- scénáře expozice podle nařízení REACH poskytují integrovaný přístup k řízení rizik a tvoří nedílnou součást posouzení chemické bezpečnosti (CSA) a zprávy o chemické bezpečnosti (CSR).
 - **Scénář expozice** – sbírka podmínek, včetně provozních podmínek a opatření pro řízení rizik, které popisují, jak se látka vyrábí nebo používá během svého životního cyklu a jak výrobce nebo dovozce kontroluje nebo doporučuje následnému uživateli kontrolovat expozici člověka a životního prostředí. Tyto scénáře expozice mohou zahrnovat jeden konkrétní proces nebo použití, více procesů, nebo použití podle potřeby.
- Význam scénářů expozice a jak jsou aplikovány v rámci REACH lze vysvětlit pěti otázkami: kdy, kdo, proč, co a jak?

Vývoj scénářů expozice v rámci REACH: Kdy?

- **Kompletace ES a odhadu expozice, je požadováno pro ty, kteří se mají registrovat podle nařízení REACH a kteří vyrábějí nebo dovážejí klasifikované chemické látky v množství 10 tun nebo více za rok.**
- **“Klasifikované” znamená, že látka splňuje kritéria pro klasifikaci jako nebezpečná podle směrnice 67/548 / EEC nebo je posouzena jako perzistentní, bioakumulativní a toxická chemická látka.**

Vývoj scénářů expozice v rámci REACH: Kdo?

- Vývoj scénáře expozice provádí výrobce / dovozce a / nebo uživatelé těchto látek, a nikoli regulační orgány

“reversal of the burden of proof”

- Výrobce nebo dovozce chemické látky musí vyvinout ES potřebné pro řízení rizik v průběhu celého životního cyklu (jako součást CSR, který je součástí registrační dokumentace).

Vývoj scénářů expozice v rámci REACH: Proč?

- **Hodnocení je provedeno, aby se prokázalo, že látku lze bezpečně používat a popsat, jak toho lze dosáhnout.**

Vývoj scénářů expozice v rámci REACH: Co?

- **Důkazy musí být poskytnuty ze strany výrobců a / nebo dovozců. Ukazují, jak mohou být rizika v průběhu životního cyklu chemické látky adekvátně kontrolována.**

- **Scénáře expozice podle nařízení REACH mají dvě role.**
 - **Jedním úkolem je poskytnout základ pro odhad expozice (při přípravě CSA).**
 - **Jejich další role – komunikační nástroj pro uživatele, který ukazuje, jak používat chemické látky takovým způsobem, aby byla zajištěna kontrola rizik.**

Vývoj scénářů expozice v rámci REACH: Jak?

Krok 1: Identifikace použití a postupů použití

- scénáře expozice by měly být vyvinuty pro výrobní procesy, pro určená použití a pro fáze životního cyklu, plynoucí z určených použití látky samotné nebo v přípravku.

Krok 2: Popis procesu výroby nebo použití

- tvoří základ pro vypracování "předběžného" nebo provizorního ES
- tento popis by měl být zaměřen na typické provozní podmínky a opatření k řízení rizik již realizovaných na základě předpokladu, že jsou dostatečné pro zajištění adekvátní kontroly rizik

Krok 3: Vypracování "předběžného" ES

- Předběžný ES lze použít k prozkoumání, zda jsou dostupné údaje dostatečné k dospění k závěru o odpovídající kontrole rizik, nebo zda jsou nutné další detaily.

Krok 4: Odhad expozice a charakterizace rizik

- Výsledné úrovně expozice jsou porovnány s dostupnými úrovněmi účinku pro určení, zda jsou rizika dostatečně kontrolována

Krok 5: Definování "závěrečného" ES

- Když byla prokázána adekvátní kontrola rizik, provozní podmínky a požadované opatření k řízení rizik, jsou tyto údaje shrnuty v "závěrečném" ES pro proces výroby nebo použití látky

Krok 6: Vypracování přílohy bezpečnostních listu

- "Závěrečné" ES nebo shrnutí příslušných výpisů "závěrečného" ES budou dodávány následným uživatelům jako příloha bezpečnostního listu

Osud látek v prostředí: transport, akumulační a transformační procesy

Po vstupu do životního prostředí jsou chemické látky transportovány, distribuovány v různých složkách životního prostředí a mohou být transformovány do jiných chemických látek

Osud chemické sloučeniny zahrnují následující procesy:

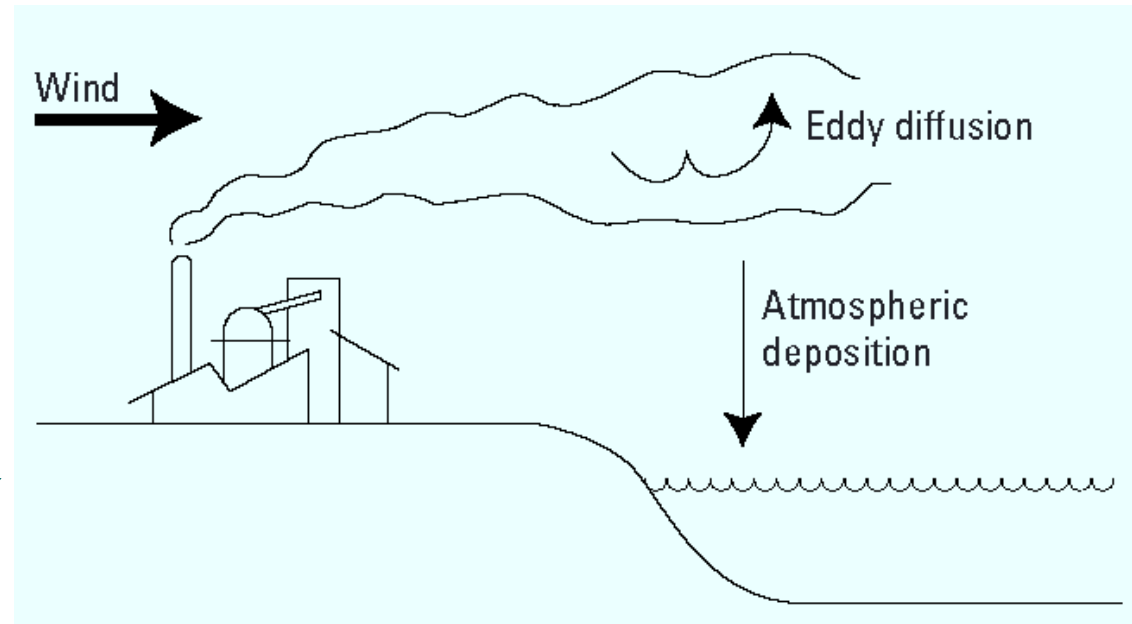
- **Transport.** Tyto informace mají zásadní význam pro posouzení rizik - umožňují zjistit, kde v prostředí budou organismy pravděpodobně exponovány dané látky, nebo kde v prostředí látka může způsobit nějakou škodu.
- **Bioakumulace.** Popisuje, jak koncentrace v biotě jsou někdy vyšší než v okolním prostředí nebo v potravě.
- **Abiotická transformace.** Popisuje, jak chemické látky mohou být chemicky změněny abiotickými procesy v životním prostředí, a tím ovlivňují osud a snížení koncentrace látky v prostředí.
- **Biodegradace.** Popisuje, jak mikroorganismy ve vodním prostředí přemění látku a tím ovlivňují osud a snížení koncentrace látky v životním prostředí.
- **Biotransformace.** Popisuje, jak organismy po příjmu látky mohou transformovat a snížit koncentraci látky v organismu.

Osud látek v prostředí: transport

Intramediální

Transport od zdroje v rámci jedné složky životního prostředí

- Je důležitý ve vztahu k mobilním složkám životního prostředí: ovzduší, vody a podzemní vody



Intermediální

Transport z jedné složky životního prostředí do jiné

- Probíhá mezi všemi složkami, ale je nejdůležitější pro transport chemických látek do stacionárních složek: sedimentu a půdy

- **Advekce** (přenos)- transport chemické látky v důsledku toku média, ve kterém se vyskytuje.

- **Disperze** (molekulární difúze, eddy (vířivá) difúze) je chemický posun ve směru koncentračního gradientu do bodu jeho vyrovnání (dosažení equilibria).

Doba zdržení chemické látky v médiu, je důležitým faktorem, protože kromě transportu další procesy odstranění probíhají současně.

- Příklad: chemická látka je emitována do ovzduší a její degradace ve vzduchu je rychlá, efektivní doba zdržení chemické látky ve vzduchu je krátká. V důsledku toho existuje jen málo času na advekční a disperzní procesy.

Rovnovážné distribuce mezi fázemi

Hnací silou intermediálního transportu je tendence chemických látek najít rovnováhu mezi různými fázemi

- V systémech, které se skládají z více než jedné fáze, mají chemické látky tendenci k migraci z jedné fáze do jiné, pokud koncentrace látky mezi fázemi nejsou v rovnováze.

- **Min G** (Gibbsova volná energie)
- $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n$ (μ - chemický potenciál)

$$C_1/C_2 = \text{constant} = K_{12}$$

C_1 = Koncentrace ve fázi 1

C_2 = Koncentrace ve fázi 2

K_{12} = rozdělovací koeficient

**Pokud koncentrace
jsou nízké**

- U dvou nemísitelných kapalin - Nernstova distribuce.
- Systémy vzduch-voda – zákon Henryho
- Systémy pevná látka-voda – rovnovážná konstanta = rozdělovací koeficient K_p pro vodní systémy, nebo distribuční konstanta K_d u pozemních systémů.

Intramediální transport ve vzduchu

Transport, transformace a odstraňování se vyskytují především v tenké vrstvě atmosféry, přibližně 2 až 3 km

- **Advekční** transport je způsoben horizontálním větrem, který je řízen gradientem atmosférického tlaku.
- V blízkosti povrchu Země se vítr mění a to jak v rychlosti, tak i ve směru. Tyto výkyvy jsou označovány jako mechanická **turbulence**, která značně ovlivňuje rychlost ředění znečišťující látky v ovzduší. Dalším typem turbulence je turbulence způsobena pohybem vzduchu zahřátého na zemském povrchu slunečním zářením směrem nahoru. Turbulence je velmi účinný proces míchání a je obecně mnohem důležitější než molekulární difúze.
- Stupnice času a prostoru v atmosférickém přenosu jsou těsně spojeny.

Horizontální transport		Čas	Vertikální transport	
Místní	0-10 km	sekundy		
	0-30 km	hodiny	mezní vrstva	0-3 km
Mesoscale	< 1000 km	dny		
Kontinentální	< 3000 km	dny	troposféra	< 12 km
Hemisféra		Měsíce		
Globální		Léta	stratosféra	< 50 km

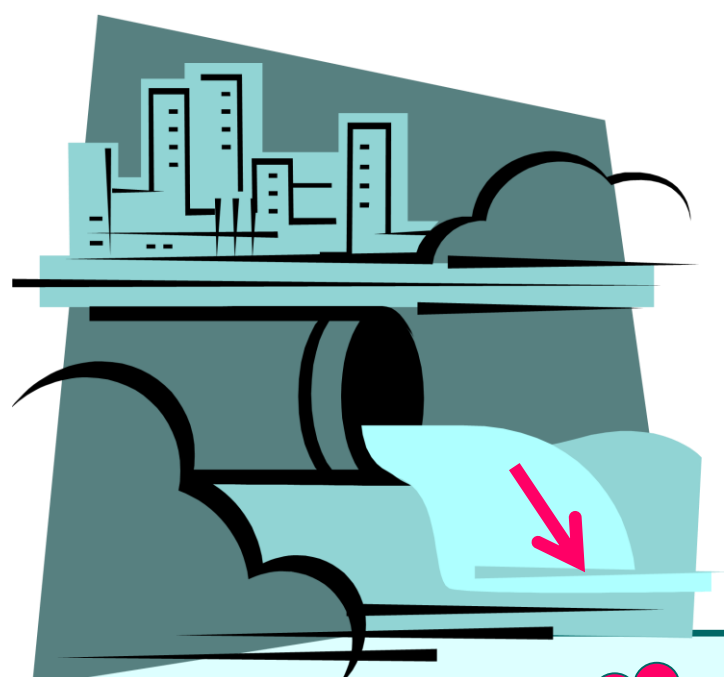
Intramediální transport ve vodě

Různé druhy vodních modelů:

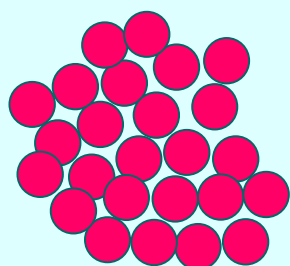
- složitost vzhledem k modelování ředění
- složitost s ohledem na modelování osudu chemické látky po vypuštění
- obecné modely vs specifické pro dané lokality
- rovnovážné vs (kvazi)dynamické výpočty

Při rozhodování o tom, zda by vypouštění mohlo způsobit nepříznivé účinky v životním prostředí nebo ne, je důležité znát rozsah a stupeň míchání

- Je zřejmé, že vypouštění odpadních vod do povrchových vod nebude mít za následek okamžité míchání
- Turbulence vodního recipientu způsobí rozptýlení chemických látek ve vypouštěné vodě ve všech směrech, dokud se nedosáhne homogenní koncentrace

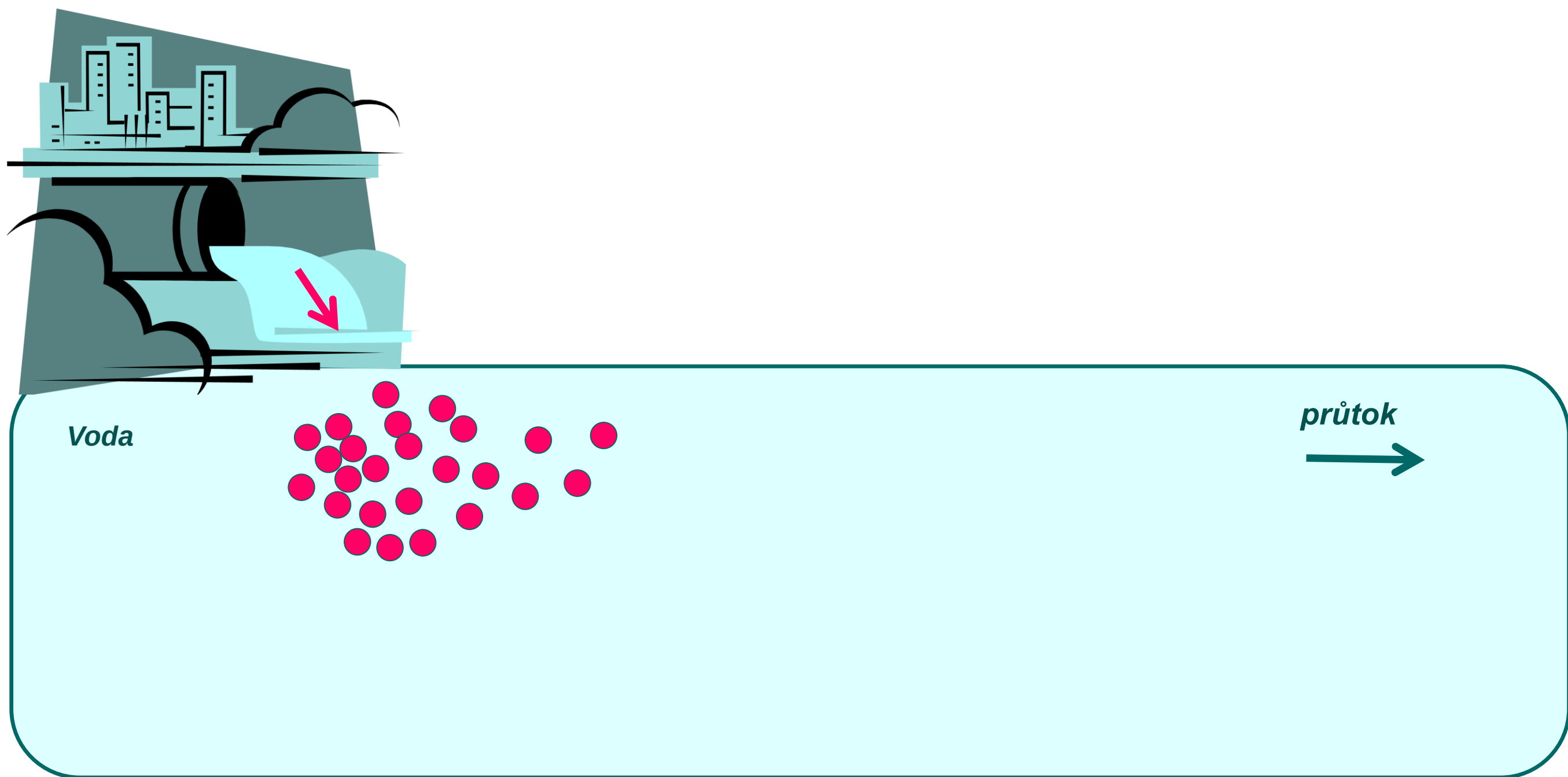


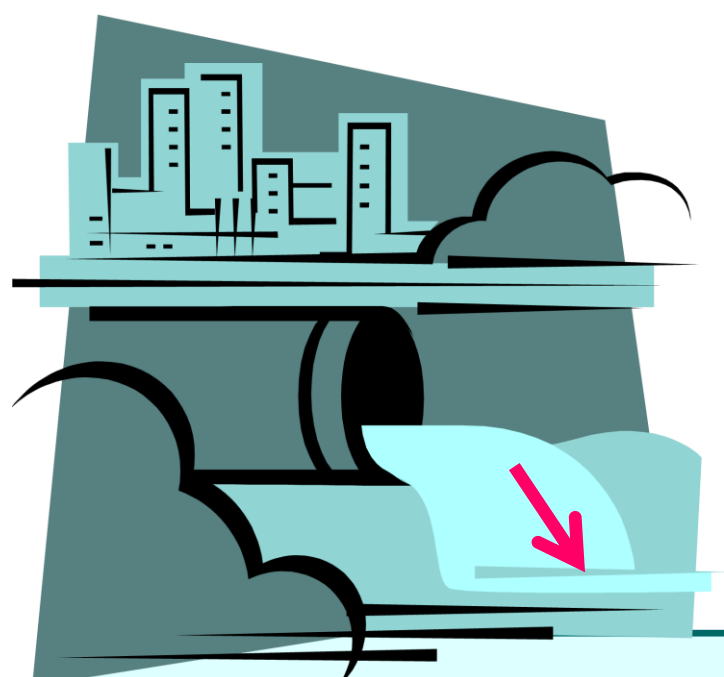
Voda



průtok







Voda

Organická hmota

Suspendované částice

průtok

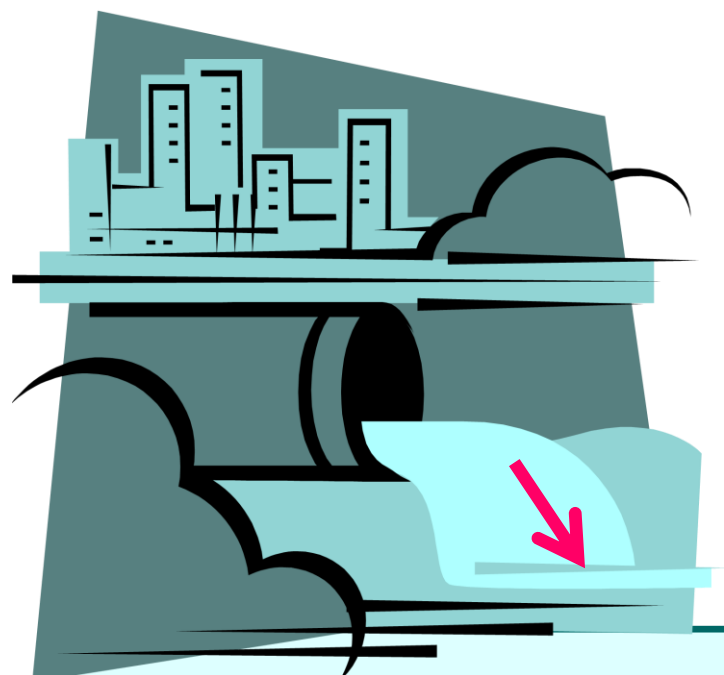


Biota

Vodní rostliny



Sediment



Voda

Organická hmota

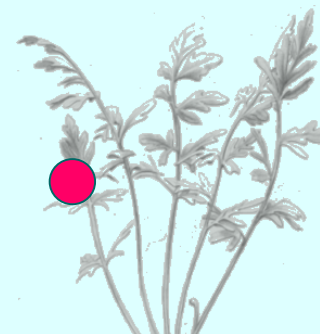
Suspendované částice

průtok

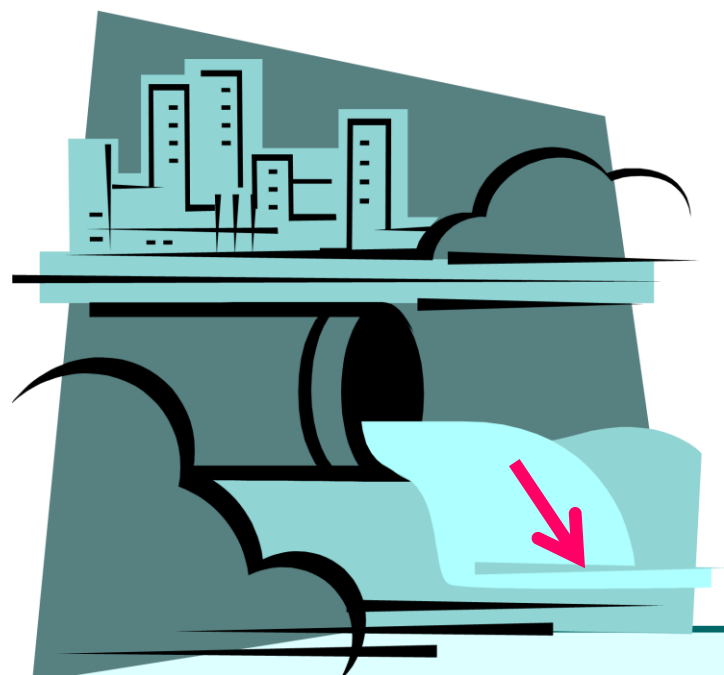


Biota

Vodní rostliny



Sediment



Voda

Organická hmota

Suspendované částice

průtok

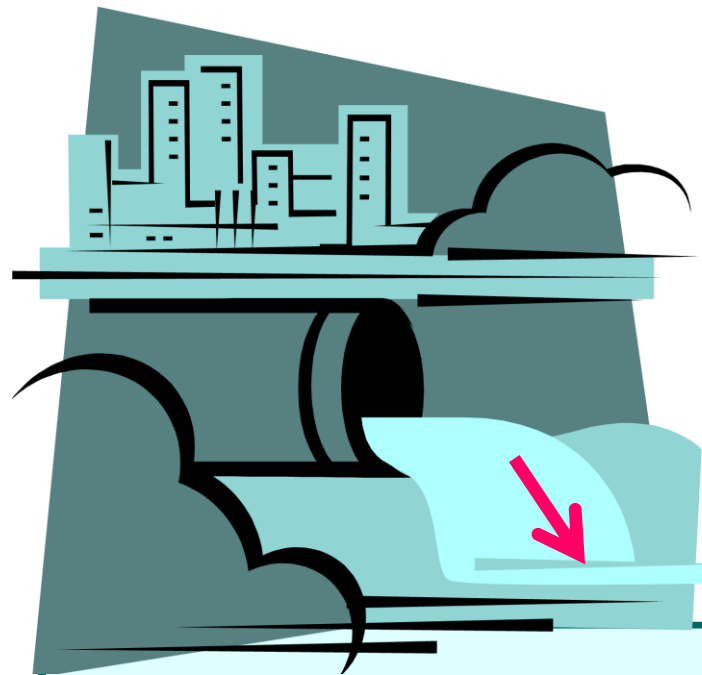


Biota

Vodní rostliny

Sediment

Ovzduší



Voda

Suspendované částice

průtok

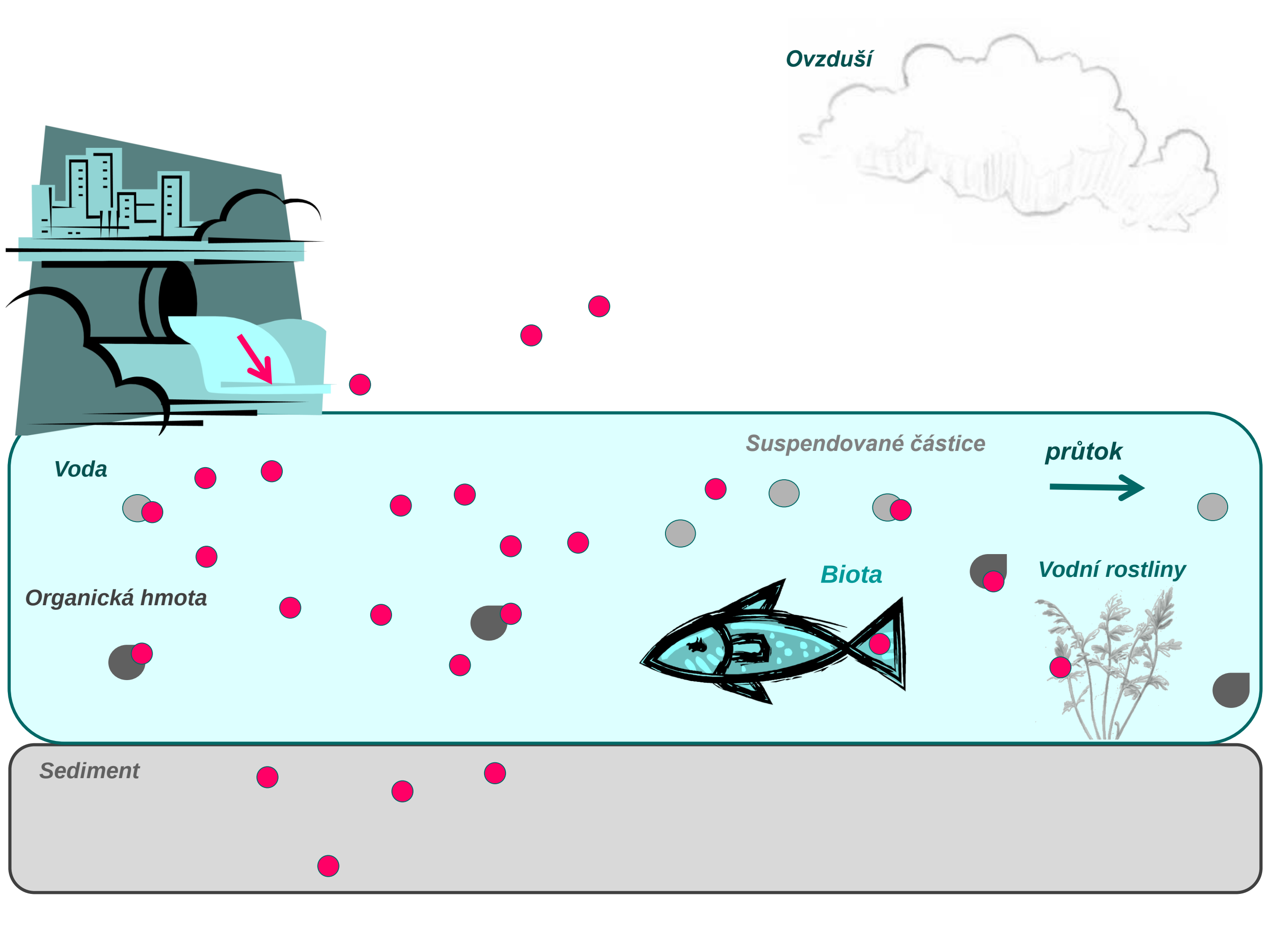


Organická hmota

Biota

Vodní rostliny

Sediment



Intermediální transport

Odtok z půdy:

$$RUN-OFF = \left[\frac{RAIN \cdot FR_{run}}{FR_w + FR_s \cdot K_p \cdot RHO_s} + EROSION_{soil\ i} \right] \cdot AREA_{soil} \cdot C_{soil}$$

where

$RUN-OFF$	=	mass flow of chemical due to run-off from soil to water (mol/s)
$RAIN$	=	rate of wet precipitation (m/s)
FR_{run}	=	fraction of rainwater that infiltrates into soil i
FR_w	=	volume fraction of the water phase of soil
FR_s	=	volume fraction of the solid phase of soil
K_p	=	soil-water partition coefficient (L/kg)
RHO_s	=	density of the solid phase of soil (kg/L)
$EROSION_{soil\ i}$	=	rate at which soil is washed from soil i into surface water (m/s)
$AREA_{soil}$	=	soil area (m ²)
C_{soil}	=	concentration in soil (mol/m ³).

Intermediální transport

Výměna sediment-voda:

$$SED = SETT_{vel} \cdot AREA \cdot SUSP \cdot C_{susp} = SETT_{vel} \cdot AREA \cdot SUSP \cdot K_p \cdot C_{water}$$

$$NETSED = AREA \cdot (SETT_{vel} \cdot SUSP \cdot K_p \cdot C_{water} \cdot RESUSP_{rate} \cdot C_{sed})$$

$$ADSORB_{sed} = \frac{kws_{water} \cdot kws_{sed}}{kws_{water} + kws_{sed}} \cdot AREA_{sed} \cdot C_{water}$$

$$DESORB_{sed} = \left[\frac{kws_{water} \cdot kws_{sed}}{kws_{water} + kws_{sed}} / K_{sed-water} \right] \cdot AREA_{sed} \cdot C_{sed}$$

where

SED = removal of the chemical from water by sedimentation (mol/s)

$SETT_{vel}$ = gross settling velocity of suspended particles (m/s)

$AREA$ = area of the sediment-water interface (m²)

$SUSP$ = concentration of suspended particles in the water column (kg/m³)

C_{susp} = concentration in suspended particles (mol/kg)

K_p = suspended matter-water partition coefficient (m³/kg)

C_{water} = concentration in water (mol/m³).

$RESUSP_{rate}$ = resuspension rate (m/s)

C_{sed} = concentration in sediment matter (mol/m³).

$ADSORB_{sed}$ = removal of the chemical from water by direct adsorption onto the sediment (mol/s)

kws_{water} = partial mass-transfer coefficient on the water side of the sediment-water interface (m/s)

kws_{sed} = partial mass-transfer coefficient on the pore water side of the sediment-water interface (m/s)

$AREA_{sed}$ = total area of the system (air-water and air-soil interfaces in m²)

C_{water} = concentration in water (mol/m³).

$DESORB_{sed}$ = removal of the chemical from sediment by direct desorption to water (mol/s)

$K_{sed-water}$ = dimensionless sediment-water partition coefficient

C_{sed} = concentration in sediment (mol/m³).

Intermediální transport

Odpařování a absorpce plynu :

$$\begin{aligned}VOLAT \text{ or } ABSORB &= AREA_{\text{water}} \cdot K_{\text{water}} \cdot (C_{\text{water}} - C_{\text{air}} / K_{\text{air-water}}) \\ &= AREA_{\text{water}} \cdot K_{\text{air}} \cdot (C_{\text{air}} - C_{\text{water}} \cdot K_{\text{air-water}})\end{aligned}$$

$$VOLAT = K_{\text{water}} \cdot AREA_{\text{water}} \cdot C_{\text{water}} = \frac{kaw_{\text{air}} \cdot kaw_{\text{water}}}{kaw_{\text{air}} + kaw_{\text{water}} / K_{\text{air-water}}} \cdot AREA_{\text{water}} \cdot C_{\text{water}}$$

$$k_{\text{volat}} = K_{\text{water}} \cdot AREA_{\text{water}} / VOLUME_{\text{water}} = K_{\text{water}} / DEPTH_{\text{water}}$$

where

- $VOLAT$ = rate of removal from water by volatilization (mol/s)
- $ABSORB$ = rate of absorption to water from air (mol/s)
- $AREA_{\text{water}}$ = area of the air-water interface (m²)
- K_{water} = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
- K_{air} = air-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
- $K_{\text{air-water}}$ = dimensionless air-water distribution constant (m³/m³)
- C_{water} = concentration in water (mol/m³)
- C_{air} = concentration in air (mol/m³).

where

- k_{volat} = pseudo first-order rate constant for volatilization from water (1/s)
- K_{water} = water-based overall mass-transfer coefficient (m/s)
- $AREA_{\text{water}}$ = area of the air-water interface (m²)
- $VOLUME_{\text{water}}$ = volume of the water compartment (m³)
- $DEPTH_{\text{water}}$ = depth of the water column (m).

Osud látek v prostředí: bioakumulace

Bioakumulace vytváří vyšší koncentrací chemických látek v organismu, než v jeho bezprostředním okolí, včetně potravin.

- Zejména pro vodní organizmy, **biokoncentrace** popisuje proces, který vede k vyšším koncentracím cizorodých látek v organismu, než ve vodě.
- **Biomagnifikace** popisuje proces, ke kterému dochází, když je potrava hlavním zdrojem bioakumulace.
- Koncentrace v organismu může dosahovat nižší úrovně, než jaká by odpovídala koncentraci v potravě (těle kořisti). Důvodem je snadná biologická transformace látky, která v konečném důsledku vede k **trofickému ředění**.
- **Příjem** chemických látek biotou se provádí pomocí různých **cest**, ze vzduchu, vody, půdy a sedimentu, a každý proces závisí na environmentálních a fyziologických faktorech.
- Různé modely se používají k popisu a odhadu bioakumulace, biokoncentrace a biomagnifikace. Každý typ bioakumulace se měří odlišně a závisí na typu organismu a chemické látky.

Bioakumulační procesy ve vodě

Biokoncentrační faktor

$$BCF = C_o / C_w$$

C_o = Koncentrace v organismu

C_w = koncentrace v okolní vodě při rovnovážném stavu

Bioakumulační faktor

$$BAF = C_o / C_w$$

C_o = Koncentrace v organismu

C_w = koncentrace v okolní vodě při rovnovážném stavu, kde příjem může nastat prostřednictvím všech cest expozice

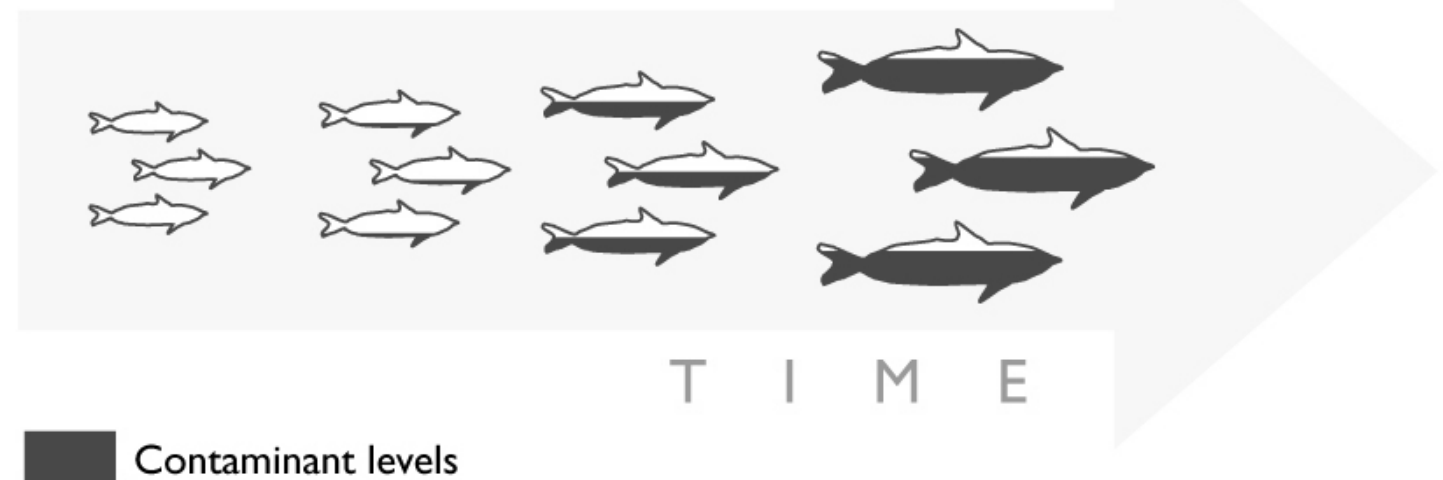
Biomagnifikační faktor

$$BMF = C_o / C_{food}$$

C_o = Koncentrace v organismu

C_{food} = koncentrace v jeho potravě při rovnovážném stavu

Bioaccumulation



Biomagnification

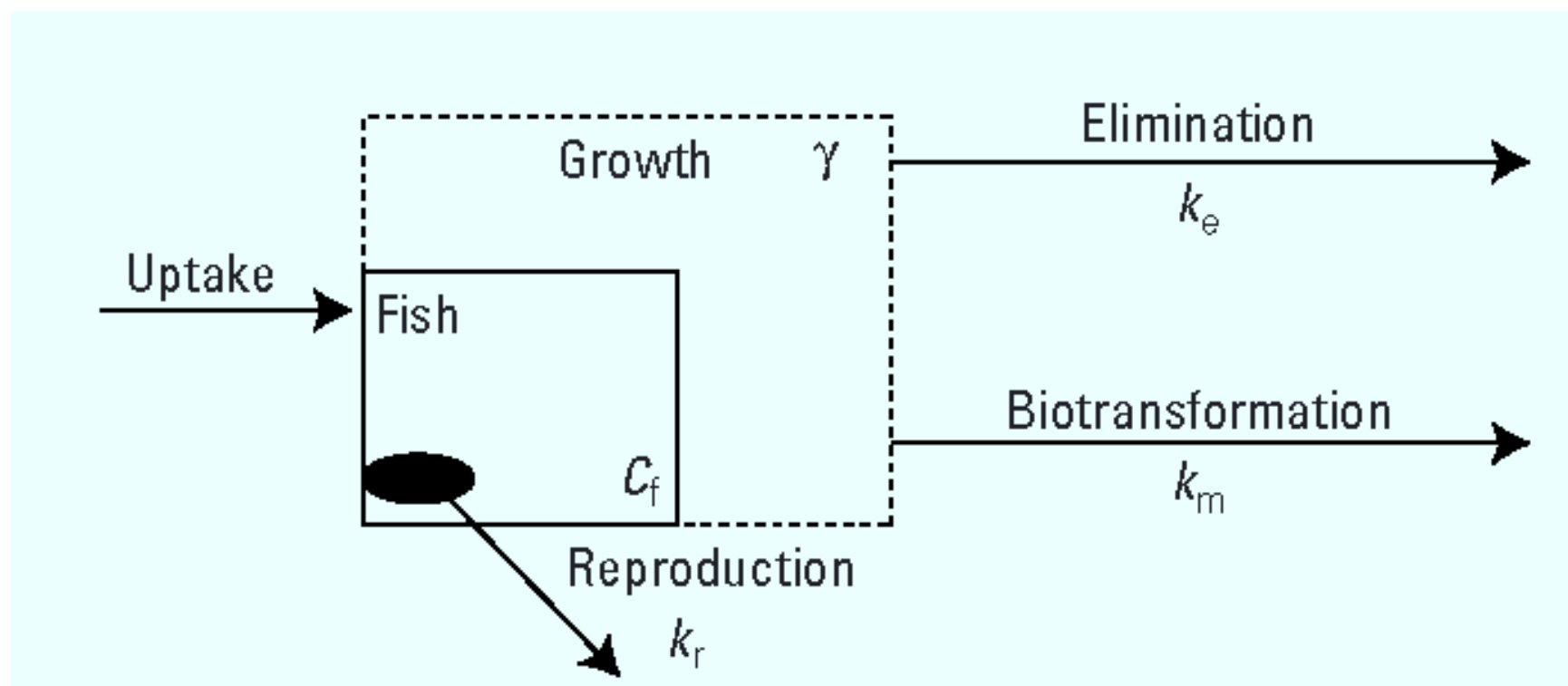
Procesy příjmu

- **Pasivní difuze** je hlavním procesem příjmu pro mnoho organických chemických látek, stejně jako pro některé kovy.



- **Bioakumulace** je lépe popsána pojmem **fugacita**.
- Organismy mají obvykle mnohem vyšší **kapacitu** pro ukládání xenobiotik na jednotku objemu než voda.
 - některé kovy tvoří vazbu s proteiny, a proto mohou být uloženy v poměrně vysokých koncentracích v organismu.
 - organické chemické látky jsou obvykle uloženy v lipidech, a mohou tak dosáhnout vysoké koncentrace v organismu v objemových jednotkách.
- Kromě pasivní difúze mohou i jiné procesy hrát roli při příjmu kontaminantů. Kovy: komplexní permeace, procesy zprostředkované nosičem, pomocí iontových kanálů nebo ATPáz.
 - Kadmium (Cd^{2+}) buď Ca^{2+} -ATPáza, nebo jako kadmium-xanthát komplex v rybách.

Vylučovací procesy



Podobné procesům příjmu, pasivní a aktivní mechanismy jsou zodpovědné za odstranění chemických látek – **vylučování**.

U mnoha vodních organismů je hlavní zdroj příjmu xenobiotik voda a eliminační cestou tvorba polárních produktů exkrečními cestami vypouštěnými do vody



Biokoncentrace je výsledek příjmu, distribuce a eliminace látky v důsledku vodné expozice

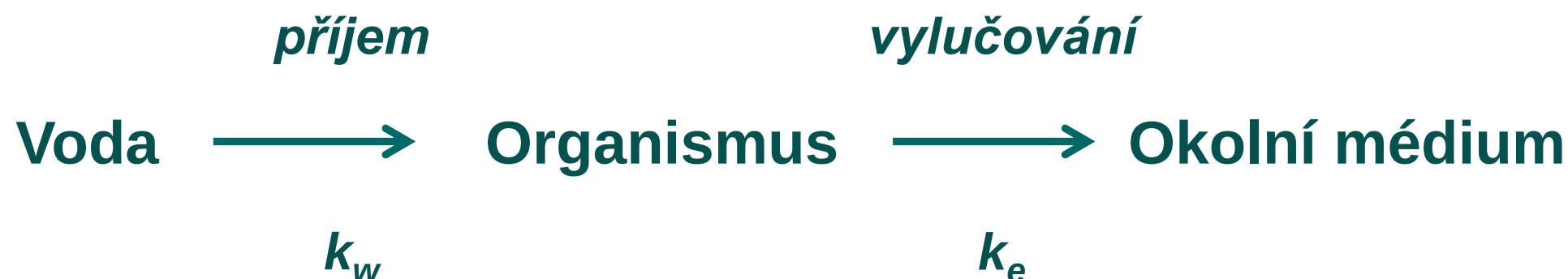
- Pro organické chemické látky objem biokoncentrací do značné míry závisí na hydrofobnosti vyjádřené prostřednictvím **rozdělovacího koeficientu octanol-voda (K_{ow})**.
- Pro kovy, biokoncentrace závisí více na fyziologických procesech.

Biokoncentrační modely

Matematický popis zvýšení nebo snížení koncentrace xenobiotik v organismu

- organismus jako jedna homogenní složka a okolní médium jako další
- konstanty jsou považovány za konstanty rychlosti první řády, nezávisle na koncentraci chemických látek

*jednoduché
modely*



$$dC_0/dt = k_w C_w - k_e C_0$$

C_0 = koncentrace v organismu

C_w = koncentrace v okolní vodě

k_w = konstanta rychlosti příjmu z vody (L/(kg·d))

k_e = celková eliminační konstanta (1/d)

$$k_e = k_r + k_f + k_m + k_g + k_p$$

k_r = je eliminace přes dýchací povrch

k_f = vylučování výkalem

k_m = metabolická přeměna

k_g = pseudo eliminace růstovým ředěním

k_p = eliminace přes reprodukční buňky nebo potomky

Faktory ovlivňující biokoncentrace

Chemické a biologické aspekty mohou modifikovat biokoncentrace

➤ **molekulová hmotnost**

700 – 1100 g/mol

➤ **velikost molekuly**

1.74 nm → BCF < 5000

1.74 nm + 700-1100 g/mol → BCF < 2000

➤ **molekulární náboj**

➤ **poměr povrch / objem**

➤ **morfologie**

➤ **biotransformace**

Lipinského pravidlo pěti:

- molární hmotnost > 500
- lipofilita – $\log K_{ow} > 5$
- Počet skupin v molekule, schopných předat atom vodíku do vodíkové vazby (obvykle součet hydroxylových a aminových skupin v molekule léku) > 5.
- Počet skupin, schopných přijímat vodíkové atomy za tvorby vodíkových vazeb (obvykle součet atomů kyslíku a dusíku) > 2 x 5.

Biomagnifikace

Biomagnifikace je obvykle důležitá pouze pro chemické látky, dosahují poměrně vysokých koncentrací v potravě ve srovnání s velmi nízkou koncentrací v okolním médiu



$$dC_0/dt = E_f \cdot f \cdot C_{food} - k_e C_0$$

E_f = účinnost příjmu z potravy

f = rychlost krmení ($\text{kg}_{food}/\text{kg}_{bw} \cdot d$)

C_{food} = koncentrace v potravě ($\text{mol}/\text{kg}_{food}$)

k_e = celková eliminační konstanta ($1/d$)

Multimediální příjem z vody, potravin a sedimentu

$$(\text{food}) \div (\text{water}) = (f \cdot E_f C_f) \div (V_w E_w C_w) = (f \cdot E_f) \div (V_w E_w / \text{BCF})$$

$$(\text{sediment}) \div (\text{water}) = (S \cdot E_s C_s) \div (V_w E_w C_w) = (S \cdot E_s) \div (V_w E_w / K_p)$$

where

f = feeding rate ($\text{kg}_{\text{food}} / (\text{kg}_{\text{bw}} \cdot \text{d})$)

E = uptake efficiency from food (f),
water (w) or sediment (s)

C = concentration in food (f; mol/kg),
water (w; mol/L) or sediment
(s; mol/kg)

V_w = flow of water passing through
gills ($\text{L}/(\text{kg}_{\text{bw}} \cdot \text{d})$)

S = amount of sediment passing the
GIT ($\text{kg}_{\text{sediment}} / (\text{kg}_{\text{bw}} \cdot \text{d})$)

BCF = bioconcentration factor (L/kg)

K_p = soil-water partition coefficient (L/kg).

Abiotické transformační procesy

- **Hydrolýza:** změna chemické struktury přímou reakcí s vodou.

Význam hydrolýzy: Zavedením hydroxylové skupiny je zvýšena polarita vzniklého produktu, který je ve srovnání s výchozí sloučeninou méně lipofilní.

- **Oxidace:** proces přeměny organických sloučenin, ve kterém sloučenina nebo skupina odevzdává elektrony.

Hlavní transformační cesta pro většinu organických látek v troposféře a také pro různé mikropolutanty v povrchových vodách.

- **Redukce:** opak oxidace; přenos elektronů probíhá od reduktantu na chemickou látku.

Redukce může probíhat v různých redukčních systémech, včetně čistírenských kalů, anaerobních biologických systémů, nasycených půdních systémů, anoxických sedimentů

- **Fotochemická degradace:** transformace v důsledku interakce se slunečním zářením.

Ve vodním prostředí je významný podíl slunečního záření absorbován částicemi



Nicméně, částice jsou také schopné iniciovat nepřímé fotokonverze



Pouze obecné matematické rovnice pro přírodní vodní systémy

Biodegradace

Biodegradací se obecně rozumí biologické odbourávání organických látek. Biodegradace provádějí zejména mikroorganismy vzhledem k jejich bohatšímu metabolismu ve srovnání s vyššími organismy.

- Některé mikroorganismy umí rozložit polutanty kompletně (na oxid uhličitý a vodu), jiné provádějí jen částečné přeměny
- Metabolismus polutantu může organismu přinášet užitek (zdroj uhlíku a energie), být bez užitku nebo dokonce škodit (vznik toxických meziproduktů)
- Metabolismus různých polutantů může být jak aerobní, tak anaerobní, anaerobně může probíhat jak fermentace tak i respirace
- Význam potenciální anaerobní biologické rozložitelnosti látek (nebo jejich aerobně perzistentních metabolitů) se zvyšuje, protože anaerobní zpracování kalu v komunálních čistírnách odpadních vod se stává obvyklé za účelem úspory energie a snížení objemu produkováného kalu.
- Nejvýznamnější postavení mezi degradačními organismy zaujímají bakterie. Ty disponují často celými metabolickými drahami pro rozklad polutantů.

Praktické využití biodegradací a důvody pro perzistenci chemických látek v životním prostředí

Schopnosti nejrozmanitějších mikroorganismů rozkládat polutanty pochopitelně vede ke snaze využít je prakticky pro odstraňování ekologických zátěží.

Následující vlastnosti nebo podmínky mají významný vliv na biodegradaci syntetických chemických látek:

➤ Chemická struktura:

- Délka řetězce, stupeň větvení, stav nasycení uhlíkového řetězce a oxidační stav koncových skupin u acyklických sloučenin.
- Fyzikálně-chemické vlastnosti ovlivňují rozložitelnost chemických látek v souvislosti s transportem do mikrobiální buňky.
- karboxylová, hydroxyl- a methylová skupiny mají tendenci ke zvýšení biologické rozložitelnosti, zatímco nitro-, amino-, kyano- a halogenové skupiny, mají tendenci snižovat biologickou rozložitelnost.

➤ Environmentální podmínky:

- Teplota.
- Anorganický stav živin v povrchových vodách.
- Přítomnost jiných, snadno rozložitelných sloučenin.
- pH
- Přítomnost a hustota specifických degradérů.

➤ Biologická dostupnost :

- Polutant v konkrétním prostředí není obvykle volný, ale bývá často vázaný částice, např. prachové, jílové apod. Je-li vazba příliš pevná, organismus není fyzicky schopen polutant metabolizovat.

Posouzení biologické rozložitelnosti a biodegradační rychlosti

➤ Teoretický přístup – QSARs

Přes velké úsilí, doposud se ukázalo jako obtížné formulace všeobecně platných QSARu pro nejrelevantnější chemické procesu eliminace

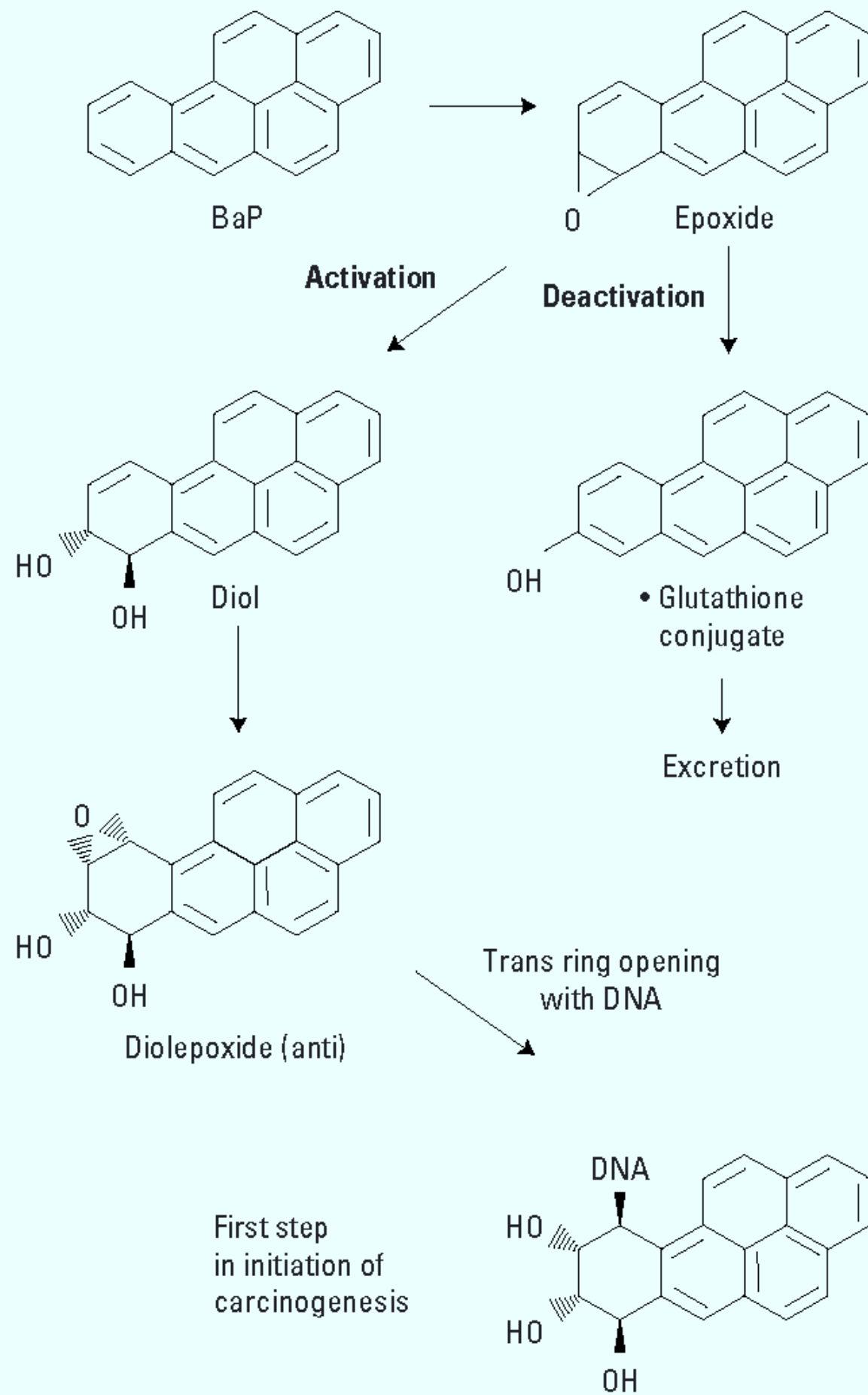
➤ Experimentální přístup – na základě výsledků standardizovaných testů

Bohužel, množství chemických látek dosud studovaných je omezeno na kategorii pesticidů (kde jsou tyto studie povinné pro uvedení na trh) a několik domácích a průmyslových chemických látek s vysokými objemy produkce

Biotransformace

Biotransformace ovlivňuje osud sloučeniny snížením její výše vzhledem k přeměně na novou xenobiotickou sloučeninu, metabolit

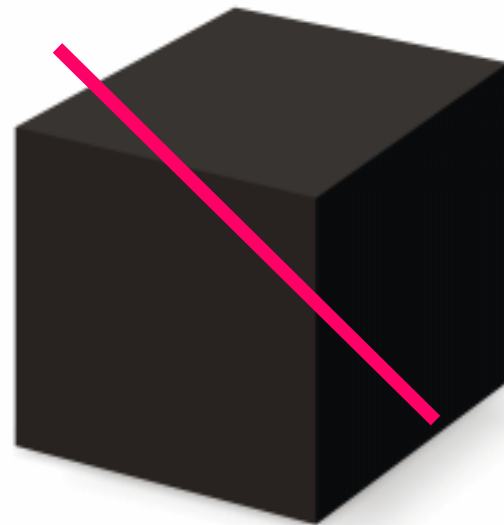
- **Reakce biotransformace zahrnují enzymy, které působí jako biologické katalyzátory**
- **Obecně platí, že biotransformace vede ke konverzi výchozí látky na více rozpustnou ve vodě**
- **Když se změní chemická struktura sloučeniny, vlastnosti sloučeniny se taky mohou změnit**
- **Biotransformace může také mít vliv na toxicitu sloučeniny v obou směrech.**
- **Enzymy, katalyzátory biotransformačních reakcí, určují kvalitativní a kvantitativní aspekty biotransformace**
- **Enzymy mohou být ovlivněny mnoha proměnnými, jako je věk, pohlaví, a teplota**
- **Reakce I. fáze** zahrnují hydrolýzy, redukce a oxidace
- **Reakce II fáze** jsou obvykle konjugační reakce



Modely: výhody a nevýhody



**Model je stejně
dobrý jako to, co
do něj dáme**



**Žádný model
nelze porovnat s
realitou**

**Nepoužívejte model
jako černou skříňku!**



Fakulta rybnářství
a ochrany vod
Faculty of Fisheries
and Protection
of Waters

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice
Czech Republic

www.frov.jcu.cz

Děkuji za pozornost

