

„NOVÉ“ TYPY ZNEČIŠTUJÍCÍCH LÁTEK

RNDr. Roman Prokeš, Ph.D.

Seminář: Kvalita ovzduší a vůbec

BRNO 18.11.2019



Proč regulujeme chemické látky?

Historie lidstva – epidemie, otravy, katastrofy, války...průmyslový rozvoj

- <100 mil. známých látek, 150 tis. průmyslová výroba + každý rok přibývá několik tisíc dalších
 - mnoho látek má jednu nebo více nebezpečných vlastností ohrožující lidstvo nebo životní prostředí
 - chemické látky nemají hranice a často končí na našem stole
 - přeshraniční přenos v ŽP a přenos ve výrobcích, odpadech, druhotných surovinách
 - národní opatření často nedostatečná, pouze regulace výroby, vývoje a použití
 - pravidla a legislativa od 60.let
- **CÍL: chemická bezpečnost** – zajištění, co nejvyšší míry bezpečnosti nebo omezení nepříznivých dopadů chemických látek na lidské zdraví a životní prostředí

Globální nástroje – Jaké nyní máme?

- **Vídeňská úmluva + Montrealský protokol** - více než 100 látek poškozujících ozonovou vrstvu (freony, halony, methylbromid, fluorované skleníkové plyny)
- **Basilejská úmluva** - seznamy nebezpečných odpadů – 45 kategorií
- **Rotterdamská úmluva** - zejména pesticidy, 52 (zvláště nebezpečné i konvenční)
- **Stockholmská úmluva** - POPs – 30 člověkem vyrobených perzistentních sloučenin (a případně příbuzných skupin ve směsích)
- **Minamatská úmluva o rtuti** - rtuť

Evropské nástroje – Jaké nyní máme?

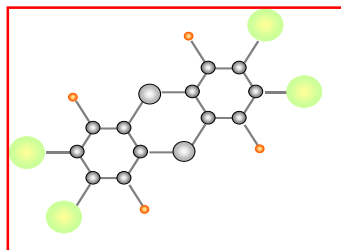
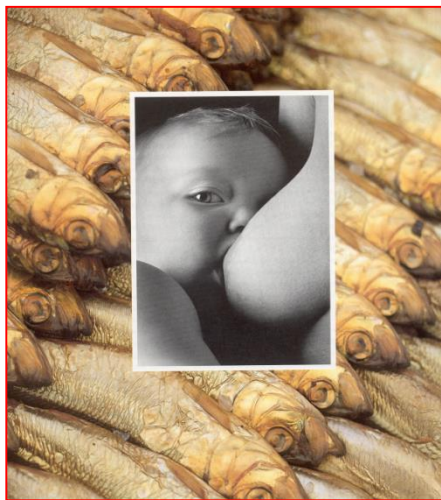
- Úmluvy Evropské hospodářské komise OSN
nejsou globální, ale vztahují se na Evropu (EHK)/severní polokouli
- **Helsinská úmluva** – bezpečnostní dokumentace – seznam látek v příloze I
- **CLRTAP** (8 protokolů) – síra, ozon, dusík, těžké kovy, **POPs**, VOC
- **Kyjevský protokol (PRTR)** – 86 látek – přenosy a úniky do životního prostředí a v odpadech...

Datum zařazení do Úmluvy Vstup v platnost Celkem látek	Příloha A: Látky určené k odstranění z použití a výroby	Příloha B: Látky, jejichž použití je omezeno	Příloha C: Látky, na které se vztahují opatření proti jejich nezamýšlené výrobě
22.5.2001 17.5.2004 12 látek („dirty dozen“)	Aldrin, chlordan, dieldrin, endrin, heptachlor, hexachlorbenzen (HCB), mirex, toxafen, polychlorované bifenyly	1,2-dichlor difenyltrichloretan (DDT)	Hexachlorbenzen (HCB), polychlorované bifenyly (PCB) a polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany (PCDD/PCDF)
4.-8.5.2009 26.8.2010 21 látek	A-hexachlorcyklohexan, β-hexachlorcyklohexan, chlordekon, hexabrombifenyl, hexabromdifenylether a heptabromdifenylether, lindan, pentachlorbenzen, tetrabromdifenylether a pentabromdifenylether	Kyselina perfluoroktansulfonová a její soli (tzv. sloučeniny na bázi PFOS)	pentachlorbenzen
25.-29.5.2011 27.10.2012 22 látek	endosulfan		
28.4. – 10.5.2013 26.11.2014 23 látek	hexabromcyklododekan		
4.-15.5.2015 15.12.2016 26 látek	Pentachlorfenol, jeho soli a estery, Polychlorované naftaleny, hexachlorbutadien		Polychlorované naftaleny
26.4.-6.5.2017 15.12.2018 28 látek	Polychlorované uhlovodíky s krátkým řetězcem, dekabromdifenylether		Hexachlorbutadien
29.4. – 10.5.2019 30 látek	Perfluorooktanová kyselina, dicofol		

Pesticidy, průmyslové chemikálie, vedlejší/nezamýšlené produkty

Perzistentní organické polutanty

Všudypřítomné



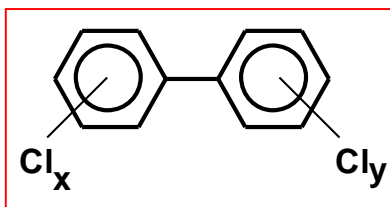
Mohou být prostředím transportovány na značné vzdálenosti



Odolné vůči rozkladu, dlouhodobě setrvávající v prostředí

Mají široké spektrum možných toxických účinků

Kumulující se v prostředí a živých organismech včetně člověka

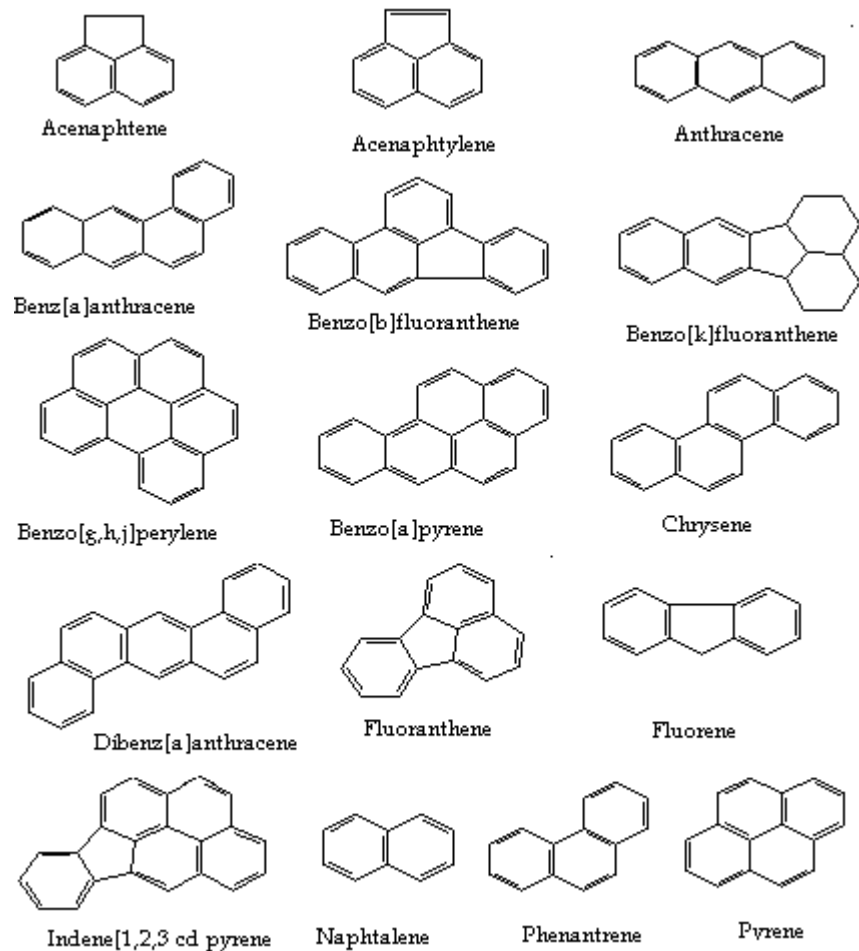


Široké spektrum použití, ale také nežádoucí vznik při různých výrobních a spalovacích procesech

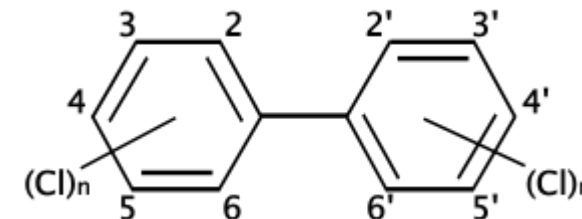


Polycyklické aromatické uhlovodíky PAHs

- spalovací procesy (nedokonalé), doprava, výroba
- více než 100 sloučenin
- schopnost vázat se na částice (půdy, sedimentu) a v živých organismech-bioakumulace
- toxické, mutagenní, karcinogenní (stoupa s počtem jader)
- benz(a)antracen, **benzo(a)pyren** (1 ng/m³), benzo(k)fluoranten, benzo(b)fluoranten, chrysen, dibenz(ah)antracen, indeno(123cd)pyren
- na seznamu protokolu CRLTAP a WHO



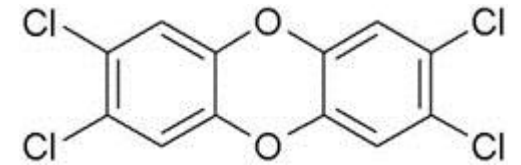
Polychlorované bifenyly PCBs



- 209 kongenerů s alespoň 4 atomy Cl
- antropogenní původ - inertní, lipofilní, vynikající adhezní vlastnosti
- použití v průmyslu – transformátory, hydraulické, dielektrické kapaliny, aditiva do plastů, barev, cementu, lepidel, vosků, sádry atd.
- ČR 1984 zákaz použití v otevřených systémech
- nerozpustné ve vodě, rozpustné v tucích, velmi stabilní, kumulace v prostředí, dálkový transport (1Cl-PCBs)
- imunotoxické, teratogenní, **hepatotoxické**, kancerogenní, **embryotoxické**
- bioobohacování
- zdroj půda (90%), sediment, povrchová voda, likvidace odpadů
- ind-PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180), dl-PCBs

Polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany (PCDD/Fs)

- chem. sloučeniny obsahující atomy uhlíku, vodíku, kyslíku a chloru, existují stovky různých struktur (75 kongenerů PCDDs ,135 kongenerů PCDFs + koplanární dl-PCBs)
- těkavé, vysoce toxické, velmi stabilní, bioakumulace,
- nebyly nikdy vyráběny a používány = nemají žádné využití
- „Agent Orange“ 2,3,7,8,-TeCDD – jedna z nejtoxičtějších látek
- přirozené emise – sopky, lesní požáry
- antropogenní zdroje: výroba PCBs a chlorfenolů, spalování odpadů, železářny, teplárny, elektrárny, papírny
- ve vodě téměř nerozpustné, vázány v půdě, sedimentech
- nebezpečné již stopové koncentrace, hepatotoxické, mutagenní, karcinogenní, teratogenní
- vstupy: vdechnutí, konzumace kontaminovaných potravin
- odhad rizik dle WHO – toxické ekvivalentní faktory TEF (TEQ)



Organochlorové pesticidy OCPs

- extrémně perzistentní
- přípravky určené k tlumení a hubení rostlinných a živočišných škůdců, k ochraně rostlin, skladových zásob, zvířat, člověka
- použití zemědělství, lesnictví, v potravinářských závodech a také ve veterinární sféře (jako léčiva)
- celosvětově registrováno více jak 800 sloučenin účinných látek pesticidů
- fungicidy, zoocidy (insekticidy, rodenticidy, akaricidy, nematocidy, moluskocidy, piscicidy), herbicidy – včetně desikantů, regulátory růstu

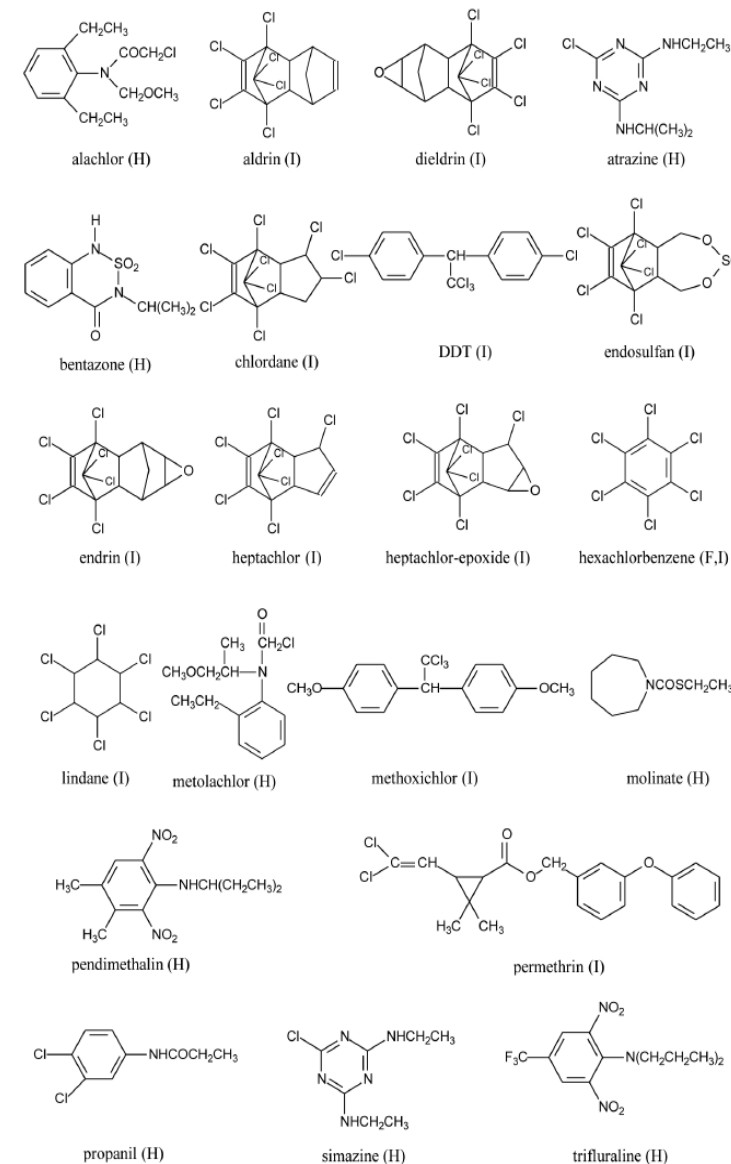
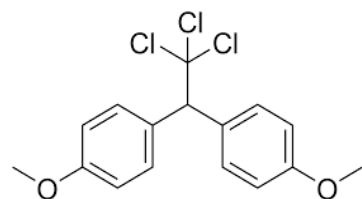
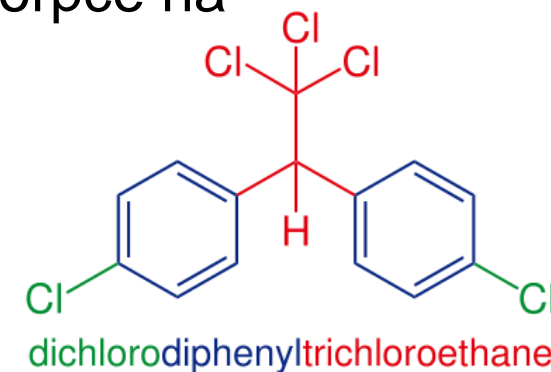


Figure 1. Structure of selected pesticides (H = Herbicides; I = Insecticides; F = Fungicides).

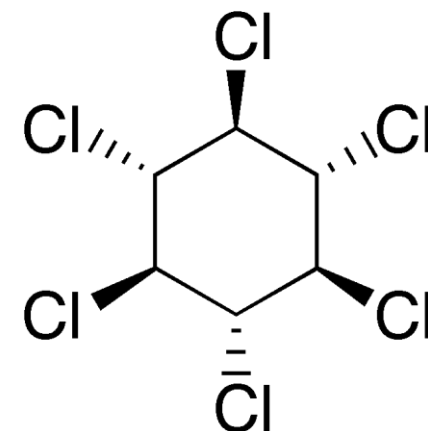
OCPs: Dichloriddifenyiltrichloretan (-dichloretylen) DDTs

- účinný insekticid, masové použití 50.-60. léta, ČR 1974 zákaz výroby
- stabilní, perzistentní, odolné vůči mikrobiální degradaci
- nízká rozpustnost ve vodě, vysoká schopnost kumulace v tucích, adsorpce na částicích
- *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, DDE, a DDD
- DDT se dostává do vody z půdy - depozice do sedimentů
- toxický, endokrinní disruptor, mutagenní, hepatotoxický
- **Methoxychlor** - insekticid původně vyvinut jako náhrada DDT



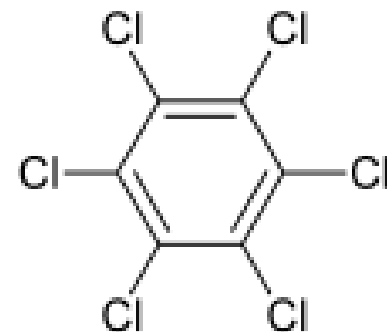
OCPs: Hexachlorcyklohexan (HCHs)

- technické HCH – směs pěti stereoizomerů (Lindan, 99% γ -HCH)
- insekticid, použití s DDT (Lydikol, Gamadyn), moření osiva
- ČR 1974 zákaz, lindan až v roce 1995
- vstupy: použití, emise při skladování, transportu a výrobě, eroze půdy,
- chem. stálý, malá rozpustnost ve vodě, lipofilní, rezistentní vůči chem. i bio. degradaci v půdě, schopnost bioakumulace
- poškozuje játra, krevní oběh, nervový systém, při dermální kontaktu je omezena spermatogeneze, karcinogen, neurotoxický
- odhad emise tech.HCH mezi 1945 a 2000 850tis. tun
- použití zejména v sub- a tropických oblastech, největší naleziště Arktida

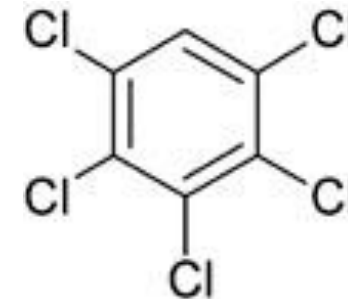


OCPs: Hexachlorbenzen (HCB)

- fungicid pro obilí od 1933 – moření osiva, výroba pyrotechniky, gumy, tavidlo při výrobě Al, barviv, PVC, ochrana dřeva,
- vstupy: nedokonalé spalování odpadů, výroba Cl-rozpouštědel, výtoky z čističek
- chem. stálý, odolný vůči degradaci, malá rozpustnost ve vodě, lipofilní, adsorpce na povrchu tuhých částic
- pravděpodobný lidský karcinogen, způsobuje porfýrii, proniká do potravních řetězců, bioobohacování
- poškozuje játra, ledviny, štítnou žlázu, nervový systém
- 1977 zakázán



OCPs: Pentachlorbenzen (PeCB)



- fungicid, látka zpomalující hoření, surovina pro výrobu pentachlornitrobenzenu, spolu s PCBs elektricky nevodivá kapalina
- rozpustný v org. rozpouštědlech, těkavá, syntetická látka, minimální rozpustnost ve vodě
- emise do prostředí – antropogenní, neexistuje přírodní zdroj emisí PeCP i HCB
- zdroje: spalování odpadu, odpadní vody (papírny, železárny, skládky), sklady agrochemikálií
- kumulace sediment, půda
- ukládání v tukových tkáních, hromadění v potravních řetězcích
- ovlivňuje nervovou soustavu, poškození jater, ledvin, reprodukční toxicita, bioakumulace, reprodukční toxicita

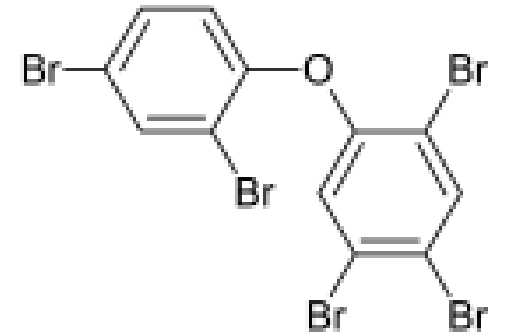
Současně používané pesticidy CUPs



- problematické vlastnosti z hlediska osudu ŽP
- řada CUPs akutně i chronicky toxické látky
- chlorpyrifos, triaziny, conazol, fenpropidin, chloracetanilid, atrazin, simazin, pyridiny, acetochlor, isoproturon, metazachlor, terbutylaziny...
- dle klasifikace nařízení EC 1272/2008 (CLP):
(12 x akutní toxicita 1, 28 x karcinogenita 2, 153 x akutní akvatická toxicita 1, 11 x reprodukční toxicita 1B nebo endokrinní disruptory)

nanopesticidy a nanohnojiva (<100nm) – stejný efekt s nižší dávkou, osud v ŽP??

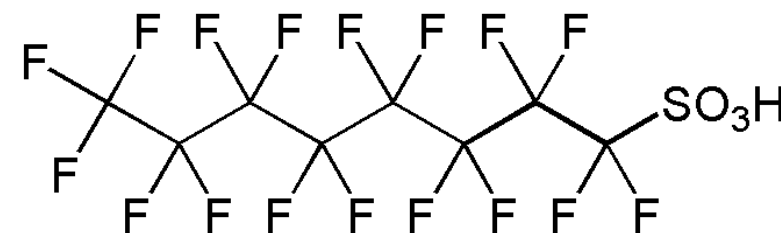
Polybromované difenylethery PBDE



- 209 chemický látek s podobnou strukturou a vlastnostmi
- nerozpustné ve vodě, dobře rozp. v org. rozpouštědlech, nehořlavé, samozhášecí schopnost
- bioakumulace, šíření potravním řetězcem, karcinogenní, hepatotoxické
- PUR, nábytek, čalounění, lepidla
- 1997 zastavena výroba v EU

Kyselina perfluorhexansulfonová (PFHxS), její soli a související látky

- povrchově aktivní vlastnosti – pěny, povrchové impregnace, boj s ohněm, koberce, nátěry, polovodiče, čisticí prostředky, pokovování, pesticidy, papír, záclony, repelenty, kuchyňské potřeby
- extrémní perzistence, vysokoteplotní aplikace, odolnost vůči silným kyselinám a bázím
- antropogenní látky – vstup při výrobě (3M), distribuci, čističky
- vysoká akutní toxicita, bioakumulativní
- hepatotoxické, rakovina močového měchýře



Další látky

- **Dechlorane Plus a její syn- a anti- isomery**: zpomalovač hoření
používán jako přídatný zpomalovač v elektrických izolacích, plastových střešních krytinách, spojích v TV a PC monitorech
- **Chlorované parafiny s krátkým řetězcem (SCCP)**: náhrada PCBs,
zpomalovač hoření, aditiva při výrobě gumy

Jak Česko přispívá ke globálním úmluvám?

Národní centrum pro toxické látky

společné pracoviště MŽP a Masarykovy univerzity v Brně, sídlo v RECETOX. Slouží k plnění závazků ČR v rámci Stockholmské úmluvy, shromažďuje technické, datové a jiné podklady + disponuje experty.

- ✓ národní monitorovací síť - MONET - data o výskytu látek technikou pas. vzorkování
- ✓ zpracování dat a jejich vizualizace - online databázové nástroje pro Globální monitorovací plán a zprávy
- ✓ výzkum - hodnocení kandidátských látek - vlastností a osudu v prostředí, analytické metody, vývoj vzorkovacích metod, výzkumné projekty, pilotní studie
- ✓ testování na národní úrovni - krajské studie

MUNI | RECETOX

CELSPAC - SPECIMEn study 2019 - 2021

Průzkum výskytu pesticidů v evropské populaci

Účelem studie je odpovědět na **otázky**, jak se liší výskyt pesticidů:

- v evropské populaci,
- u dospělých a dětí,
- ve vybraných evropských státech,
- u lidí žijících v blízkosti zemědělských oblastí a u běžné populace,
- v průběhu roku - v zimě a v létě.

Cílem studie je **výzkum výskytu pesticidů** v lidské populaci.

Více na: www.celspac.cz/specimen

Napište nám: celspac.specimen@recetox.muni.cz



MUNI | RECETOX



**Zúčastněte se výzkumu na
RECETOXu**

Masarykovy univerzity



HLEDÁME ÚČASTNÍKY VÝZKUMU!

- Jste starší 21 let a máte dítě ve věku 6-11 let?
- Bydlíte blízko vinohradu či ovocného sadu?
- Zúčastnili byste se rádi vědeckého výzkumu?

Pokud je odpověď alespoň na
třetí otázku ANO, tak hledáme právě Vás.

Přihlaste se!

Všichni účastníci studie získají drobný dárek a budou zařazeni do slosování o fitness náramky. Slosování proběhne v červenci 2020.

Děkuji za pozornost



www.recetox.muni.cz

<https://www.genasis.cz>

<http://www.pops.int>

roman.prokes@recetox.muni.cz

MUNI | RECETOX