



*Centre of
Excellence*



Podklady pro posouzení návrhu revize Protokolu o POPs

Ivan Holoubek, Jana Klánová, Pavel Čupr, Petra Příbylová, Petr Kukučka

RECETOX, PřF, Masarykova univerzita, Kamenice 126/3, 625 00 Brno

TOCOEN, s.r.o., Kamenice 126/3, 625 00 Brno

Národní POPs Centrum ČR

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

Seminář „Dlouhodobější výhled ochrany ovzduší v ČR“

5. června 2007, hotel Na Ostrově, Beroun

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



Obsah

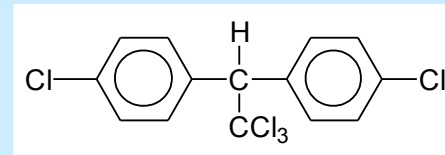
- ↪ POPs Protokol CRLTAP, Stockholmská úmluva
- ↪ Polychlorované naftalény
- ↪ Chlorované parafiny s krátkým řetězcem
- ↪ Polybromované zhašeče hoření
- ↪ Polyfluorované látky
- ↪ Další hodnocené látky
- ↪ Monitoring POPs
- ↪ Česká národní síť pro monitoring POPs ve volném ovzduší (MONET-CZ)
- ↪ Regionální monitoring POPs ve volném ovzduší ve Střední a východní Evropě (MONET-CEECs)

Obsah

- ↪ **POPs Protokol CRLTAP, Stockholmská úmluva**
- ↪ Polychlorované naftalény
- ↪ Chlorované parafíny s krátkým řetězcem
- ↪ Polybromované zhašeče hoření
- ↪ Polyfluorované látky
- ↪ Další hodnocené látky
- ↪ Monitoring POPs
- ↪ Česká národní síť pro monitoring POPs ve volném ovzduší (MONET-CZ)
- ↪ Regionální monitoring POPs ve volném ovzduší ve Střední a východní Evropě (MONET-CEECs)

Persistentní toxické látky

- ↪ **Persistentní**
- ↪ **Bioakumulativní**
- ↪ **Toxické**
- ↪ **Potenciál k dálkovému transportu**



Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants

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.

Main provisions:

- ↪ Control measures for intentionally produced POPs
- ↪ Control measures for unintentionally produced POPs
- ↪ Control measures for stockpiles and wastes
- ↪ General obligations
- ↪ Addition of new chemicals
- ↪ Financial and technical assistance
- ↪ Implementation aspects

Nástroje SÚ - POPsRC

Klasické organochlorové pesticidy:

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

Průmyslové látky:

Polychlorované bifenyly (PCBs)
Hexachlorbenzen (HCB)

Nechtěně vznikající látky:

Dioxiny (PCDDs/PCDFs),
PCBs, HCB

Kandidáti pro POPs ?

Perfluorované látky (PFOS)

Polybromované látky (PBDEs)

Polybromované bifenylethery

Oktyl a nonylfenoly s ethoxyláty

Chlorované parafiny (SCCPs)

Polychlorované naftalény (PCNs)

Polychlorované terfenyly (PCTs)

Organociničité látky

Polycyklické aromatické uhlovodíky
(PAHs)

Hexachlorcyklohexany (HCHs)



Národní implementační plány



The
Global Environment Facility

and Persistent Organic Pollutants

Project:

- ⑤ GEF/UNIDO Project „Enabling activities to facilitate early action in the implementation of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs Convention) in Czech Republic“



Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology

<http://recetox.muni.cz>



Situace v ČR

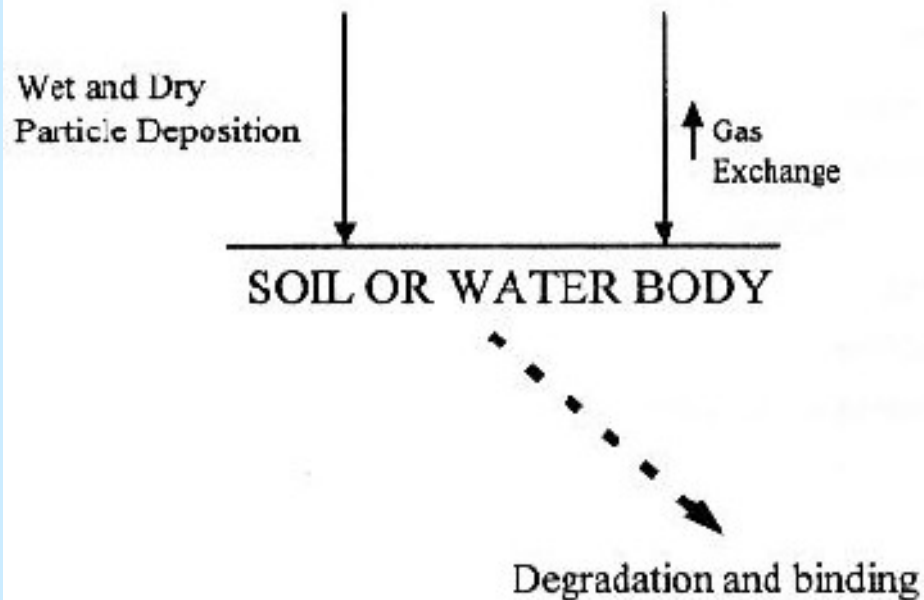


**Národní POPs Inventura (NPOPsINV2003)
Národní implimentační plán (NIP, 2004)**

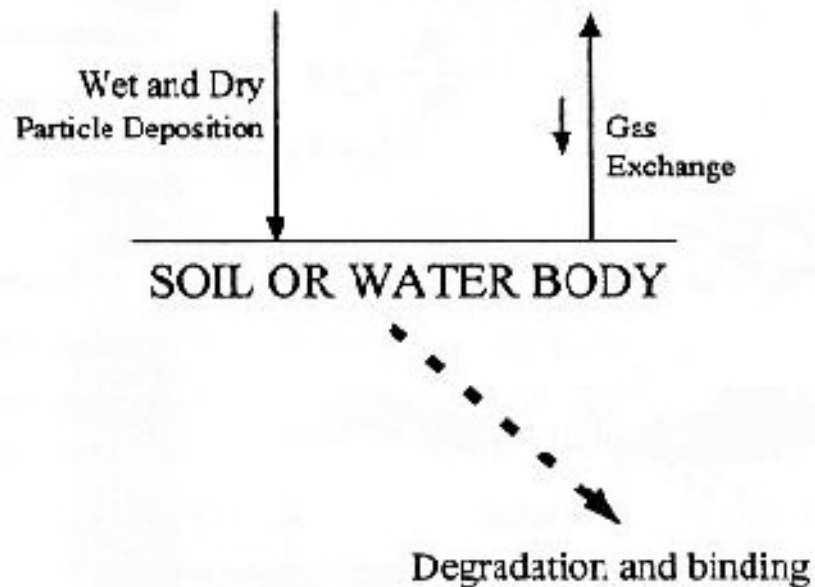
<http://recetox.muni.cz>

Výměnné procesy POPs – vzduch – půda - trendy

In 1960:



In 1995:

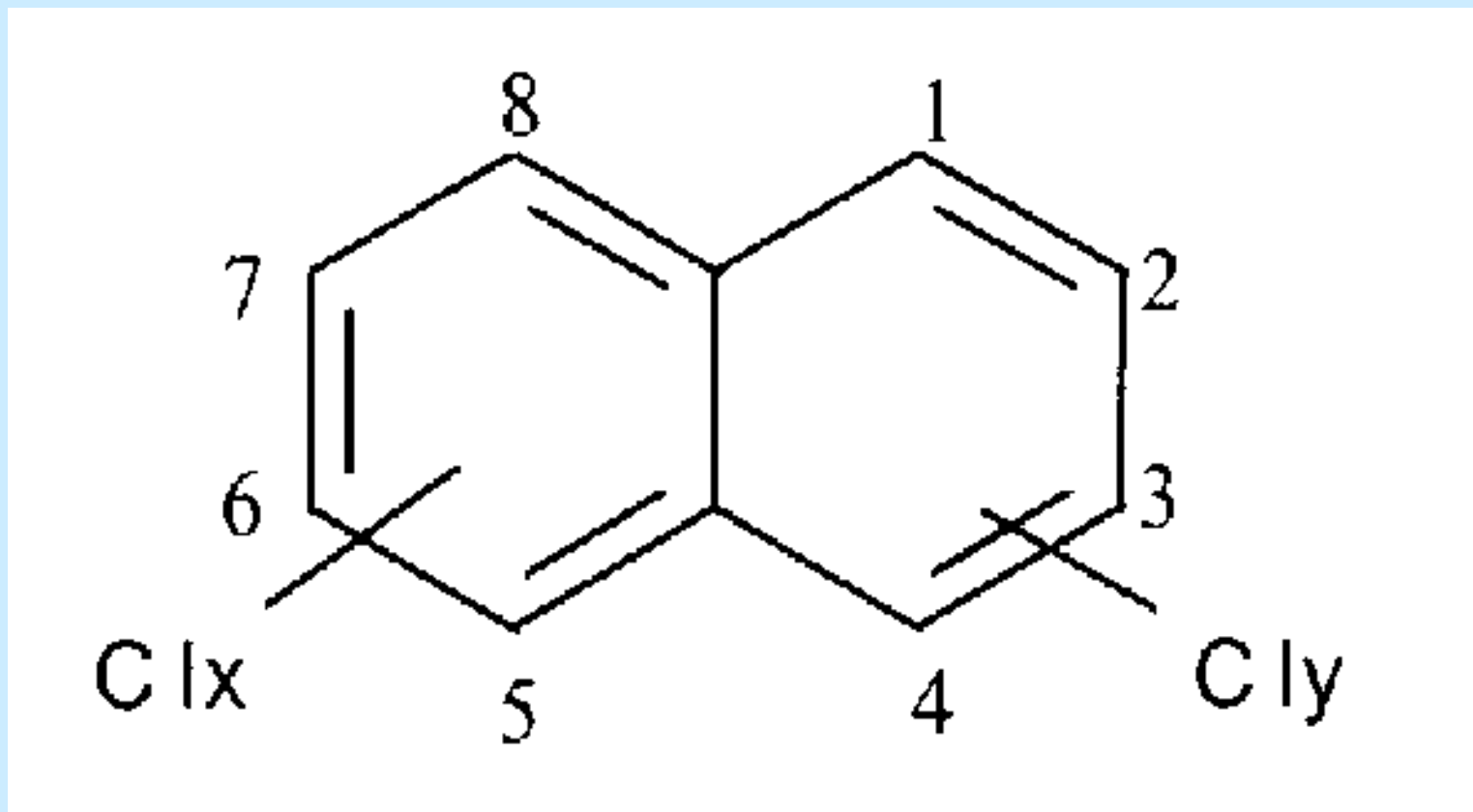


Obsah

- ↪ POPs Protokol CRLTAP, Stockholmská úmluva
- ↪ **Polychlorované naftalény**
- ↪ Chlorované parafíny s krátkým řetězcem
- ↪ Polybromované zhašeče hoření
- ↪ Polyfluorované látky
- ↪ Další hodnocené látky
- ↪ Monitoring POPs
- ↪ Česká národní síť pro monitoring POPs ve volném ovzduší (MONET-CZ)
- ↪ Regionální monitoring POPs ve volném ovzduší ve Střední a východní Evropě (MONET-CEECs)

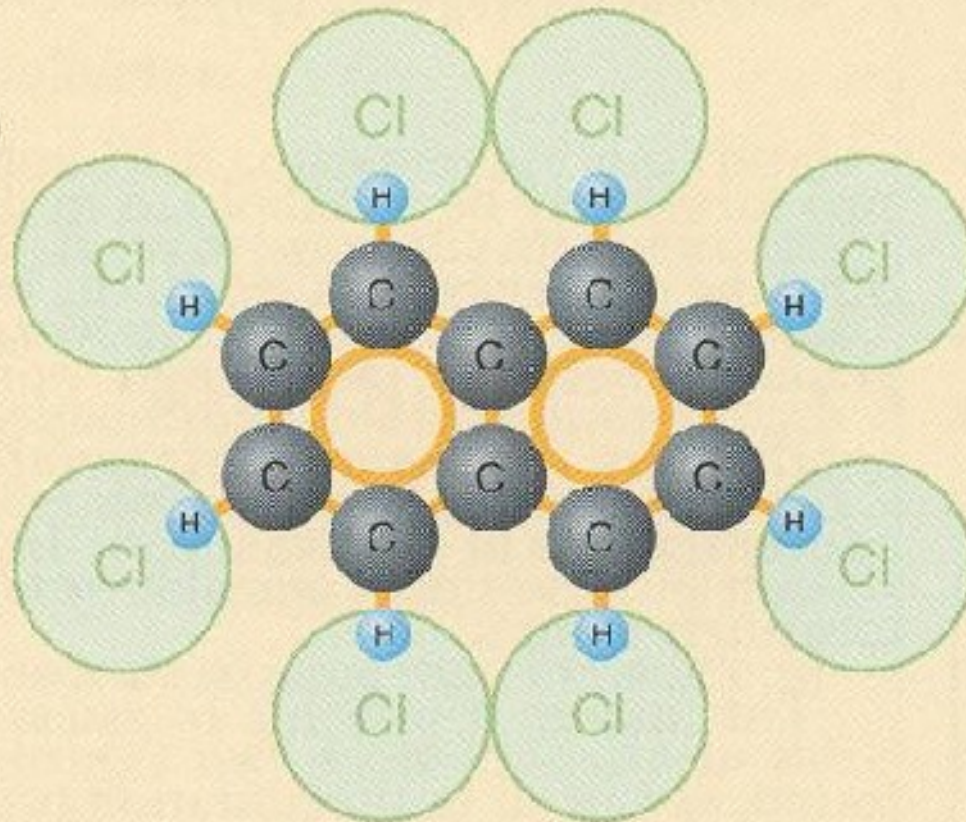
Struktura a systém číslování kruhu PCNs

Pozice 1, 4, 5, 8 se nazývají apikální a pozice 2, 3, 6, 7 laterální nebo *peri* pozice



Struktura PCNs

Polychlorinated
naphthalenes (PCNs)



Počet možných PCN homologů, isomerů a kongenerů

Homologické skupiny PCNs	Počet izomerů
- MonoCNs	2
- DiCNs	10
- TriCNs	12
- TetraCNs	14
- PentaCNs	22
- HexaCNs	12
- HeptaCNs	2
- OktaCN	1
Celkový počet kongenerů	75

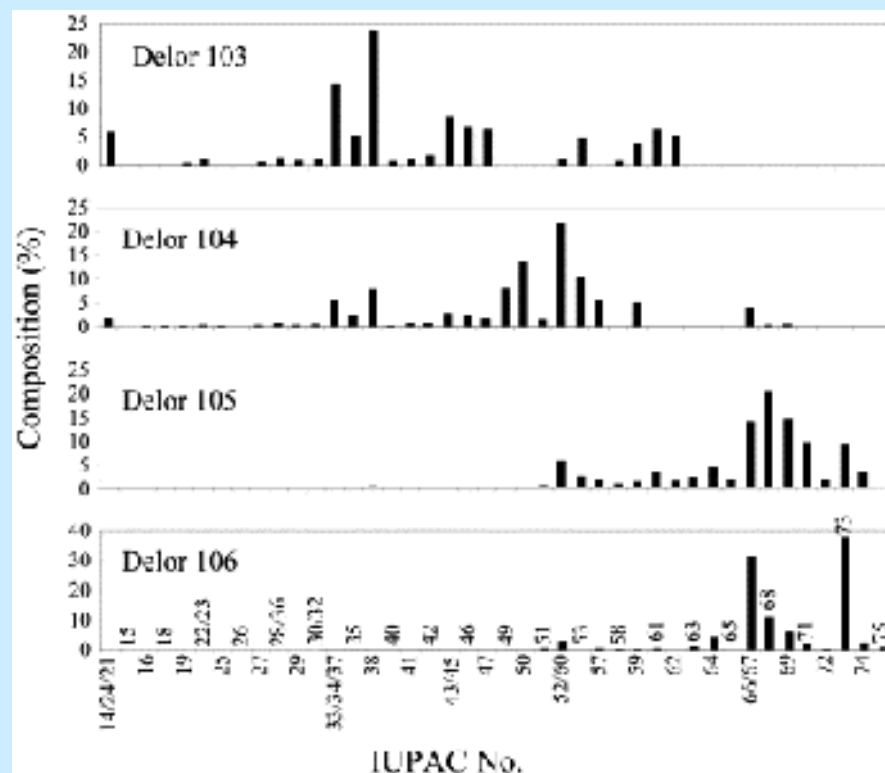
Zdroje, technická syntéza

Od 1910 do 1970s byly PCNs vyráběny jako průmyslové chemikálie pod obchodními názvy:

- ↪ Halowaxes
- ↪ Nibren waxes
- ↪ Seekay waxes
- ↪ Clonacire waxes
- ↪ Perna waxes
- ↪ Basileum
- ↪ Cerifal materials
- ↪ N-oil
- ↪ N-wax
- ↪ Woskol

Obsahy PCNs v technických PCB směsích

- ↪ Aroclors: 5,2 - 67 mg.g⁻¹
- ↪ Kanechlors: 32 - 160 mg.g⁻¹
- ↪ Phenoclors: 150 - 460 mg.g⁻¹
- ↪ Delors: 82 - 450 mg.g⁻¹
- ↪ Clophens: 86 - 103 mg.g⁻¹



Odhadovaná celková produkce PCNs ve XX. století

- ↪ Z technických PCN směsí: 150 000 t
- ↪ Z technických PCB směsí: 200 t
- ↪ Z termických procesů: 1-10 t

Použití PCNs

Pro komerční využití:

- ↪ Syntetický kaučuk jako náhrada přírodního (Němci během 2. světové války)
- ↪ Dielektrika jako izolační a nehořlavý materiál při výrobě elektrické energie a v automobilovém průmyslu
- ↪ Impregnace kabelů, dráty, kondenzátorů a transformátorů
- ↪ Fungicidní a insekticidní ochranné prostředky v papírenském, dřevařském a textilním průmyslu
- ↪ Pro ochranu trámů, překližek, impregnace a plášt'ů
- ↪ Impregnační papírové vložky v plynových maskách
- ↪ Aditiva do motorů

Použití PCNs

- ↪ Aditiva, mazadla
- ↪ Lubrifikanty pro grafitové elektrody
- ↪ Separátory v bateriích
- ↪ Vysokovroucí rozpouštědla a teplosměnné kapaliny
- ↪ Dispergátory při výrobě barev
- ↪ Vlhkosti odolné tmely, chemicky odolné kapaliny
- ↪ Zhášecí hoření
- ↪ Maskovací látky při elektropokovování
- ↪ Aditiva do syntetického kaučuku a adhesiv – do 2002

Polychlorované naftaleny (PCNs))

Výroba ČR	Nevyráběly se.
Použití ČR	Dovoz pravděpodobně pouze v období před 2. světovou válkou, v následném období nejsou k dispozici věrohodné údaje. Podle dostupných informací na našem území nebyly používány
Výskyt ČR	Ano, byl detekován ve vzorcích z regionální pozad'ové observatoře Košetice. Data jsou dostupná - RECETOX - TOCOEN & Associates.

Obsah

- ↪ POPs Protokol CRLTAP, Stockholmská úmluva
- ↪ Polychlorované naftalény
- ↪ **Chlorované parafiny s krátkým řetězcem**
- ↪ Polybromované zhašeče hoření
- ↪ Polyfluorované látky
- ↪ Další hodnocené látky
- ↪ Monitoring POPs
- ↪ Česká národní síť pro monitoring POPs ve volném ovzduší (MONET-CZ)
- ↪ Regionální monitoring POPs ve volném ovzduší ve Střední a východní Evropě (MONET-CEECs)

CPs (polychlorované n-alkany)

Nové polutanty, sumární vzorec $C_nH_{2n+2-z}Cl_z$

Vyráběny od roku 1930 chlorací n-alkanů za vysokých teplot a přítomnosti UV záření

Užití:

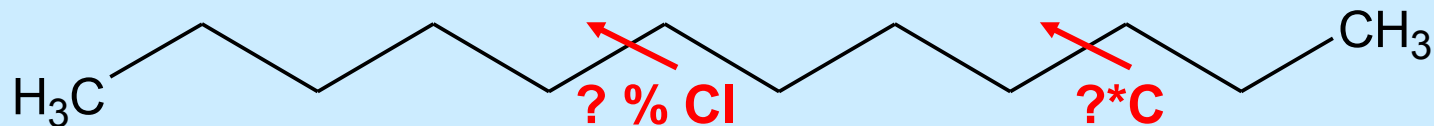
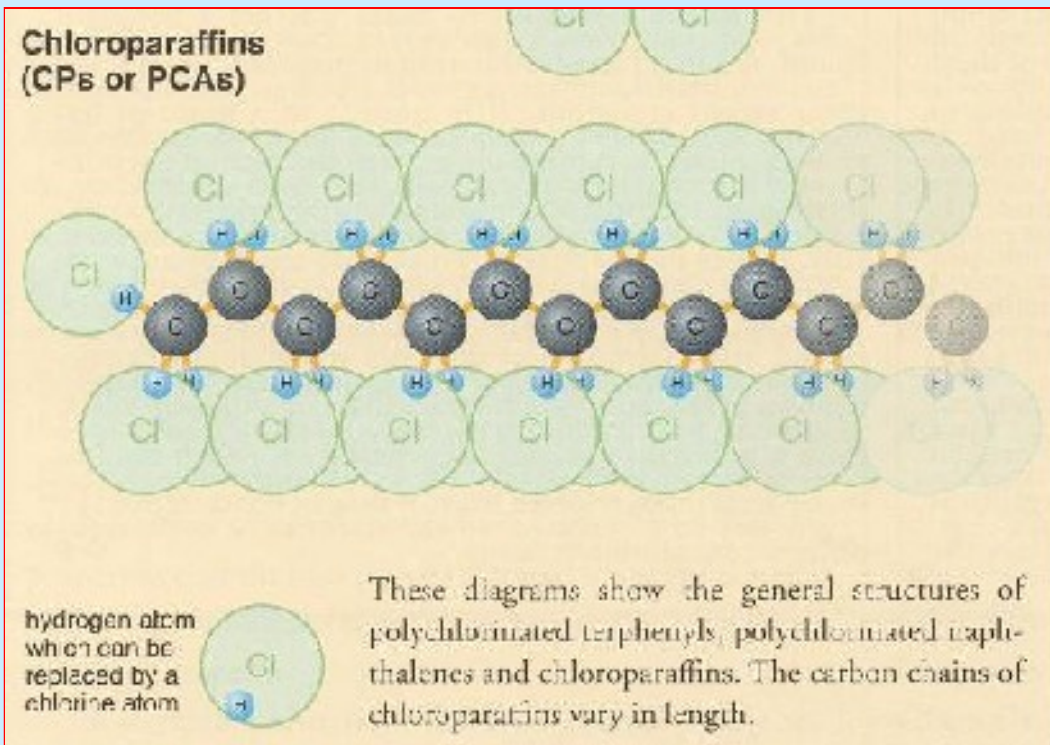
Světová produkce 300 000 tun/rok, roční nárůst produkce o 1%

Náhrada za PCBs (od 80. let), pro srovnatelné fyzikálně-chemické vlastnosti

Strojírenský průmysl (71%), gumárenský průmysl (10%)

- ↪ plastifikátory, lubrikanty, retardanty hoření, jako aditiva
- ↪ při výrobě barviv, tmelu, adhesiv aj.

CPs (polychlorované n-alkany)



CPs (polychlorované n-alkany)

Dělení dle délky řetězců:

SCCPs (Short chain chlorinated paraffins C10-13)

CAS No: 85535-84-8;

IUPAC Name: Alkany, C10-13, chloro

Molekulární vzorec: $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$, kde $x = 10$ až 13 a $y = 1$ až x

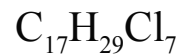
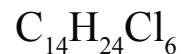
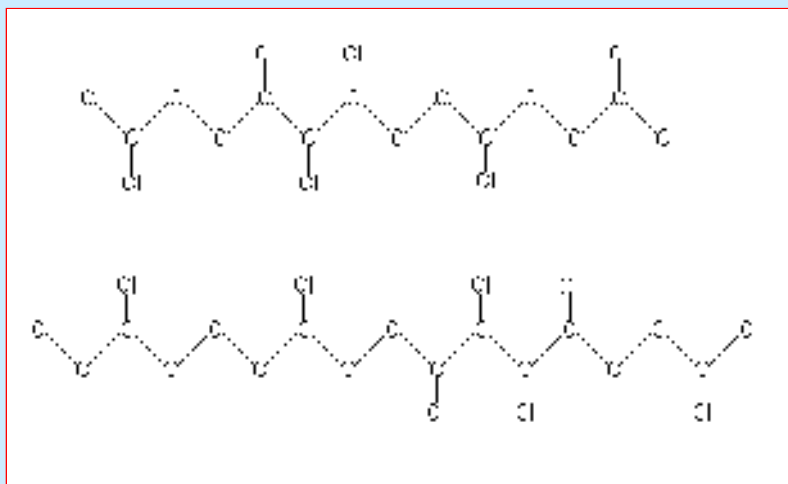
CPs (polychlorované n-alkany)

MCCPs (Medium chain chlorinated paraffins C14-17)

CAS No: 85535-85-9

IUPAC Name: Alkany, C14-17, chloro

Molekulární vzorec: $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$, kde $x = 14-17$ a $y = 1-17$



CPs (polychlorované n-alkany)

LCCP (Long chain chlorinated paraffins C18-30)

Dle % chlorace: 40-50%, 50-60%, 60-70%

=> !!! Tisíce látek v technických směsích !!!

Vzhledem k množství sloučenin v technických směsích existují pouze prvotní informace o kontaminaci ŽP chlorovanými parafíny

Doposud nebyly publikovány chirální separace CPs

Nejčastěji jsou CPs stanovovány v biotických matricích, v sedimentech v koncentracích ~ ppb, ppm, stanoveny byly také v atmosféře ve Velké Británii ~ ppt

CPs (polychlorované n-alkany)

Dosavadní studie – převážně biotické matrice, sedimenty,
ojedinele atmosféra (HRMS)

Evropa – UK, SRN, Švédsko, Švýcarsko, ČR – RECETOX a
VUV Praha

(61. nařízení vlády ČR o ukazatelích a hodnotách přípustného
znečištění vod, imisní koncentrace SCCP 0,5 ug/l)

Svět – USA, Kanada, Japonsko

Proč monitorovat chlorované parafíny ?

Značné objemy CPs emitované do prostředí a jejich persistence

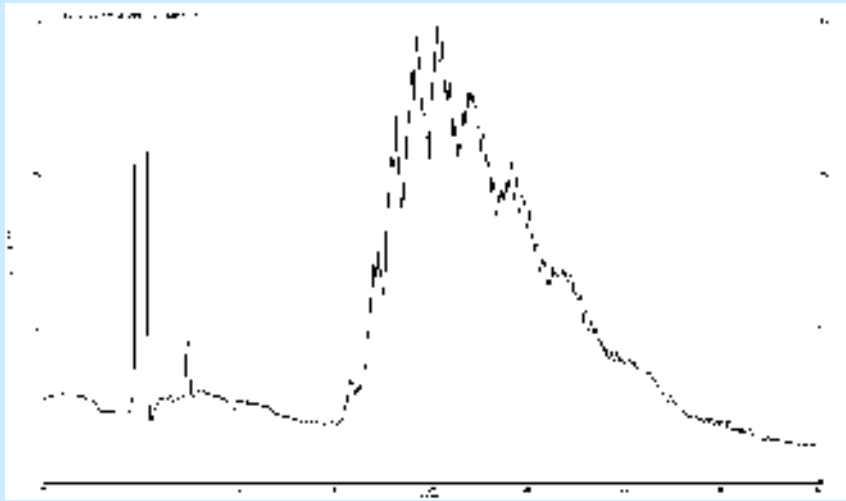
Přetrvávající chemická výroba CPs – Novácké chemické závody,
SR – SCCP, MCCP; CP12, CP15 40-64%Cl

Příprava zařazení CPs na listinu látek sledovaných v rámci
monitoringu Convention on Long-range Transboundary Air
Pollution POPs Protocol, Evropa

Zařazení do seznamu látek Environmental Protect Agency's
(EPA) Toxic Release Inventory (TRI) v USA, i v Kanadě
(Environment Canada's Priority Substances List)

CPs (polychlorované n-alkany)

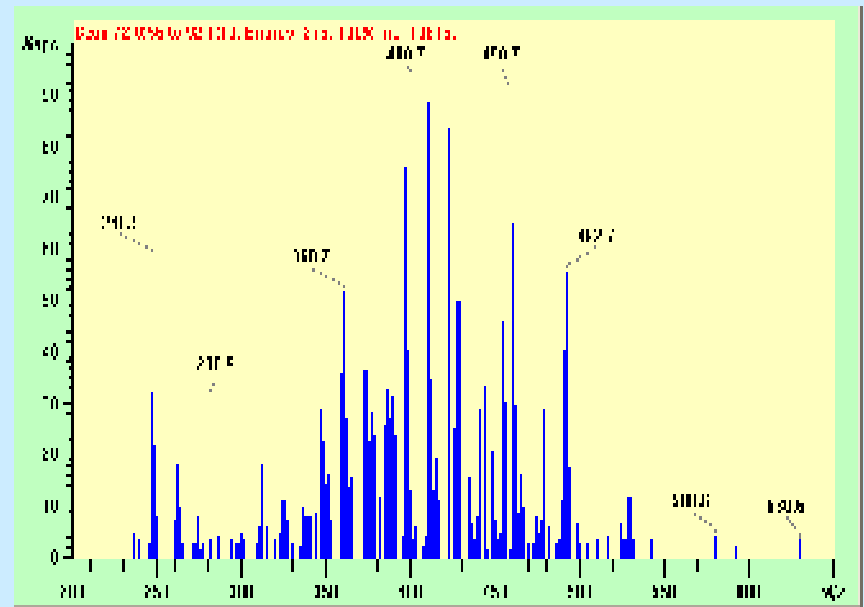
42 vzorků sedimentů - Košetice (14), Zlín (10), Beroun (18) -
2001/2002



«GC-ECD

»SCGC/ECNI-MS

Cereclor 63L

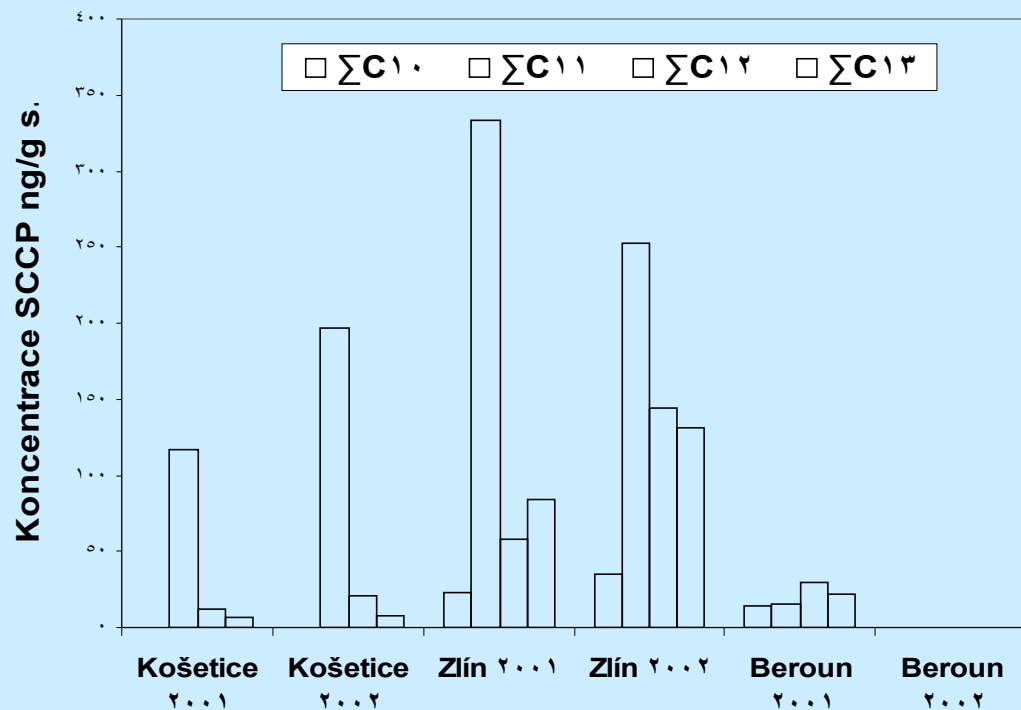


CPs (polychlorované n-alkany)

Košetice: $\sum C_{11}-C_{13}$: 24 – 45,78 ng.g⁻¹ s.v.

Zlín: $\sum C_{10}-C_{13}$: 16,30 – 180,75 ng.g⁻¹ s.v., (6 vz. > 100 ng.g⁻¹ s.v.)

Beroun: $\sum C_{10}-C_{13}$: 4,58 – 34 ng.g⁻¹ s.v. (jen v 5 vzorcích)



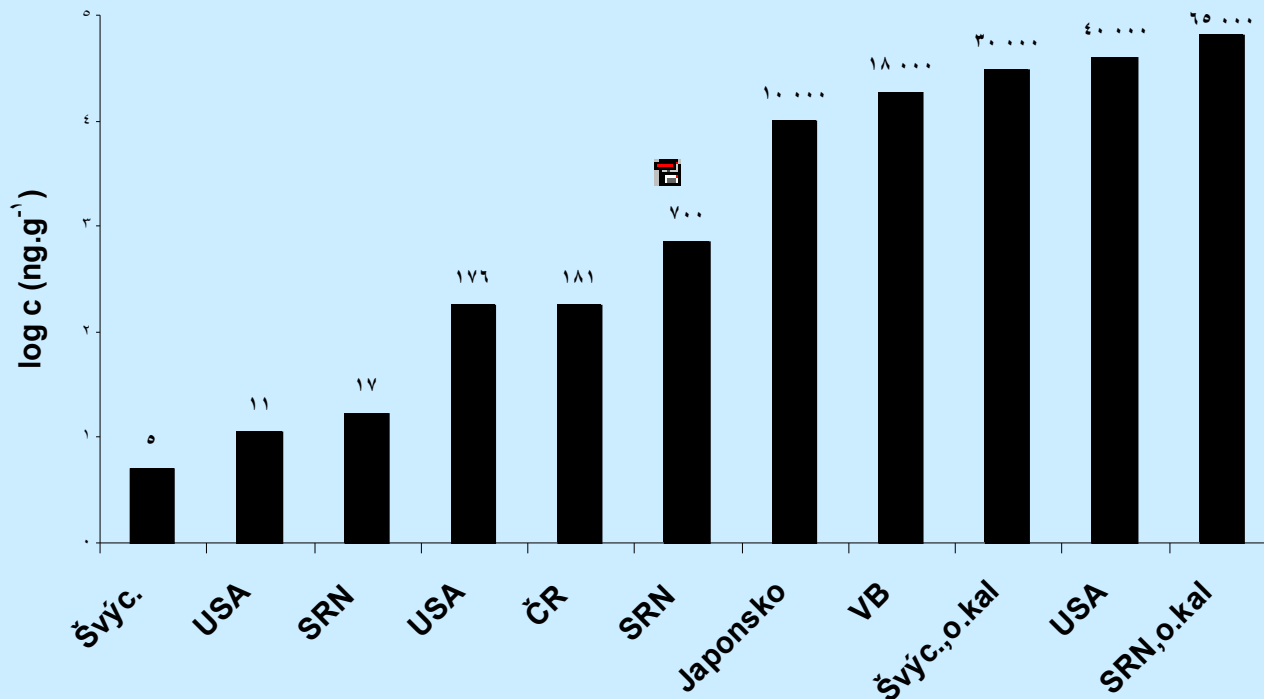
CPs (polychlorované n-alkany)

Koncentrace SCCP v sedimentech

Západní Evropa: 45-62% chlorace

ČR: 60-70% chlorace

Kanada: 60-70% chlorace



CPs (polychlorované n-alkany)

Závěr

Celosvětová roční produkce CPs ~ 300 000 t

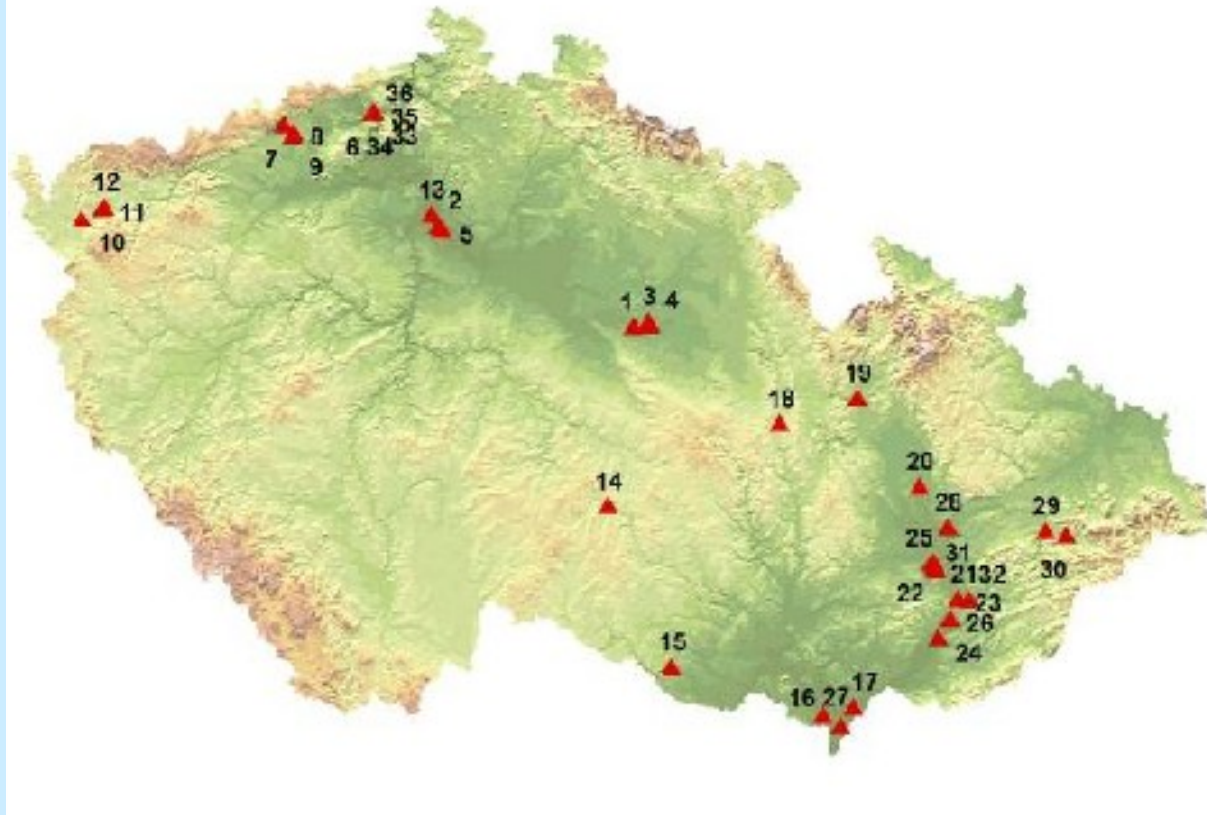
Ročně 1% nárůst, od 80. let náhrada PCBs

- Koncentrační hladiny SCCP v ČR: 4,58 (Beroun) - 180,75 ng.g⁻¹ s.v. (Zlín)
- Nejvíce zastoupeny C11 se 7, 8, 9 atomy chlóru
- % chlorace SCCP v sedimentech z ČR 60-70%

Nedostatek informací o CPs s vysokým bioakumulačním potenciálem v ŽP vyžaduje více analýz a testů

Screeningová studie kontaminace českých řek

Vzorky (2003/2004)



Vzorky sedimentů z
11 českých řek

Kaly

Výsledky

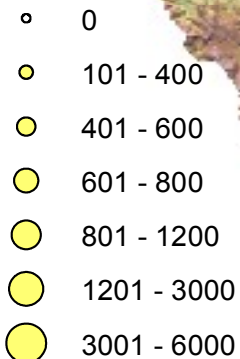
Labe (Ústí n. Labem) kaly
397 ng/g SCCPs
2301 ng/g MCCPs
2698 ng/g CPs

Ohře (Kynšperk)
89 ng/g SCCPs
5576 ng/g MCCPs
5665 ng/g CPs

Libišský potok (Neratovice)
347 ng/g SCCPs
1598 ng/g MCCPs
1945 ng/g CPs

Dřevnice
(Malenovice)
54 ng/g SCCPs
893 ng/g MCCPs
947 ng/g CPs

Dyje (Znojmo)
28 ng/g SCCPs
757 ng/g MCCPs
785 ng/g CPs



CPs koncentrace (ng/g)

Polychlorované parafíny s krátkým řetězcem (SCCPs)

Výroba ČR	Nevyráběl se, dovoz ze Slovenska (Slovenské chemické závody Nováky), systematická data o dovozu nejsou k dispozici. Celní správa nemá k dispozici informace o dovozu či transportu územím.
Použití ČR	Systematická data o spotřebě nejsou k dispozici.
Výskyt ČR	Ano, byl detekován ve vzorcích sedimentů ze všech hlavních českých řek i z regionální pozad'ové observatoře Košetice. Data jsou dostupná – RECETOX - TOCOEN & Associates.

Obsah

- ↪ POPs Protokol CRLTAP, Stockholmská úmluva
- ↪ Polychlorované naftalény
- ↪ Chlorované parafíny s krátkým řetězcem
- ↪ **Polybromované zhašeče hoření**
- ↪ Polyfluorované látky
- ↪ Další hodnocené látky
- ↪ Monitoring POPs
- ↪ Česká národní síť pro monitoring POPs ve volném ovzduší (MONET-CZ)
- ↪ Regionální monitoring POPs ve volném ovzduší ve Střední a východní Evropě (MONET-CEECs)

Flame retardants – zhášecí hoření

- ↪ Nechořlavé materiály, pro snížení nebezpečí požárů, interference se spalovacím procesem
- ↪ Široké použití v řadě produktů: umělé hmoty, textil, pěny...
- ↪ Bromované retardéry hoření - BFRs: nejlacinější alternativa - 40 % celkové produkce retardérů

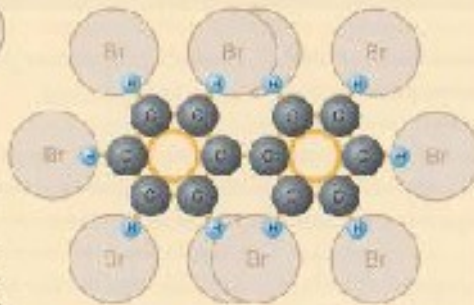
Flame retardants – zhášecé hoření

Brominated flame retardants

Hydrogen atom which can be replaced by a bromine atom



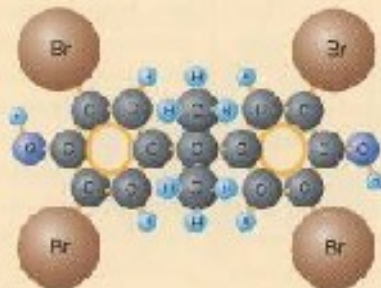
By the bromination of biphenyl and of diphenyl ether, it is in theory possible to produce 209 different congeners of PBBs and the same number of PBDEs, respectively. The top two diagrams illustrate the general structure of these functional molecules.



Polybrominated biphenyls (PBBs)



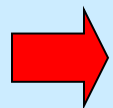
Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)



Tetrabromobisphenol-A (TBBP-A)

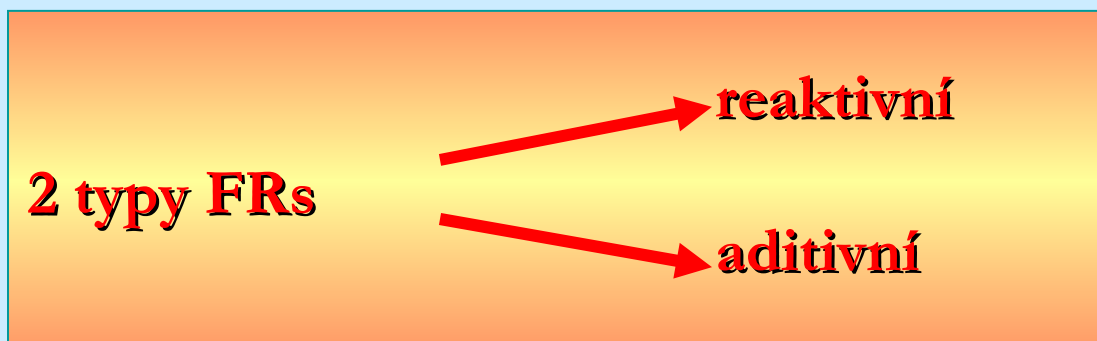
Tetrabromobisphenol-A is one of the most widely used of the brominated flame retardants.

Mechanismus zhášení hoření



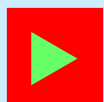
Teplo (nárůst teploty) → rozklad FRs (dříve než rozklad matrice polymeru) → vstup produktů zabraňujících / likvidujících požár

Ideální situace: retardant se rozkládá při teplotě přibližně o 50 °C nižší než polymer – **bromované reterdéry hoření (BFRs)** v kombinaci s mnoha polymery splňují tento požadavek

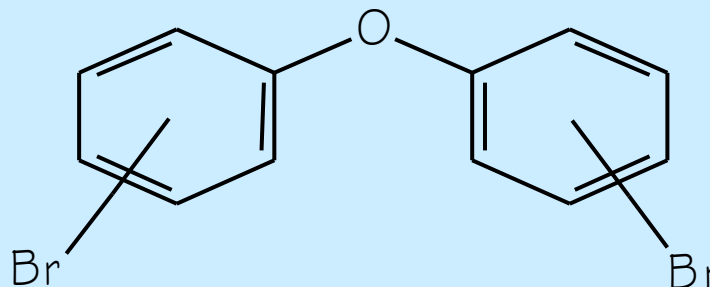


Aditivní zhášeče hoření

PBDEs

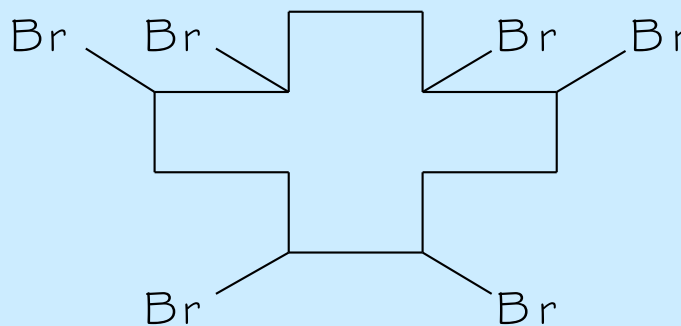
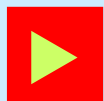


(DeBDE - 75 %)



Komerční technické směsi obsahující PBDEs: BROMKAL 70,
DE - 71, FR 1205....)

HBCD



Jak působí polybromované zhášeče hoření ?

- They are thermally labile
- Break down with heat – give off HBr (g)
- HBr ‘quenches’ flame
- Increases ‘flash-over’ time - More time to escape
- BFRs save lives, but are toxic and persistent!

Non-flame retarded:



Treated with PBDEs:



Fyzikálně-chemické vlastnosti PBDEs

BDE skupina	Molekulová hmotnost [(g.mol ⁻¹)]	Log K _{ow}	Stav	Rozpustnost ve vodě [mg.l ⁻¹ , 25°C]	Bod varu [°C]
TetraBDEs	485,8	5,87 – 6,16	l	0,07	Není dostupný
PentaBDEs	564,9	6,64 – 6,97	s	9.10 ⁻⁷	> 300
HexaBDEs	643,6	6,86 – 7,92	l	4.10 ⁻³	Není dostupný
DecaBDE	959,2	9,97	s	0,02 – 0,03	310

Hlavní použití aditivních BFRs

- ↪ **DekaBDE** – nejrozšířenější aditivní typ používaný ve vysoce resistantních polystyrenech, termoplastech, polyolefinech, PVC, elastomerech a textiliích
- ↪ **Další PBDEs** – izolace kabelů a rozvodů, elektronické spoje, stavební materiály (stěny, střechy), balící materiál
- ↪ **HBCD** - polystyrénové pěny a textilie

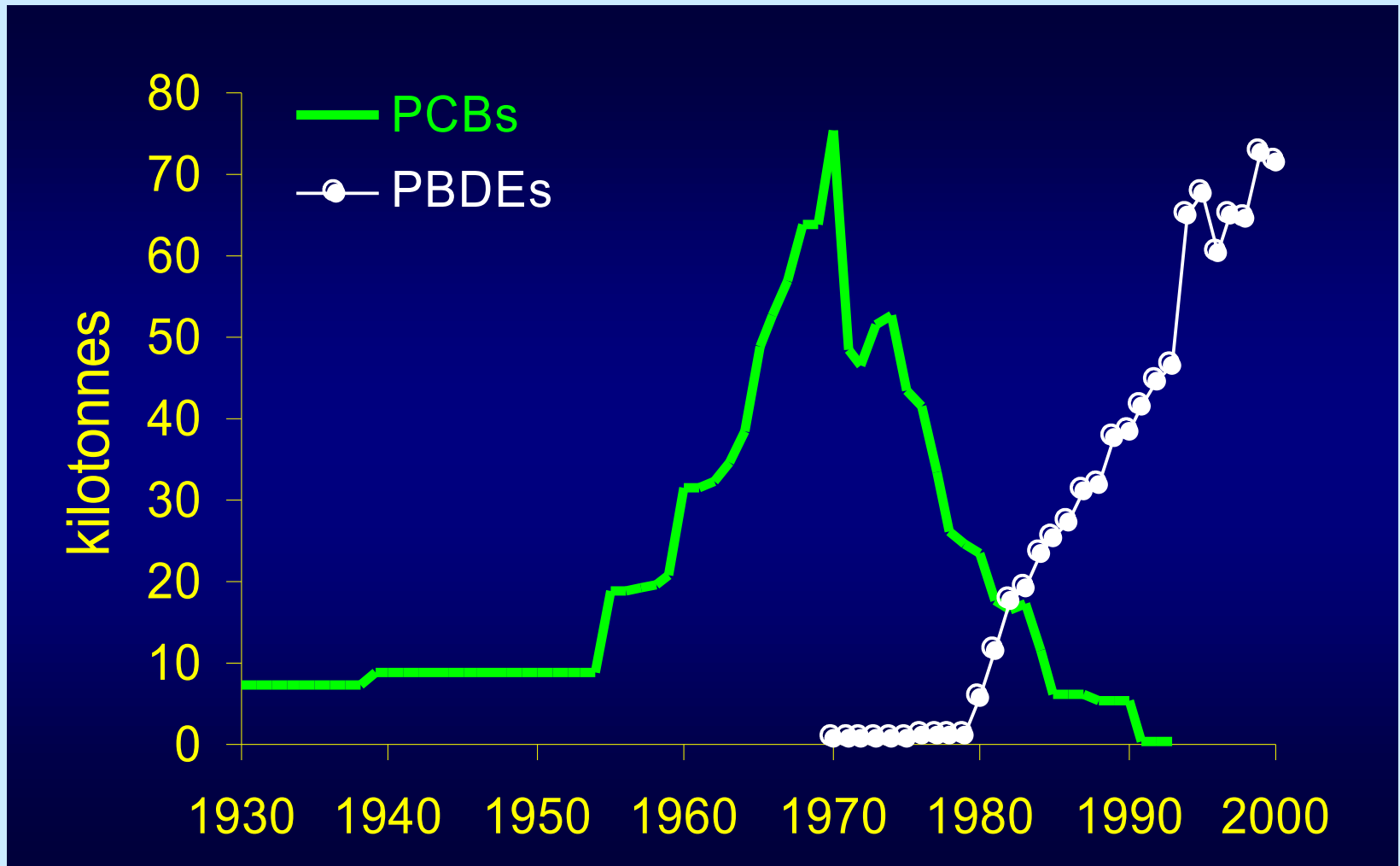
Výroba BFRs v t.r⁻¹ (2001)

Kontinent	PeBDE	OcBDE	DeBDE	TBBPA	HBCD
Evropa	8 290	1 375	24 300	21 600	3 100
Asie	210	450	7 500	13 800	8 900
Amerika	0	2 000	23 000	85 900	3 900
Celkem	8 500	3 825	54 800	121 300	15 900

Výskyt v prostředí

- ↪ 1979 (USA) – detekován v půdách, povrchové vodě a kalech
 - ↪ 80's – nálezy v dalších zemích
 - ↪ Výskyt v biotě včetně lidských tkáních
 - ↪ **Sedimenty** – dominantní BDE 209 (94 - 96 %)
 - ↪ **Biotické vzorky** – nejvyšší koncentrace BDE 47 (hlavní složka technických směsí); BDE 99, 100, 153 a 154 obvykle také detekovány ve vysokých koncentracích
- BDE 209** nedetekován ⇒ degradace
⇒ bionedostupný

Změny v časových trendech



PBDEs: Anna Palm (Pers. Comm.) PCBs: Breivik et al (2002)

Světová výroba PeBDE a hladiny výskytu PBDE v arktických organismech

Worldwide penta-BDE production, tonnes/year

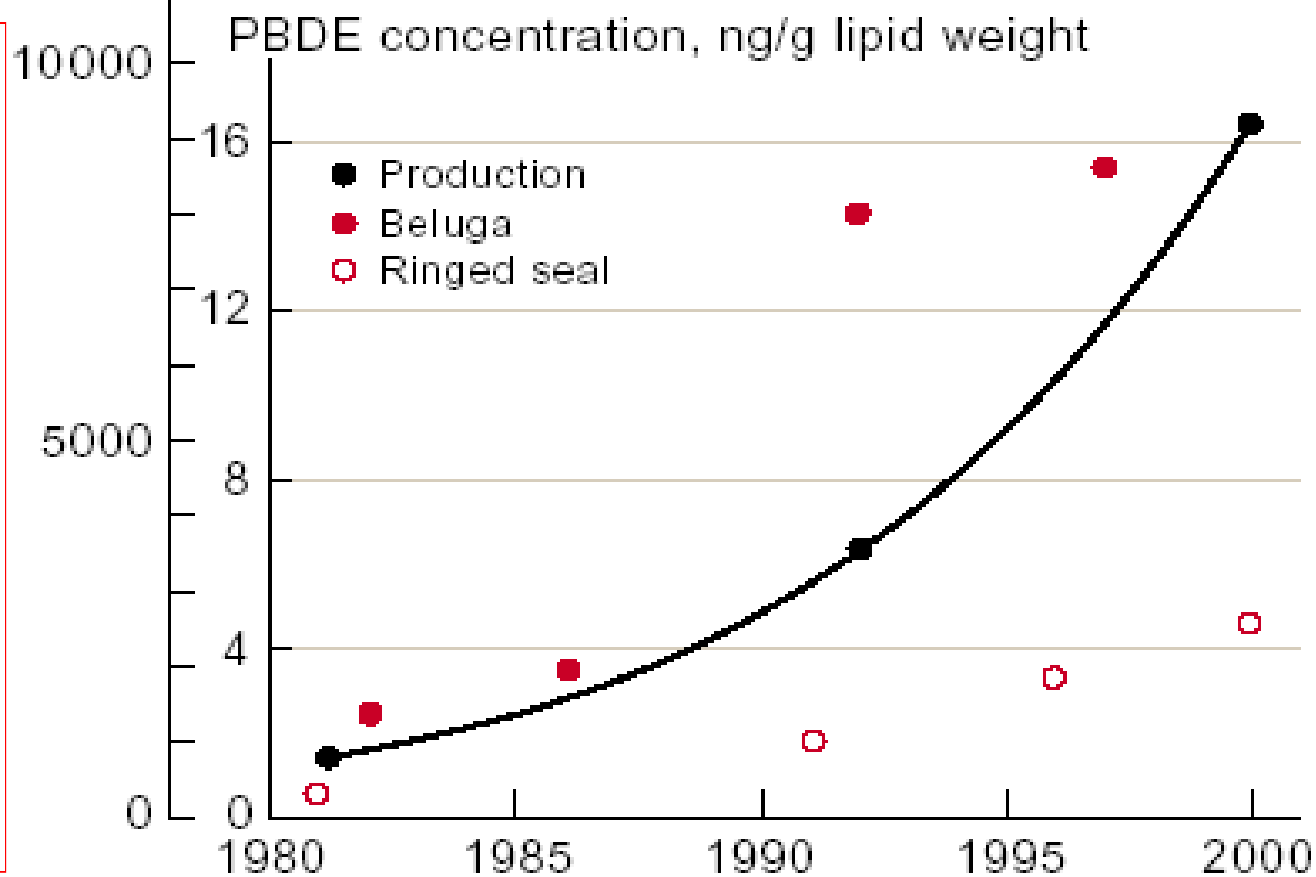


PHOTO: PŘESEN KIP CHOLT

RECETOX
RESEARCH CENTRE FOR ENVIRONMENTAL CHEMISTRY AND ECOTOXICOLOGY

Transformační produkty BFRs v prostředí

- ↪ hydroxy bromované difenyl ethery přírodně přítomné v prostředí - produkovány houbami *Dysidea herbecea* or *Phylospongia falascens*
- ↪ methoxy bromované difenyl ethery nalezené ve volně žijících organismech - produkovány *Phylospongia foliascens*

Antropogenní
zdroje

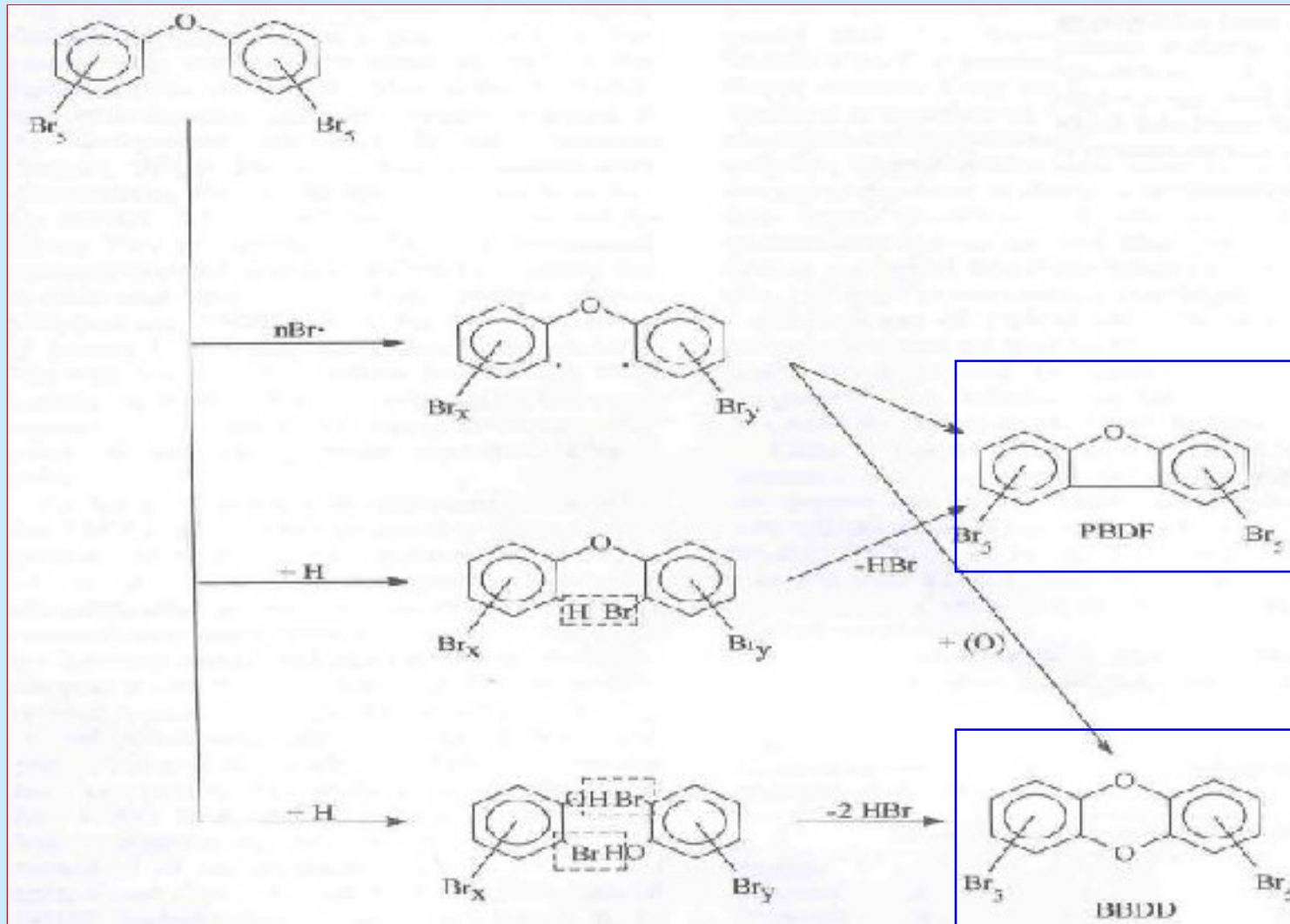


Vymývání ze skládek



Během spalování (Br dioxiny ?)

Možné mechanismy vzniku PBDDs/PBDFs z dekaBDE



Pentabromodifenyl ether (OBDE)

Výroba ČR	Nevyráběl se, o dovozu nejsou dostupné údaje
Použití ČR	Nejsou dostupné údaje, nutný kontakt dovozců
Výskyt ČR	Ano Hajšlová - projekt EU Fire - data k dispozici Veřejně přístupné - http://www.recetox.muni.cz/coe/index.php?id=42 nebo přímo: http://www.recetox.muni.cz/coe/sources/workshop_

Oktabromodifenyl ether (OBDE)

Výroba ČR	Nevyráběl se, o dovozu nejsou dostupné údaje
Použití ČR	Nejsou dostupné údaje, nutný kontakt dovozců
Výskyt ČR	VŠCHT Praha prováděla v rámci vědecko-výzkumných projektů EU i ČR sledování polybromovaných látek v sedimentech a biotě, údaje o výskytu má k dispozici i SZÚ Ostrava.

Dekabromodifenyl ether (OBDE)

Výroba ČR	Nevyráběl se, o dovozu nejsou dostupné údaje
Použití ČR	Používá se v ČR v elektrotechnickém průmyslu
Výskyt ČR	VŠCHT Praha prováděla v rámci vědecko-výzkumných projektů EU i ČR sledování polybromovaných látek v sedimentech a biotě, údaje o výskytu má k dispozici i SZÚ Ostrava.

Obsah

- ↪ POPs Protokol CRLTAP, Stockholmská úmluva
- ↪ Polychlorované naftalény
- ↪ Chlorované parafíny s krátkým řetězcem
- ↪ Polybromované zhašeče hoření
- ↪ **Polyfluorované látky**
- ↪ Další hodnocené látky
- ↪ Monitoring POPs
- ↪ Česká národní síť pro monitoring POPs ve volném ovzduší (MONET-CZ)
- ↪ Regionální monitoring POPs ve volném ovzduší ve Střední a východní Evropě (MONET-CEECs)

Co jsou perfluorované látky (PFCs)?

PFCs PerFluorinated Compounds

- ↗ Látky stálé v prostředí
- ↗ Bioakumulativní
- ↗ Celosvětově rozšířené
- ↗ Plně fluorované

Uses of Fluorinated Surfactants

Adhesives: **Wetting agents**

Antifogging: **Glass surfaces**

Antistatic agents: **Microchip manufacture**

Cement additives: **Reduce shrinkage of cement**

Cleaners for hard surfaces: **Floor Polishes**

Coatings: **Paint additives, waxes**

Cosmetics: **Hair-conditioning**

Electronics: **Insulators**

Electroplating: **Chromium, copper and nickel**

Etching: **Glass**

Fire-Fighting Foams: **Formulated to float on flammable liquids**

Herbicides and Insecticides: **Wetting agents**

Leather: **Provide water and oil repellency**

Paper: **Oil and water repellency**

Textiles: **Polyester etc. to impart soil, oil and water repellency.**

Major use is in carpeting

Charakteristika – fluorované deriváty

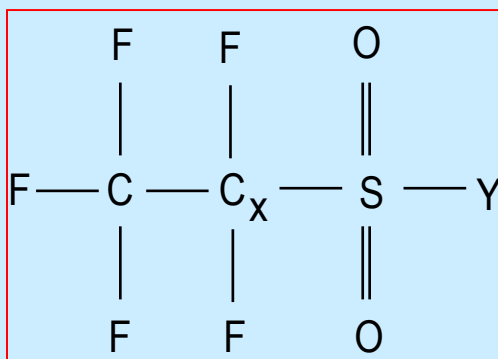
- ↪ **FOCs** **F**luorinated **O**rganic **C**ompounds
- ↪ **Vlastnosti:** odolnost vůči hydrolýze, fotolýze, mikrobiální degradaci a metabolismu obratlovců
- ↪ **Zástupci:** freony, teflon, halothan
- ↪ **Známá produkce rostlinami:** rod *Dichapetalum*

Charakteristika – perfluorované deriváty

- ↪ **Látky plně fluorované**
- ↪ **Jedinečné fyzikální, chemické a biologické vlastnosti**
- ↪ **Zástupci:** perfluorované alifatické uhlovodíky
perfluorované karboxyly
perfluorované sulfonáty

Charakteristika – sulfonované perfluorochemikálie

Struktura:



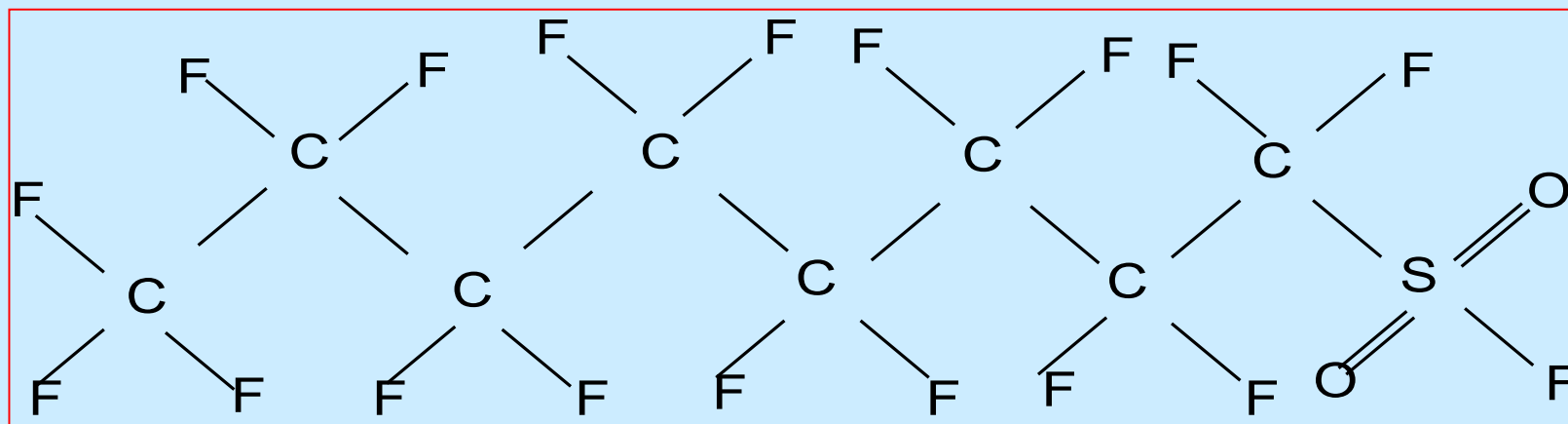
$x = 4 - 10$, $Y = \text{OH}$, OM^\dagger , nebo NH_2

Vlastnosti:

- ↪ Řetězce hydrofobní
- ↪ Lipofobní vlastnosti surfaktantů, snižují povrchové napětí vody, silná smáčedla

Charakteristika – PFOS (perfluorooktansulfonáty) a příbuzné látky

- ↪ **Základní stavební jednotka:** perfluorooktansulfonyl fluorid (POSF)



- ↪ **Příbuzné látky:** PFOA Perfluorované kyseliny

- ↪ **Globální produkce, bioakumulace, perzistence**

PFOS – vlastnosti, výroba, použití

- ↪ **Stabilní molekula**
- ↪ **Surfaktant v řadě aplikací:** hasicí pěny, povrchové úpravy
- ↪ **Výroba:** elektrochemická fluorizace
nákladný proces
výsledkem je směs homologů a isomerů

PFOA – vlastnosti, použití

- ↪ **Syntetická chemikálie**
- ↪ **Aditivum ve výrobě fluoropolymerů**

Fluoropolymery – ohnivzdornost, vodoodpudivost

Užití:

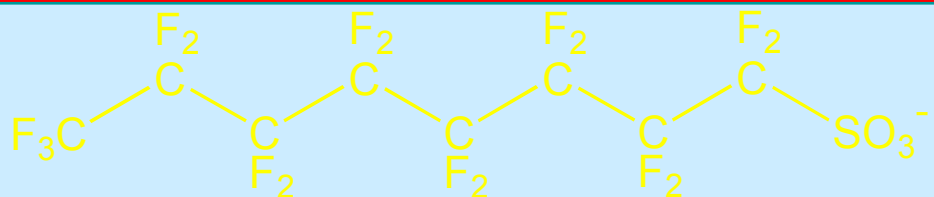
- ↪ nepřilnavé povrchy kuchyňského nádobí
- ↪ povrchové ochrany
- ↪ průmysl (automobilový, kosmický...)
- ↪ chemické procesy

PFOS & PFOA

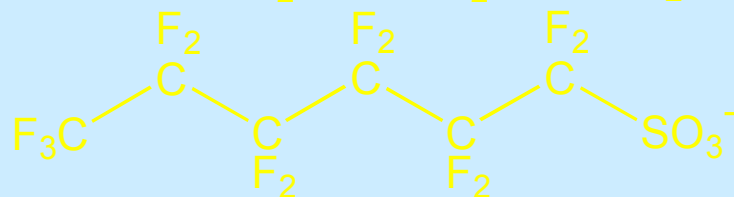
- ↪ **Celosvětová produkce** není známá
- ↪ **Hlavní producent** – společnost 3M (v roce 2000 produkce téměř 3 000 t, z toho 37% použito na povrchové aplikace a 42% na produkty papírenství; další použití: hasicí pěny, alkalická čistidla, leštidla, šampony, insekticidy)

Perfluorované sloučeniny

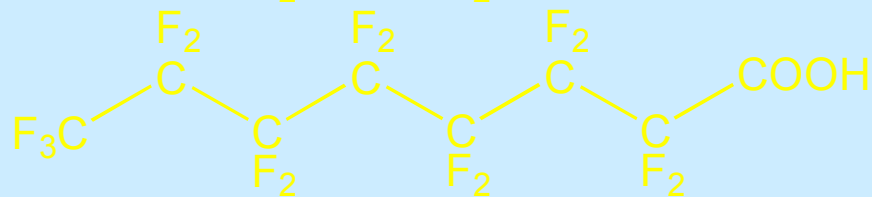
PFOS



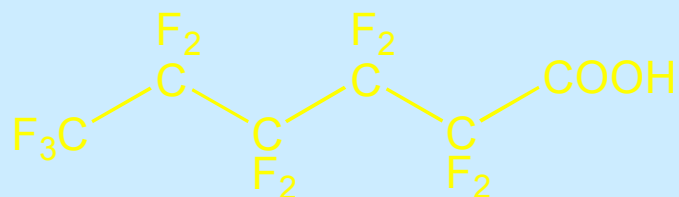
PFHS



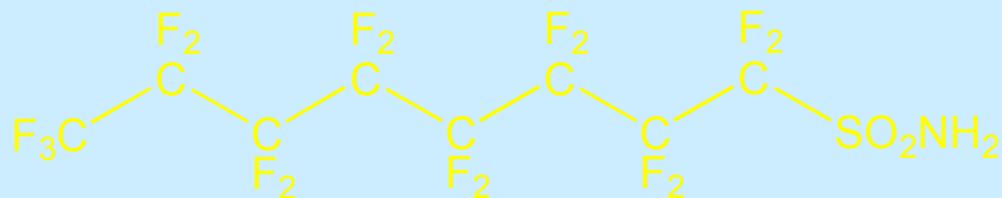
PFOA



PFHA



PFOSA



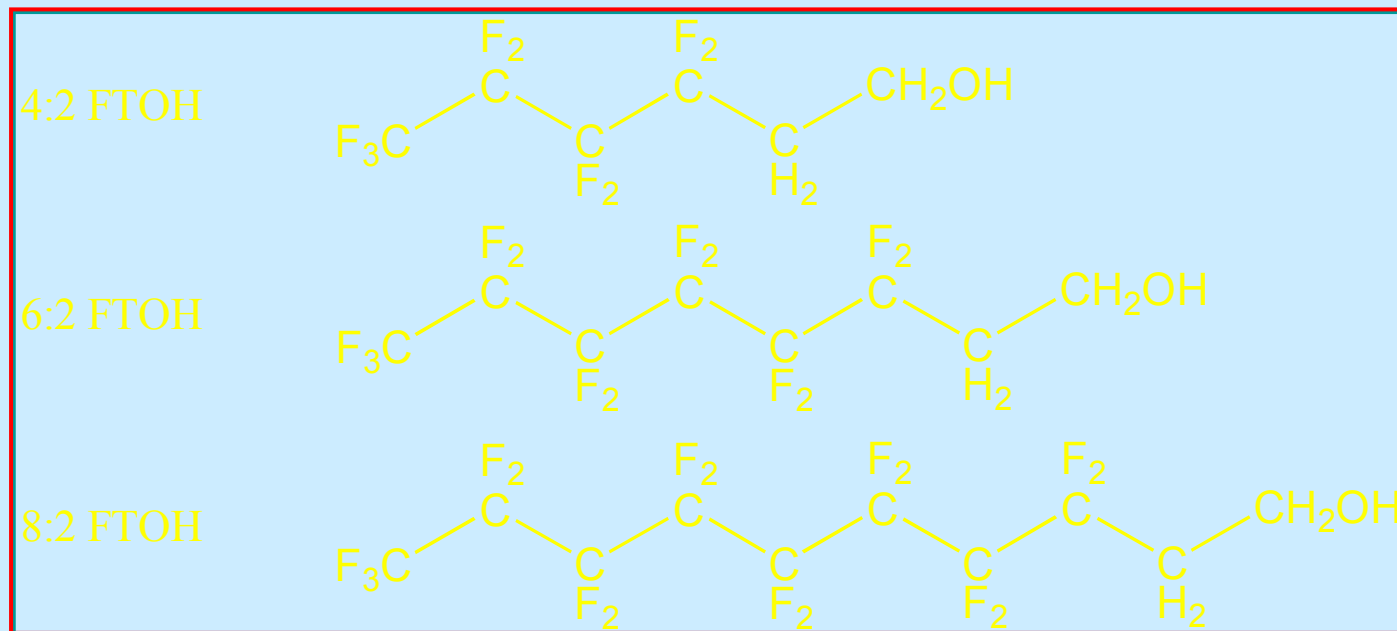
Výroba:

Elektrochemická
fluorinace
(alternativně
telomerizace)

Vede k přímým a
lomeným řetězcům
se sudým nebo
lichým počtem C
atomů.

Analýza LC-MS

Perfluorované telomer alkoholy (FTOH)



Výroba: telomerizace

Vede výlučně k přímým řetězcům se sudým počtem atomů C

Analýza GC-MS nebo LC-MS

Environmentální chemie

- ↪ **Osud a chování PFCs** v prostředí dán vlastnostmi těchto látek a vlastnostmi prostředí, v němž se vyskytují
- ↪ **Způsob transportu** do vzdálených oblastí není zcela objasněn; sloučeniny téměř kompletně ionizují a stávají se tak méně těkavými, jejich tlak par je totožný s tlakem jiných, globálně distribuovaných sloučenin, jako jsou DDT a PCBs; nízká rozpustnost ve vodě ⇒ snížení rozdělovacího koeficientu voda - vzduch ⇒ pokles schopnosti transportu vzduchem

Environmentální chemie – výskyt v lidských tkáních

- ↪ Organofluorované sloučeniny v lidské krvi poprvé zjištěny v roce **1968 v USA**
- ↪ Analýzy krevního séra zaměstnanců **výroben fluorochemikálií**
- ↪ PFOS a PFOA nalezeny v koncentracích 12,8 a 114 mg.ml⁻¹ séra
- ↪ Spojováno s výskytem nádorů nejméně 4 různých orgánů a se vzrůstajícím počtem rakoviny prostaty u zaměstnanců pracujících s PFOA

Environmentální chemie

- ↪ **Možné vysvětlení transportu** – prekurzory PFOS: vyšší tlak par a nižší rozpustnost ve vodě ⇒ transport atmosférou nebo vodou, následně metabolizace na PFOS v živočiších
- ↪ **Některé prekurzory PFOS:**

n – ethyl perfluorooktansulfonamid ethanol

n – methyl perfluorooktansulfonamid ethanol

Environmentální chemie – výskyt PFOS v tkáních živočichů

- ↪ Studie potenciální **bioakumulace a biomagnifikace**
- ↪ Účinky PFCs spojovány se vzrůstem úmrtnosti plodů, snižováním hmotnosti orgánů apod.

Závěr

- ↪ **Nepředvídatelné mechanismy účinku, další druhy organismů exponované PFCs => potřeba získávat stále další informace o toxicitě, chování a osudu těchto látek v prostředí**
- ↪ **Produkce postupně omezována, nutnost monitoringu**
- ↪ **Perzistence** ⇒ tyto látky budou pravděpodobně ještě dlouhou dobu kontaminanty prostředí a potravních řetězců

Perfluorooktyl sulfonát (PFOS)

Výroba ČR	Pravděpodobně se v ČR nevyrábí/nevyráběl, nejsou k dispozici data o dovozu.
Použití ČR	Systematická data o spotřebě nejsou k dispozici.
Výskyt ČR	Nejsou k dispozici informace o výskytu.

Obsah

- ↪ POPs Protokol CRLTAP, Stockholmská úmluva
- ↪ Polychlorované naftalény
- ↪ Chlorované parafíny s krátkým řetězcem
- ↪ Polybromované zhašeče hoření
- ↪ Polyfluorované látky
- ↪ **Další hodnocené látky**
- ↪ Monitoring POPs
- ↪ Česká národní síť pro monitoring POPs ve volném ovzduší (MONET-CZ)
- ↪ Regionální monitoring POPs ve volném ovzduší ve Střední a východní Evropě (MONET-CEECs)

Hexachlorbutadien (HeCBD)

Výroba ČR	Není známo, pravděpodobně se nevyráběl.
Použití ČR	Nejsou dostupné údaje o dovozu, použití není dokumentováno, nutné provedení inventury. V IRZ vykazuje Fosfa a.s. 0,01 kg ročně HcCBD v odpadních vodách na základě měření a Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. 161 289,6 kg v odpadech (R, D) na základě výpočtu.
Výskyt ČR	Látka byla epizodicky detekována, neexistuje systematické sledování

Pentachlorbenzen (PeCBz)

Pentachlorbenzen (PeCBz)

Výroba ČR

V ČR se nevyrábí

Použití ČR

Pravděpodobně ano, nejsou k dispozici údaje.
V IRZ vykazuje Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. 26 881,6 kg PeCBz ročně v odpadech (R, D) na základě výpočtu.

Výskyt ČR

Ano, byl detekován ve vzorcích z regionální pozadové observatoře Košetice. Data jsou dostupná - RECETOX - TOCOEN & Associates.

Obsah

- ↪ POPs Protokol CRLTAP, Stockholmská úmluva
- ↪ Polychlorované naftalény
- ↪ Chlorované parafíny s krátkým řetězcem
- ↪ Polybromované zhašeče hoření
- ↪ Polyfluorované látky
- ↪ Další hodnocené látky
- ↪ **Monitoring POPs**
- ↪ Česká národní síť pro monitoring POPs ve volném ovzduší (MONET-CZ)
- ↪ Regionální monitoring POPs ve volném ovzduší ve Střední a východní Evropě (MONET-CEECs)

Regional approaches

Regional:

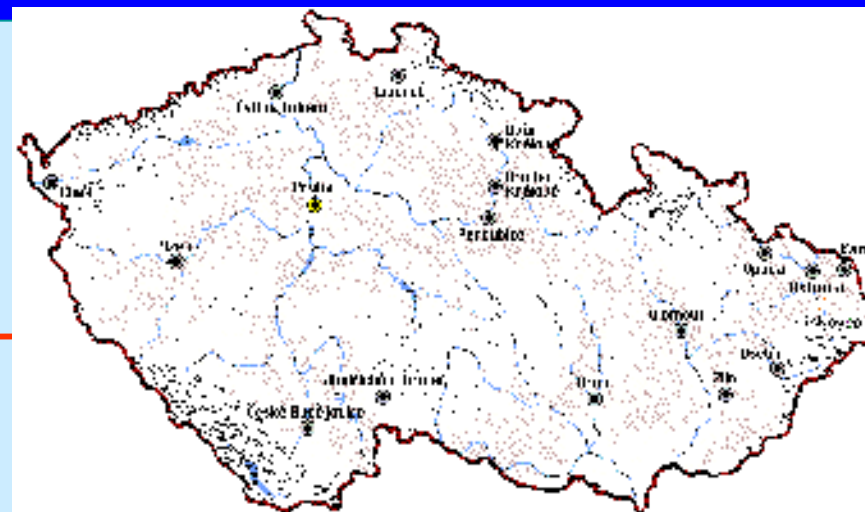
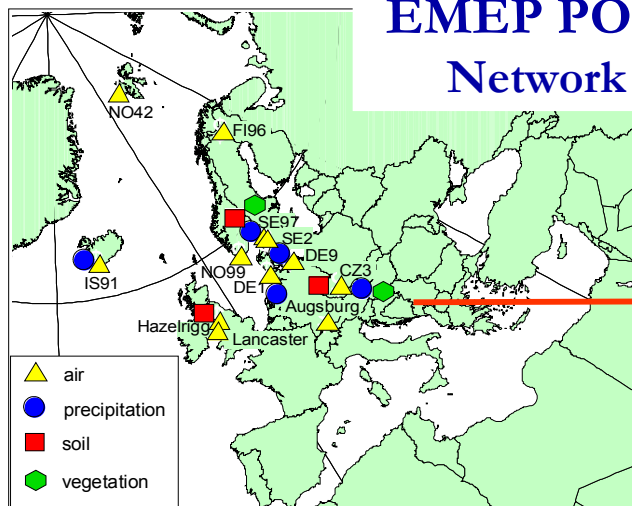
- ↪ UN ECE Convention on Long Range Transboundary Air Pollution – POPs Protocol
- ↪ EMEP Activities

Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe

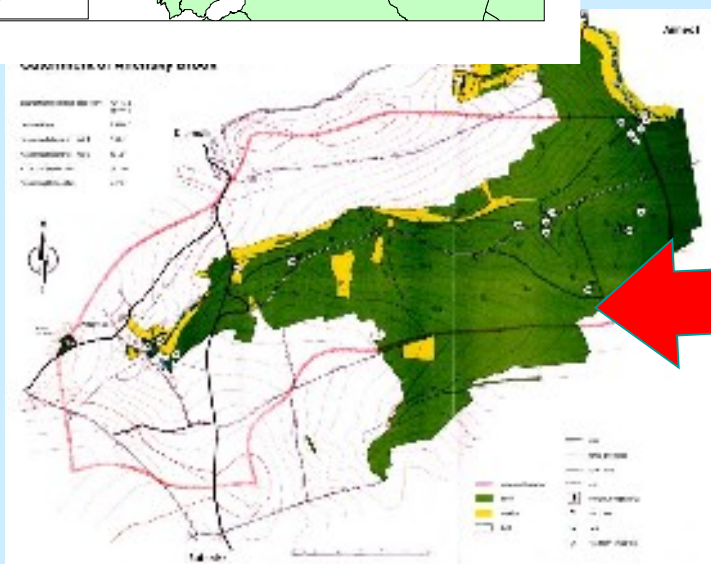


Regionální monitoring POPs

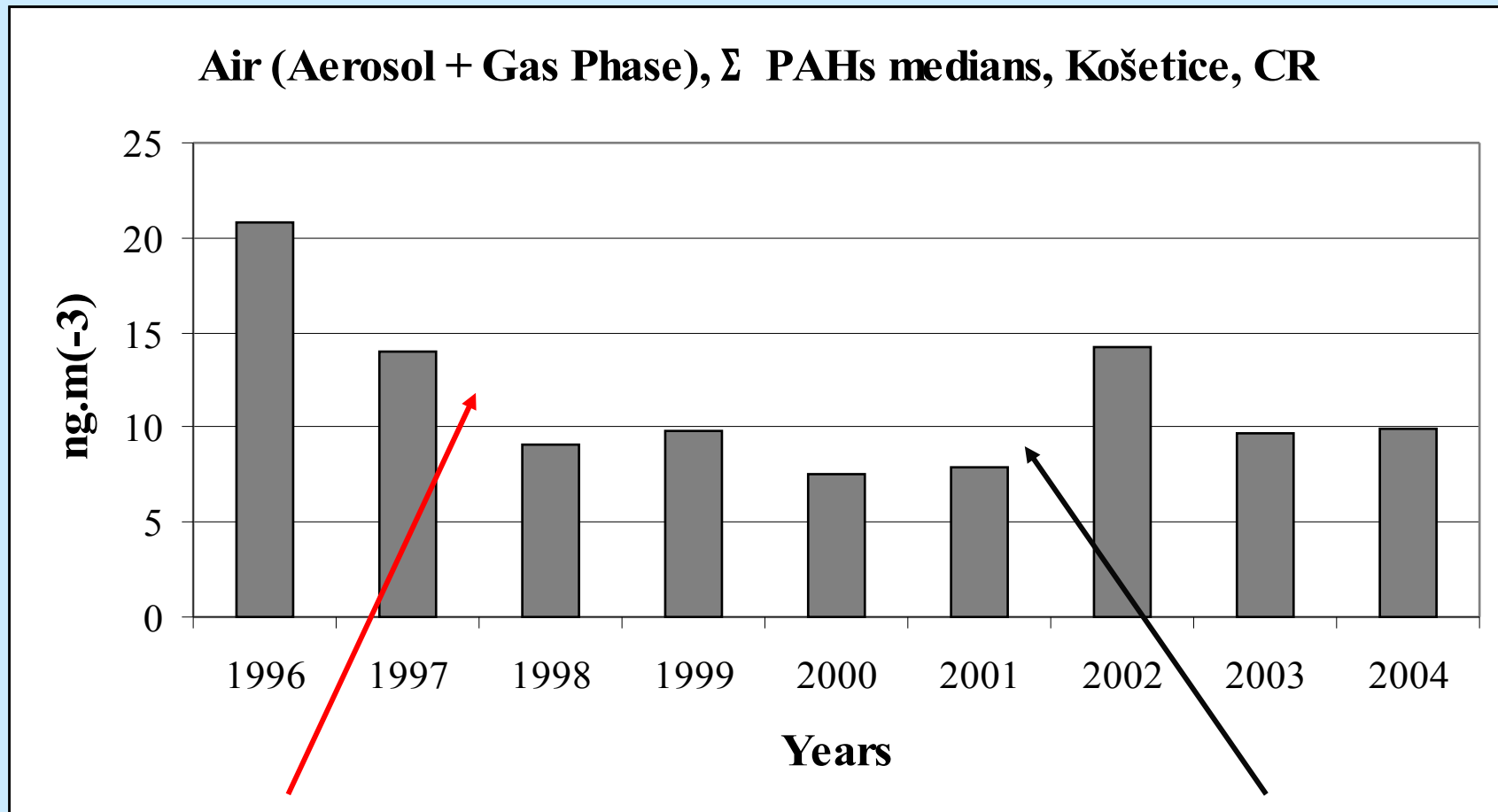
EMEP POPs Network



Observatoř Košetice



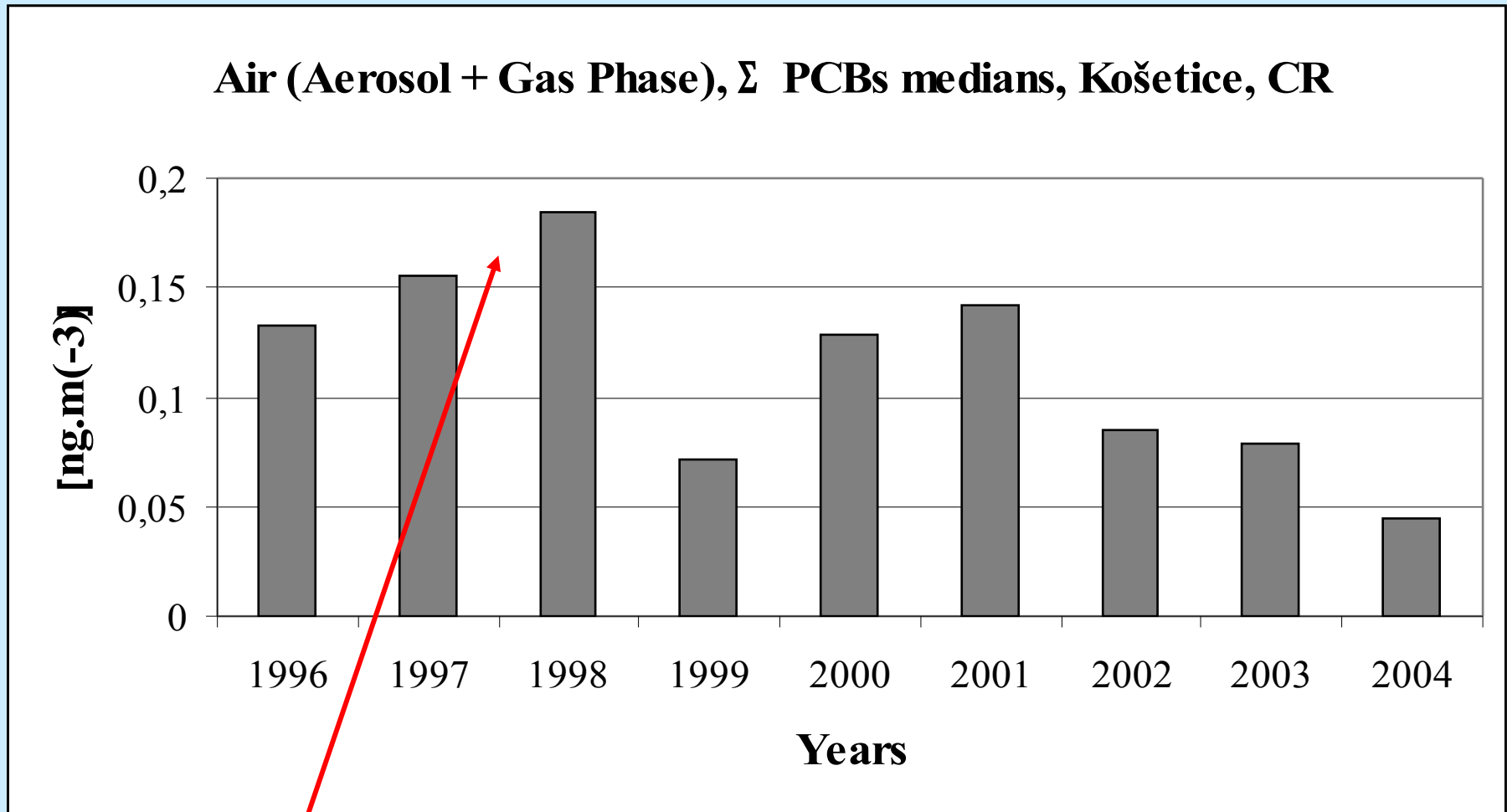
Σ 16 PAHs ve volném ovzduší, observatoř Košetice, časové trendy, mediány, odběr jednou týdně, 1996 - 2004 [$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$]



Ekonomické změny, opatření ke snížení znečištění ovzduší, plynofikace, snížení emisí

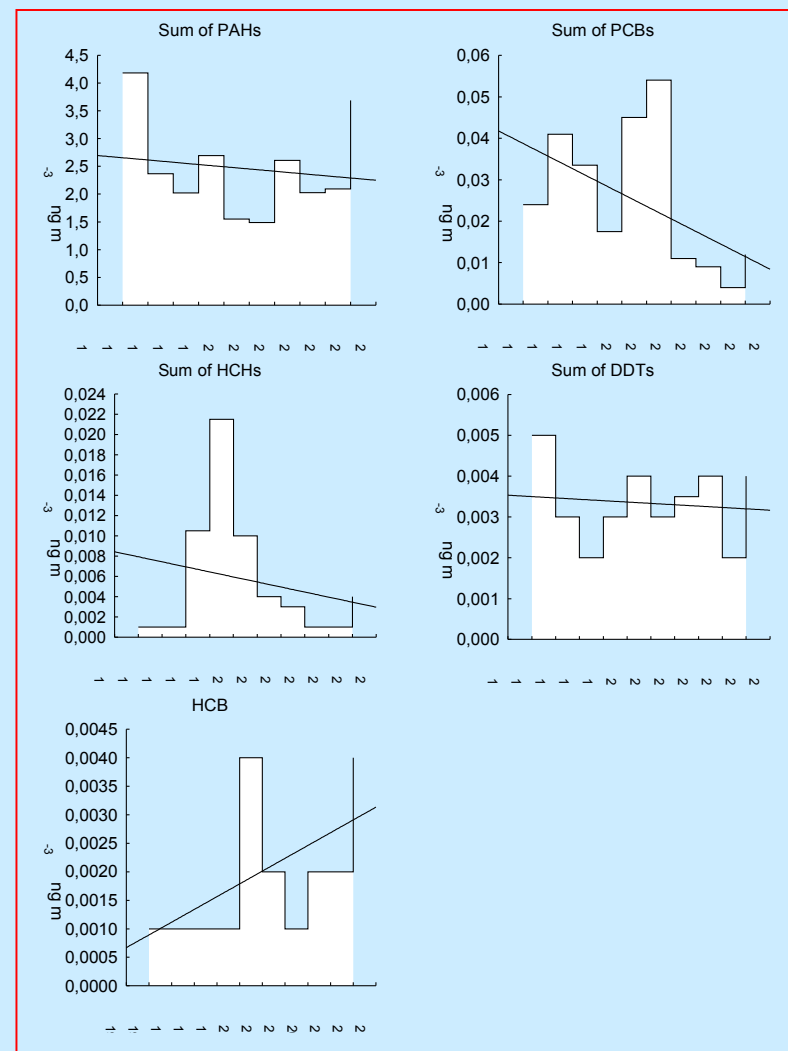
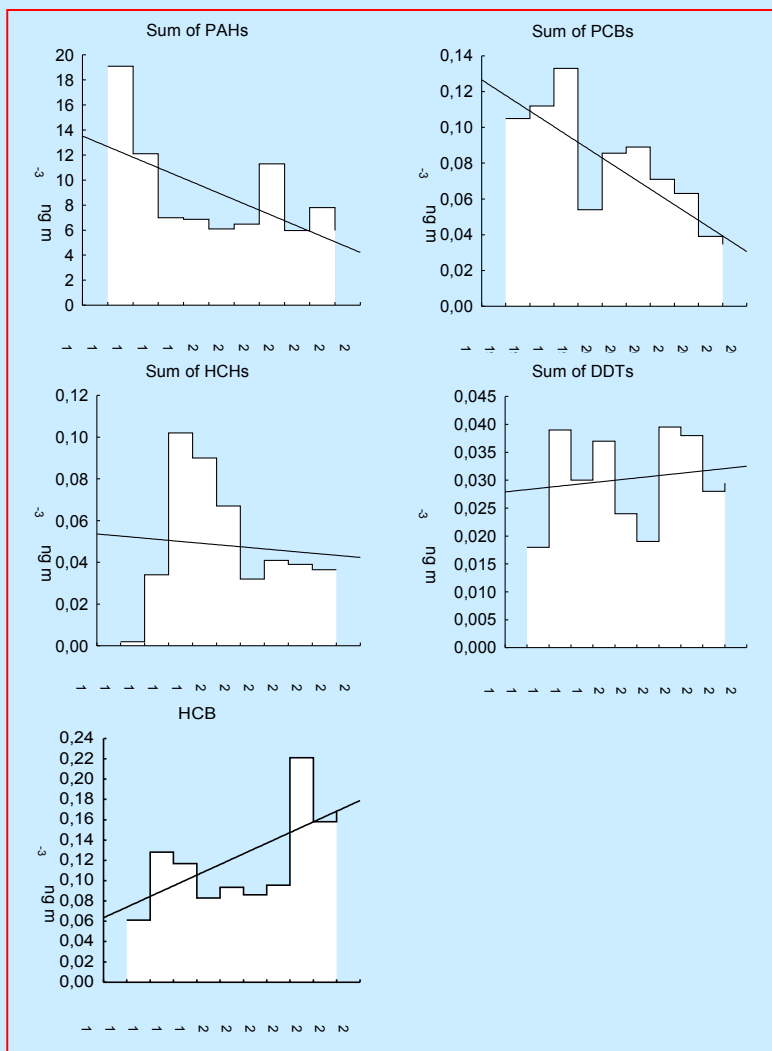
Vyšší ceny plynu, návrat ke spalování uhlí v domácích topeništích

Σ 7 PCBs ve volném ovzduší, observatoř Košetice, časové trendy, mediány, odběr jednou týdně, 1996 - 2004 [ng.m⁻³]

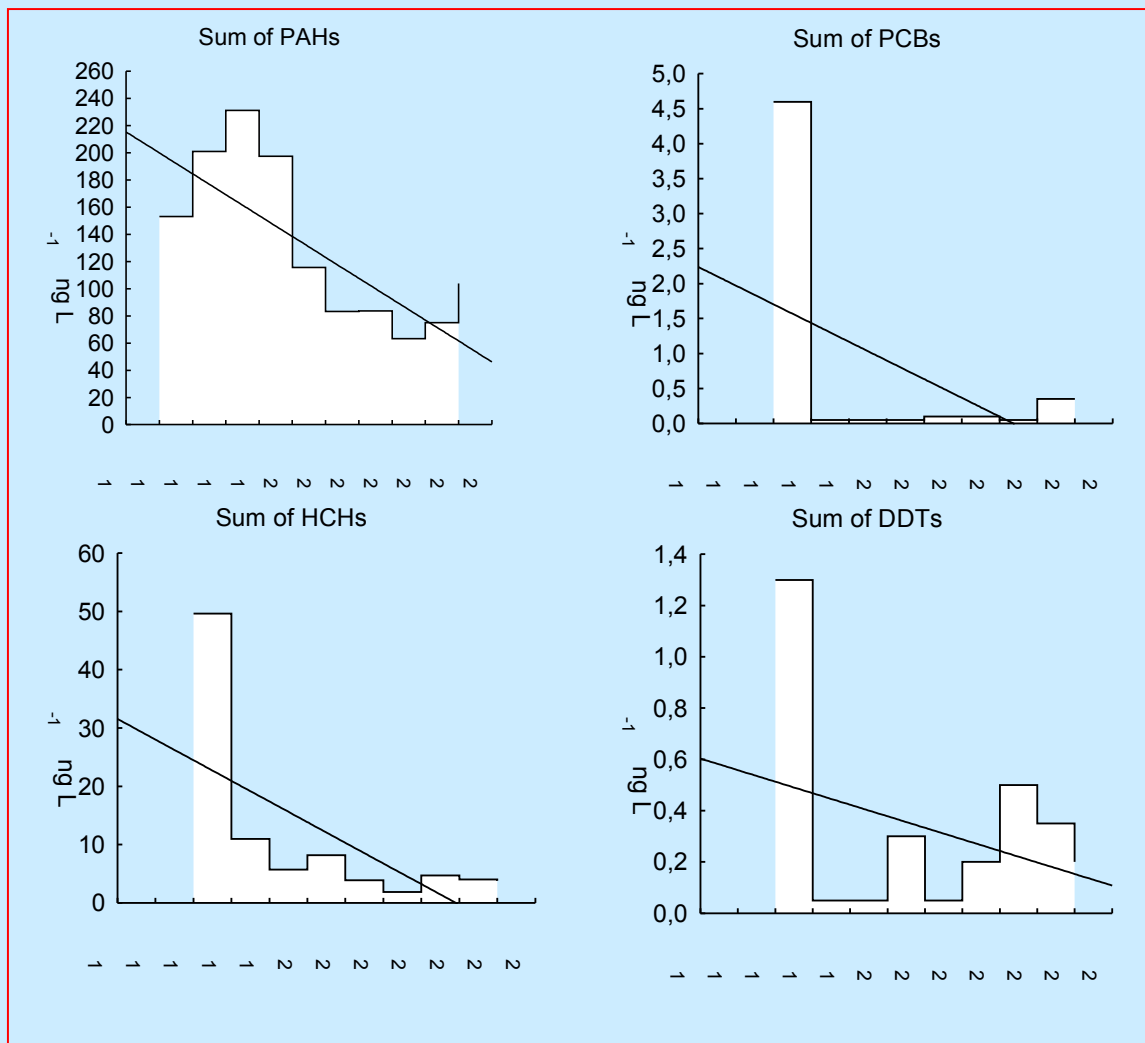


Vlivy povodní na Moravě, 1997 ???

Časové trendy POPs ve volném ovzduší, plynná a aerosolová frakce



Časové trendy koncentrací POPs v mokré depozici



Nástroje SÚ – Hodnocení účinnosti

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)*

Článek 16 – ‘účinnost’ bude hodnocena po 4 látek:



Data z monitoringu



Regionální a globální environmentální transport

Globální monitoring – volné ovzduší



UNITED NATIONS
ENVIRONMENT PROGRAMME
CHEMICALS



Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants

1st edition
June 2004



Prepared by UNEP Chemicals
Geneva, Switzerland

**UNEP - Stockholm Convention on POPs
“Effectiveness Evaluation”**

Volné ovzduší

Mušle

Další druhy bioty

Mateřské mléko

Volné ovzduší:

**Pasivní vzorkovače jako
komplementární metoda pro
aktivní odběry.**



Bez čerpadla a proudu

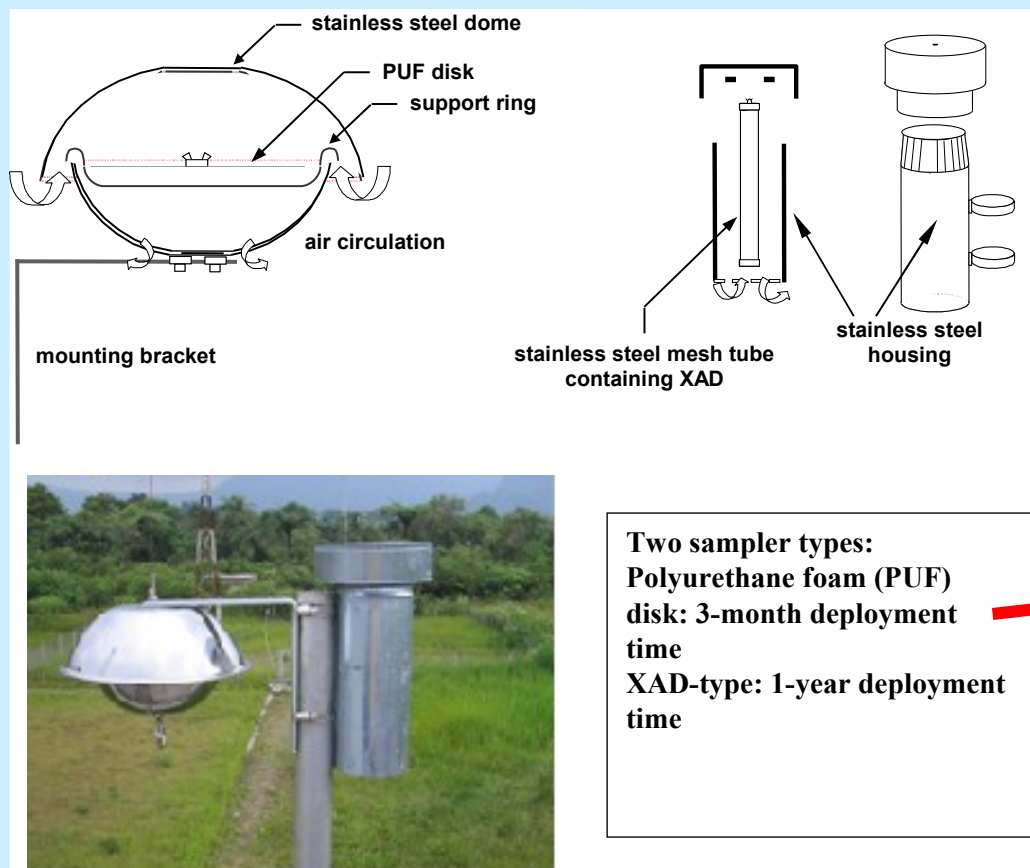


Malé a laciné



Jednoduché

Global monitoring plan



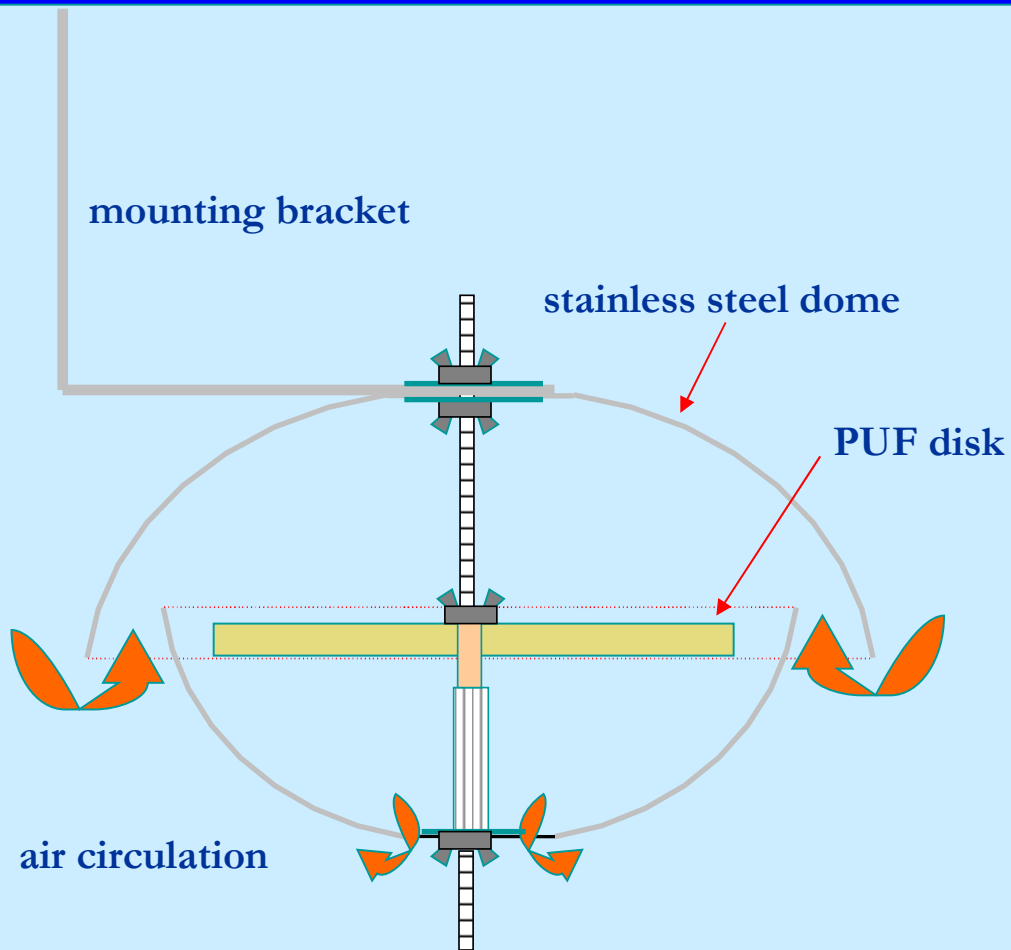
3 months exposure time is too long in Europe

Schematics and photograph of PUF-disk (left) and XAD-based passive air samplers

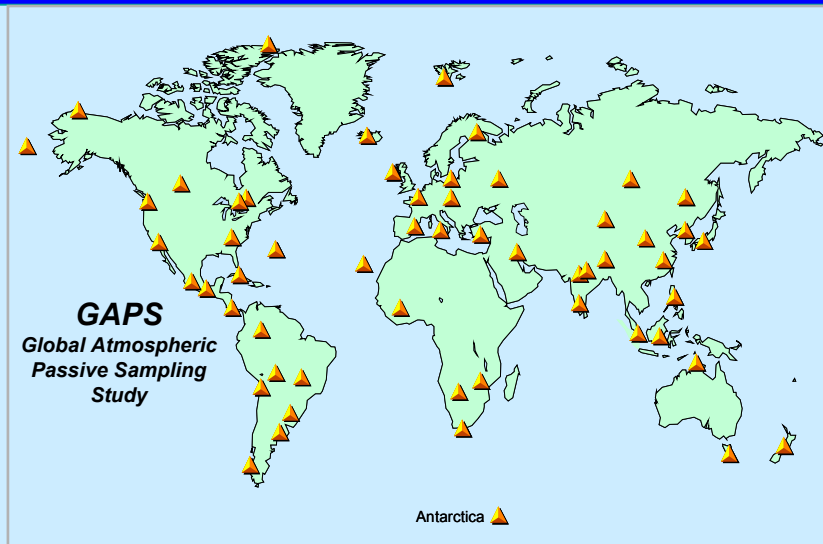
Obsah

- ↪ POPs Protokol CRLTAP, Stockholmská úmluva
- ↪ Polychlorované naftalény
- ↪ Chlorované parafíny s krátkým řetězcem
- ↪ Polybromované zhašeče hoření
- ↪ Polyfluorované látky
- ↪ Další hodnocené látky
- ↪ Monitoring POPs
- ↪ **Česká národní síť pro monitoring POPs ve volném ovzduší (MONET-CZ)**
- ↪ Regionální monitoring POPs ve volném ovzduší ve Střední a východní Evropě (MONET-CEECs)

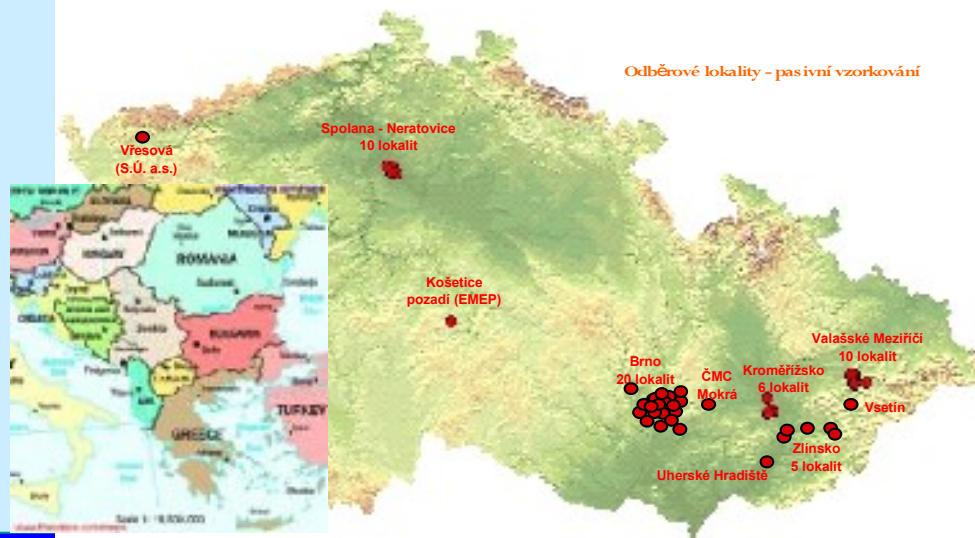
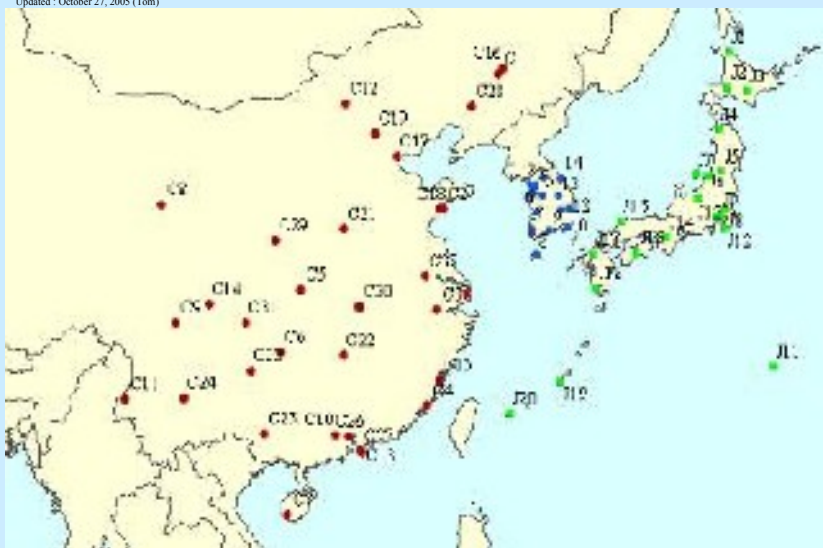
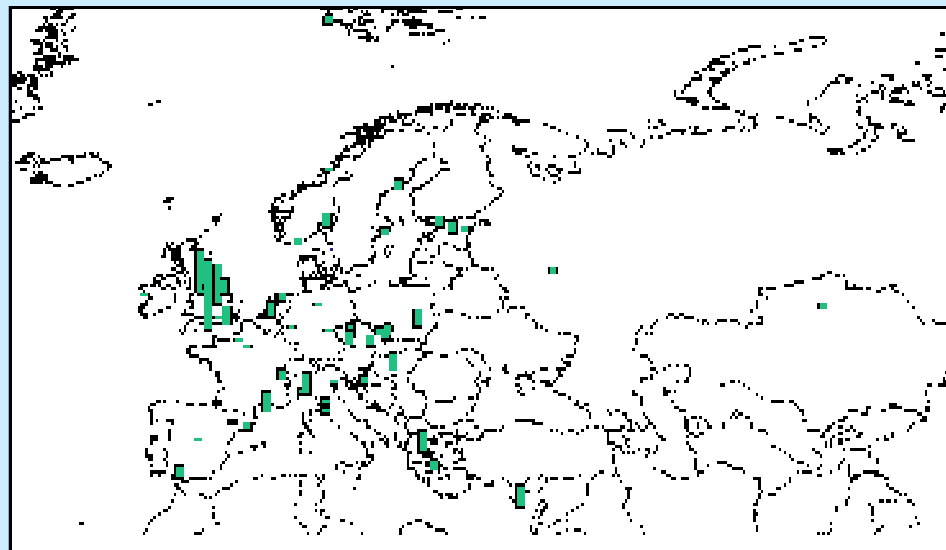
Pasivní vzorkovače pro odběr POPs ve volném ovzduší



POPs ve volném ovzduší – prostorové mapování



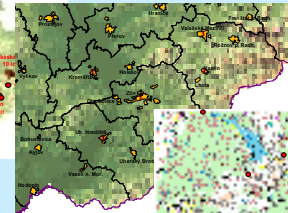
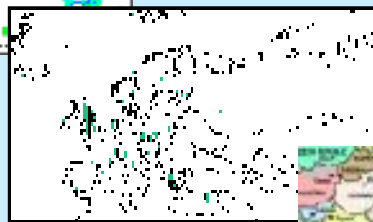
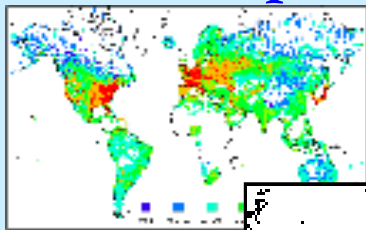
Updated: October 27, 2005 (Tom)



Pasivní vzorkování



Časové a prostorové trendy na globální, regionální a lokální úrovni



Pasivní vzorkovače pro stanovení POPs ve volném ovzduší

Koncepční přístup centra RECETOX:

- ⑤ Využitelnost pro monitoring na globální, regionální, lokální úrovni
- ⑤ Vývoj a založení monitorovací sítě v České republice (MONET_CZ) a CEECs (MONET-CEECs)
- ⑤ Vliv environmentálních faktorů
- ⑤ Studium místních vlivů
- ⑤ Studium časových a prostorových trendů
- ⑤ Aplikace pro toxikologické testování

Metodika pasivního vzorkování volného ovzduší

TOCOEN REPORT No. 300

February 2006

<http://www.recetox.muni.cz/>

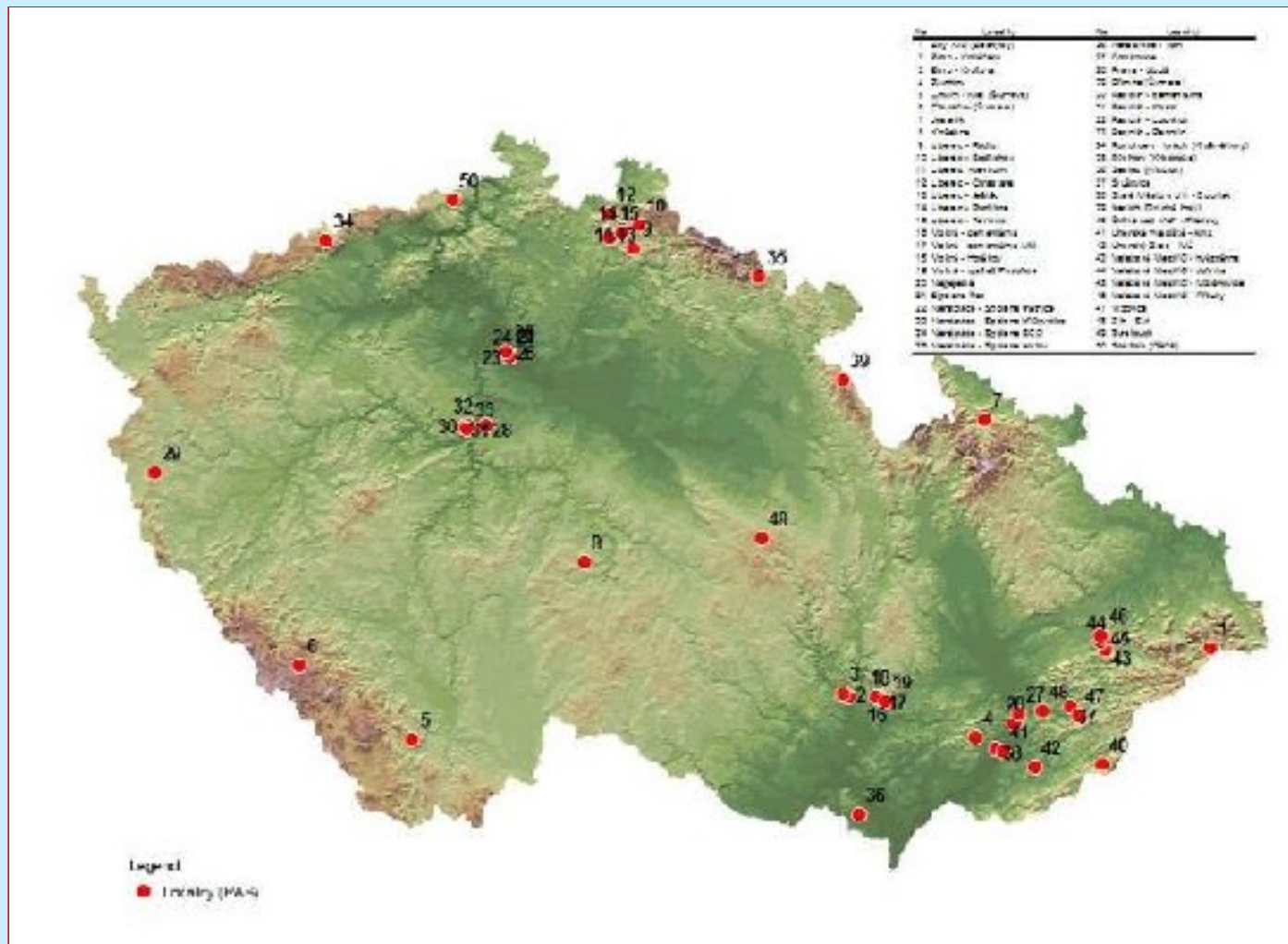
or

<http://www.recetox.eu/>

Including a photo-guide



Česká národní monitorovací síť POPs ve volném ovzduší metodou pasivního vzorkování (MONET_CZ)

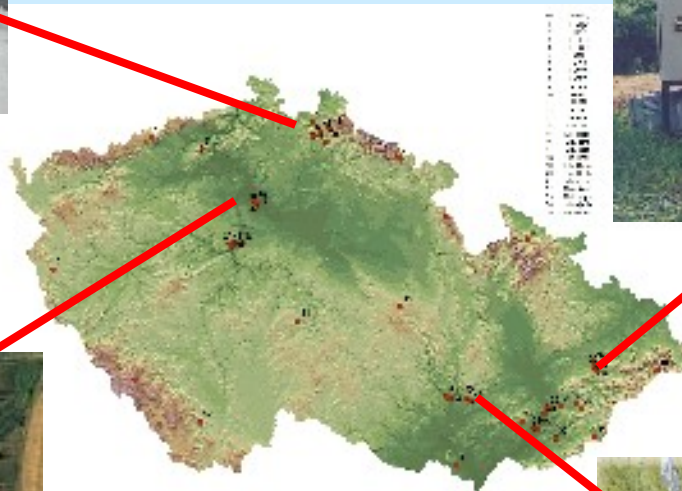


Studium modelových zdrojů POPs a studium lokálních vlivů



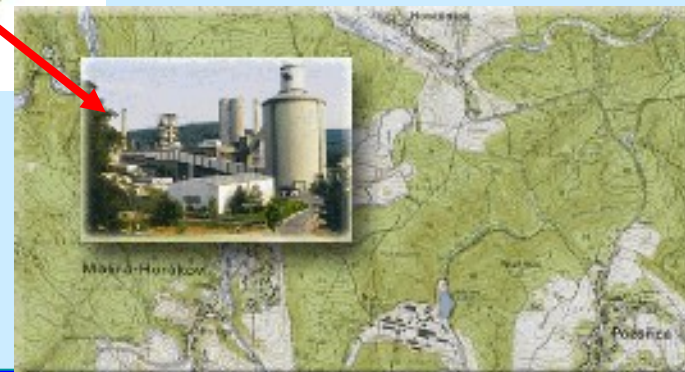
Spalovny odpadů

Spolana Neratovice



DEZA Valašské Meziříčí

Cementárny



Konsorcium MONET-CZ

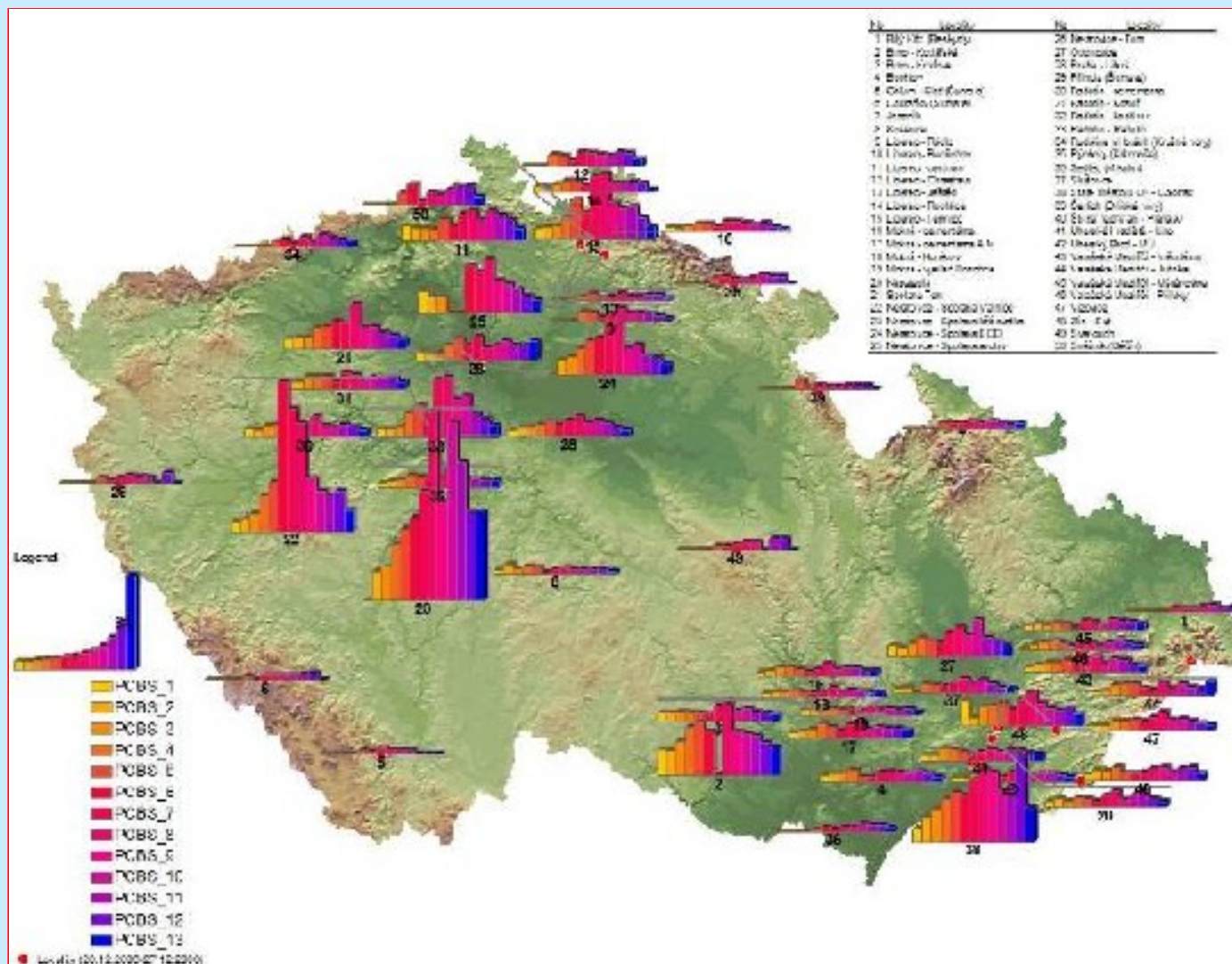
Cíle projektu Modelové monitorovací sítě

- ↪ Dlouhodobé sledování prostorových a časových trendů v distribuci POPs v prostředí
- ↪ Sledování vlivu bodových a difúzních zdrojů
- ↪ Studium dálkového transportu těchto látek
- ↪ Splnění závazků ČR vyplývajících z mezinárodních úmluv
- ↪ Zavedení světově unikátní monitorovací sítě sloužící jako model

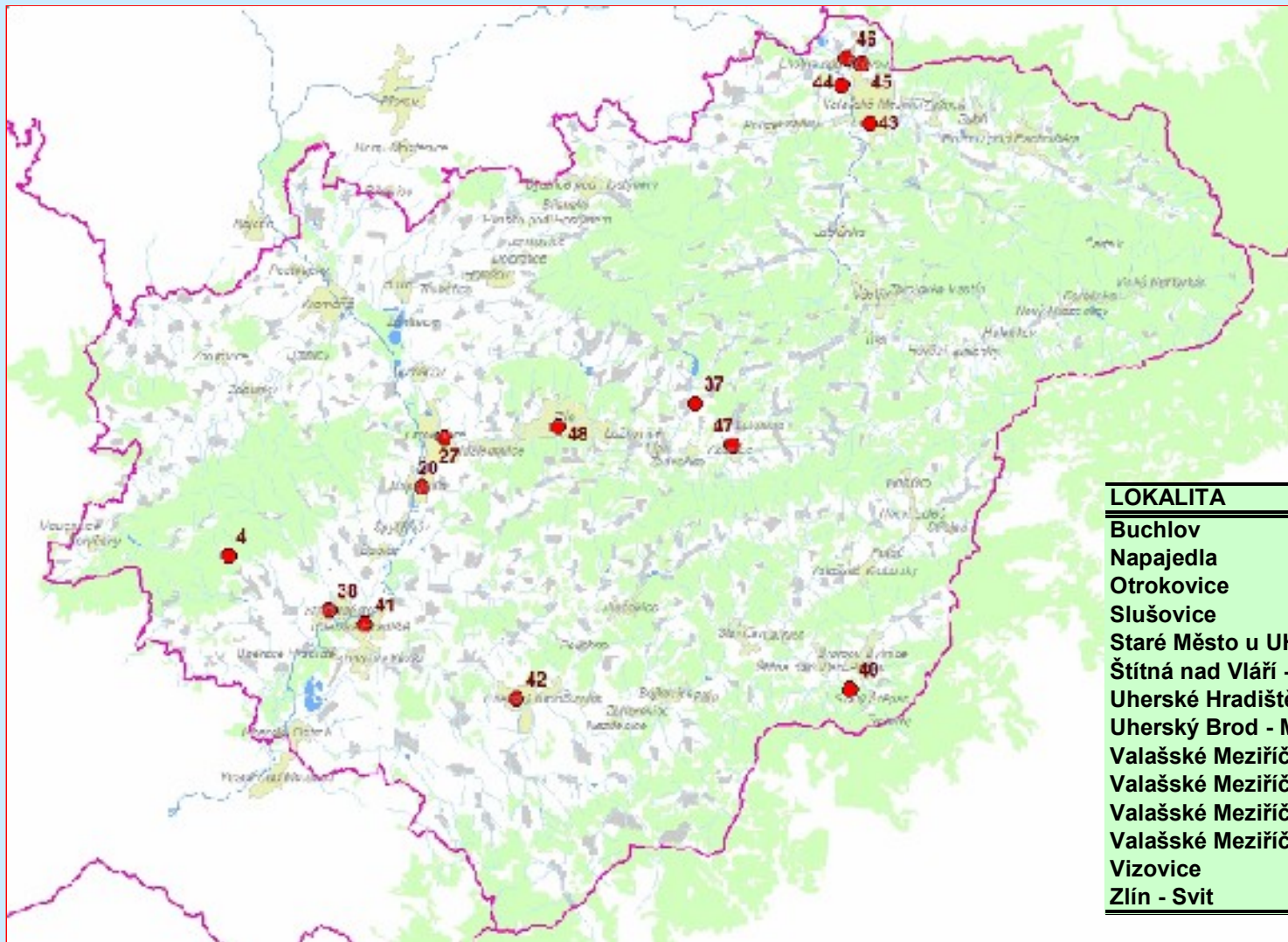
Výstupy sítě:

- ↪ Časové a prostorové trendy výskytu POPs ve volném ovzduší ČR;
- ↪ Časové a prostorové trendy výskytu POPs ve vybraných krajích a městech ČR;
- ↪ Časové a prostorové trendy výskytu POPs v okolí vybraných průmyslových zdrojů;
- ↪ Cílené expertní studie zaměřené na vybrané oblasti, sídla či průmyslové zdroje dle požadavků zadavatele;
- ↪ Expertní vyhodnocení a interpretace získaných dat;
- ↪ Webové prezentace získaných výsledků.

MONET-CZ, I-XII/2006, PCBs [ng.filtr⁻³]



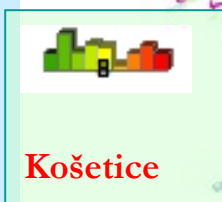
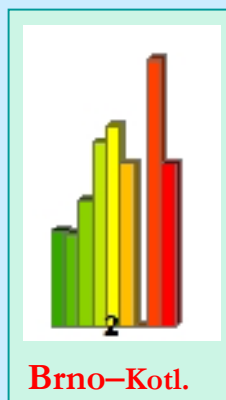
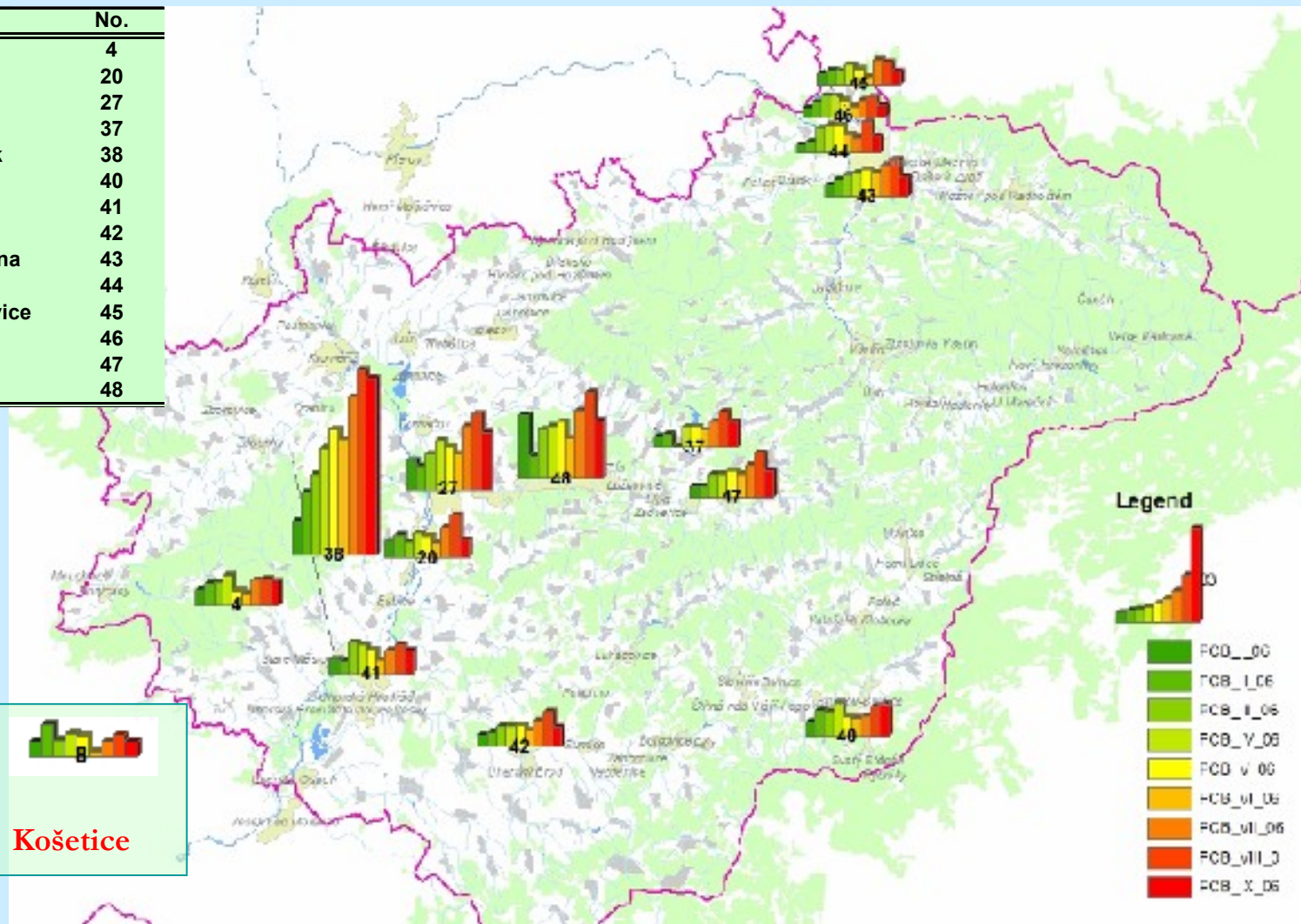
Monitoring – regionální studie - Zlínsko – pasivní vzorkování 2006



LOKALITA	No.
Buchlov	4
Napajedla	20
Otrokovice	27
Slušovice	37
Staré Město u UH - Colorlak	38
Štítná nad Vláří - Plánavy	40
Uherské Hradiště - kino	41
Uherský Brod - MÚ	42
Valašské Meziříčí - hvězdárna	43
Valašské Meziříčí - Juřinka	44
Valašské Meziříčí - Mštevovice	45
Valašské Meziříčí - Příluky	46
Vizovice	47
Zlín - Svit	48

Monitoring – Zlínsko – pasivní vzorkování 2006 – Σ PCBs [ng/filtr]

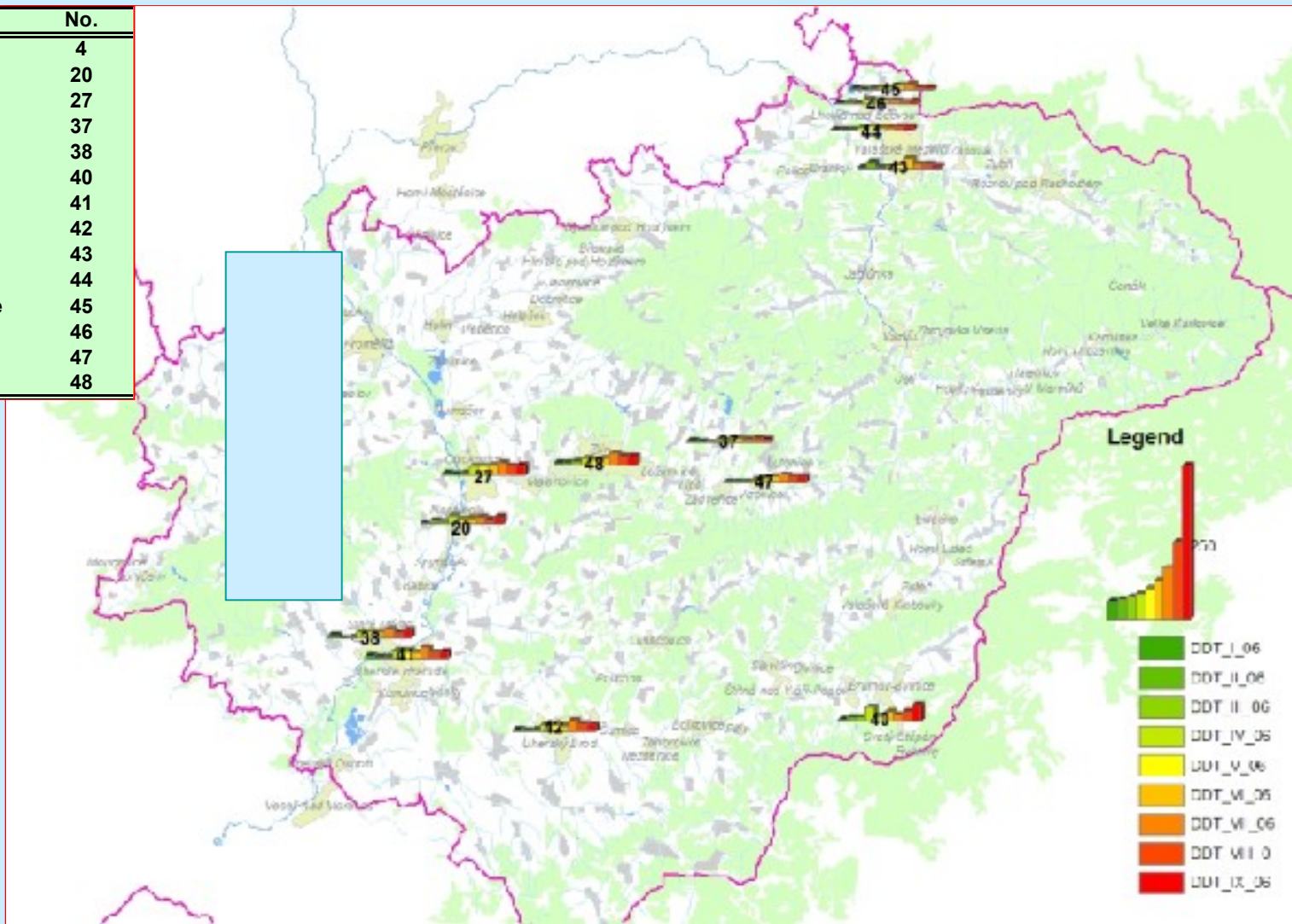
LOKALITA	No.
Buchlov	4
Napajedla	20
Otrokovice	27
Slušovice	37
Staré Město u UH - Colorlak	38
Štítná nad Vláří - Pláňavy	40
Uherské Hradiště - kino	41
Uherský Brod - MÚ	42
Valašské Meziříčí - hvězdárna	43
Valašské Meziříčí - Juřinka	44
Valašské Meziříčí - Mštěnovice	45
Valašské Meziříčí - Příkladky	46
Vizovice	47
Zlín - Svít	48



MONET-CZ - Monitoring – Zlín region – 2006 – Σ

DDTs [ng/filtr] – nahodilá identifikace hot spots

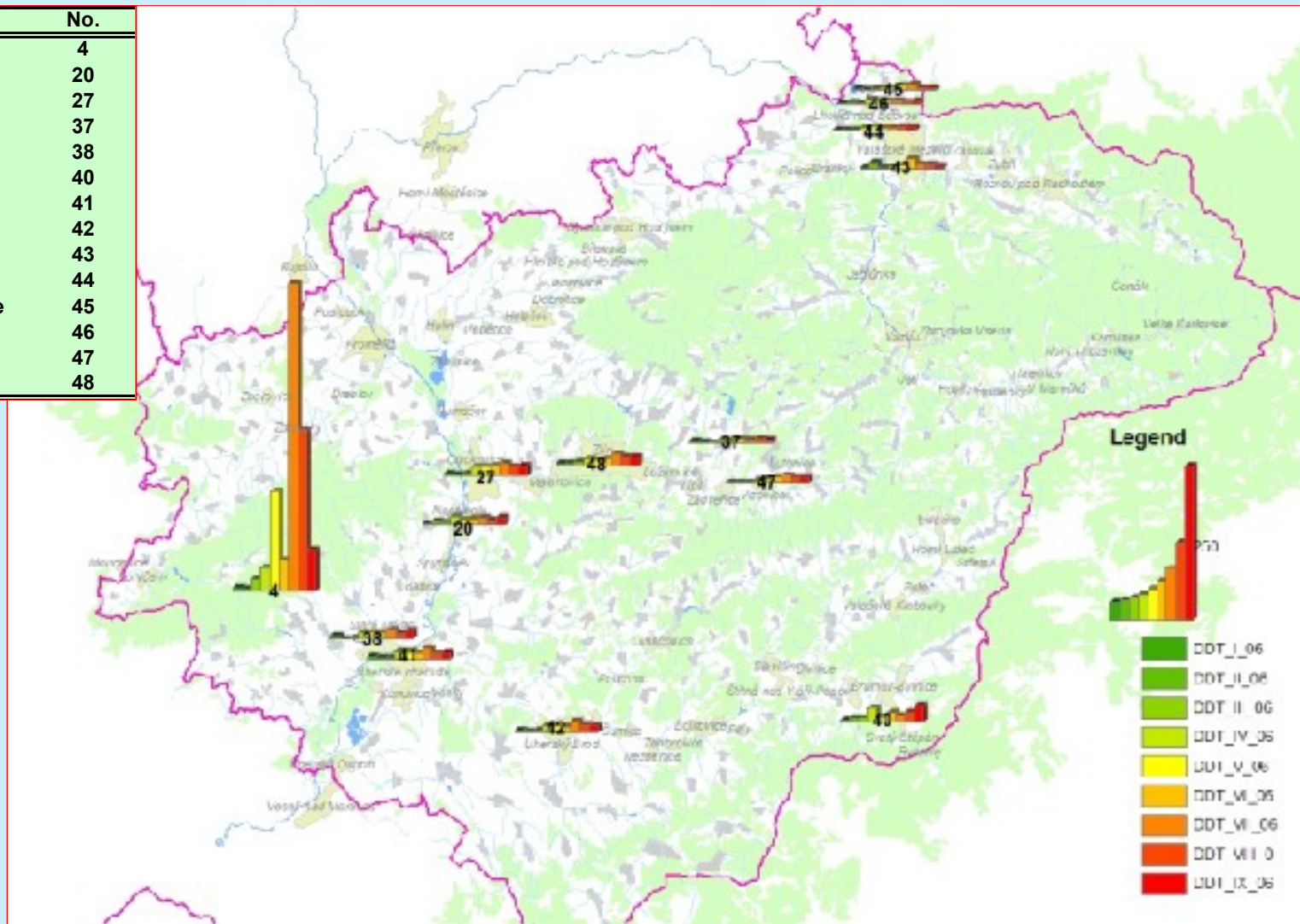
LOKALITA	No.
Buchlov	4
Napajedla	20
Otrokovice	27
Slušovice	37
Staré Město u UH - Colorlak	38
Štítná nad Vláří - Pláňavy	40
Uherské Hradiště - kino	41
Uherský Brod - MÚ	42
Valašské Meziříčí - hvězdárna	43
Valašské Meziříčí - Juřinka	44
Valašské Meziříčí - Mštěnovice	45
Valašské Meziříčí - Příkladky	46
Vizovice	47
Zlín - Svit	48



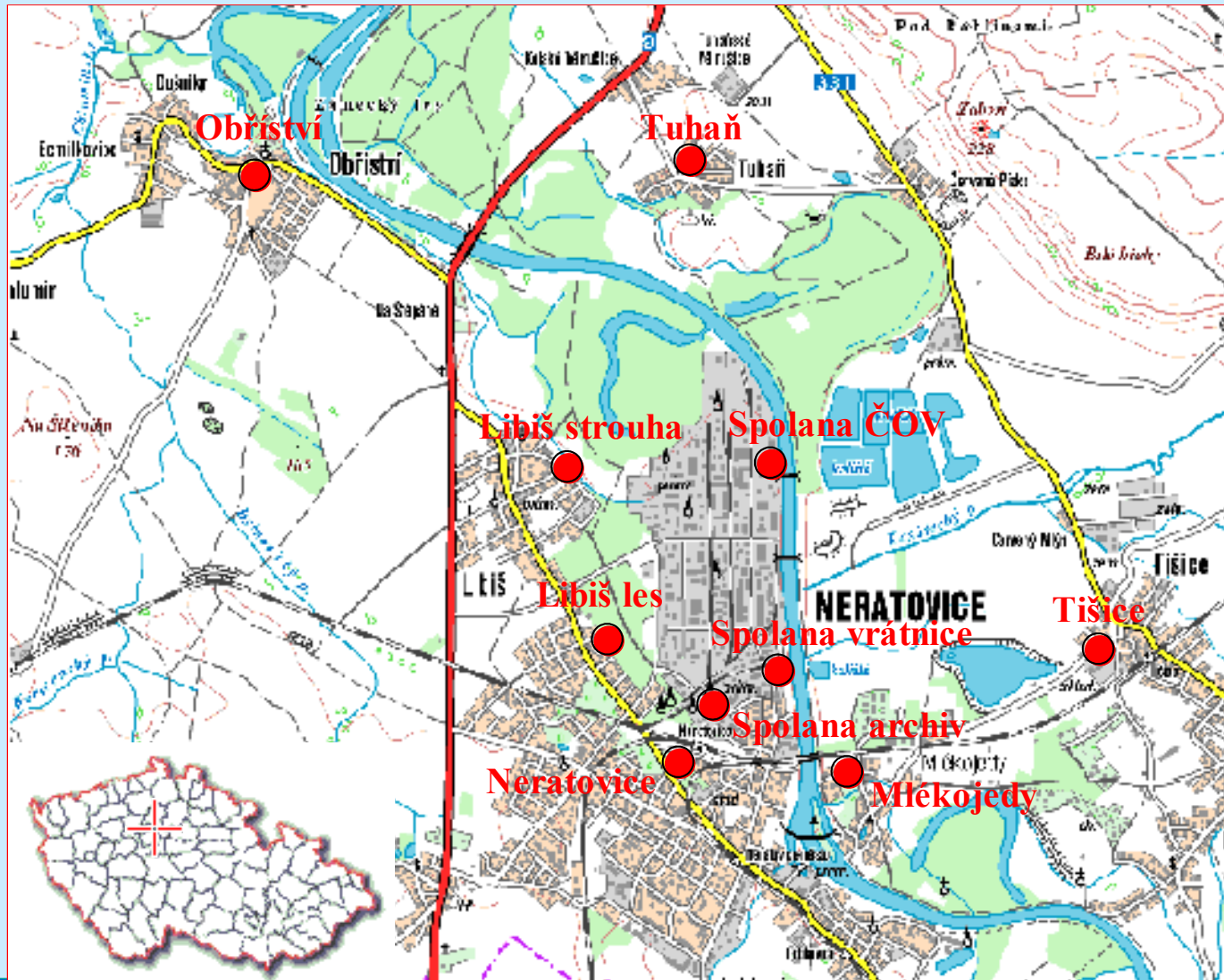
MONET-CZ - Monitoring – Zlín region – 2006 – Σ

DDTs [ng/filtr] – nahodilá identifikace hot spots

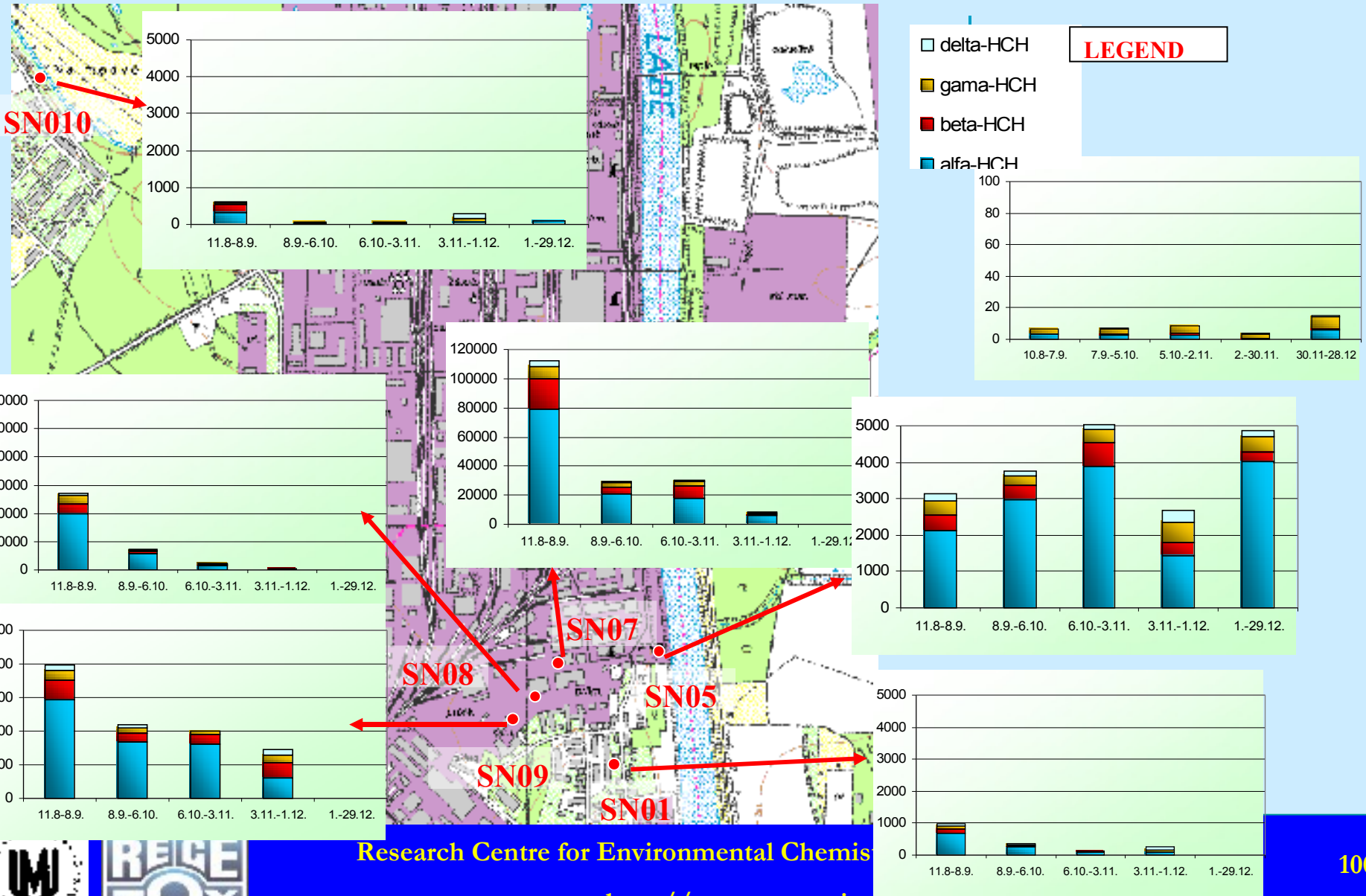
LOKALITA	No.
Buchlov	4
Napajedla	20
Otrokovice	27
Slušovice	37
Staré Město u UH - Colorlak	38
Štítná nad Vláří - Pláňavy	40
Uherské Hradiště - kino	41
Uherský Brod - MÚ	42
Valašské Meziříčí - hvězdárna	43
Valašské Meziříčí - Juřinka	44
Valašské Meziříčí - Mštěnovice	45
Valašské Meziříčí - Příkladky	46
Vizovice	47
Zlín - Svít	48



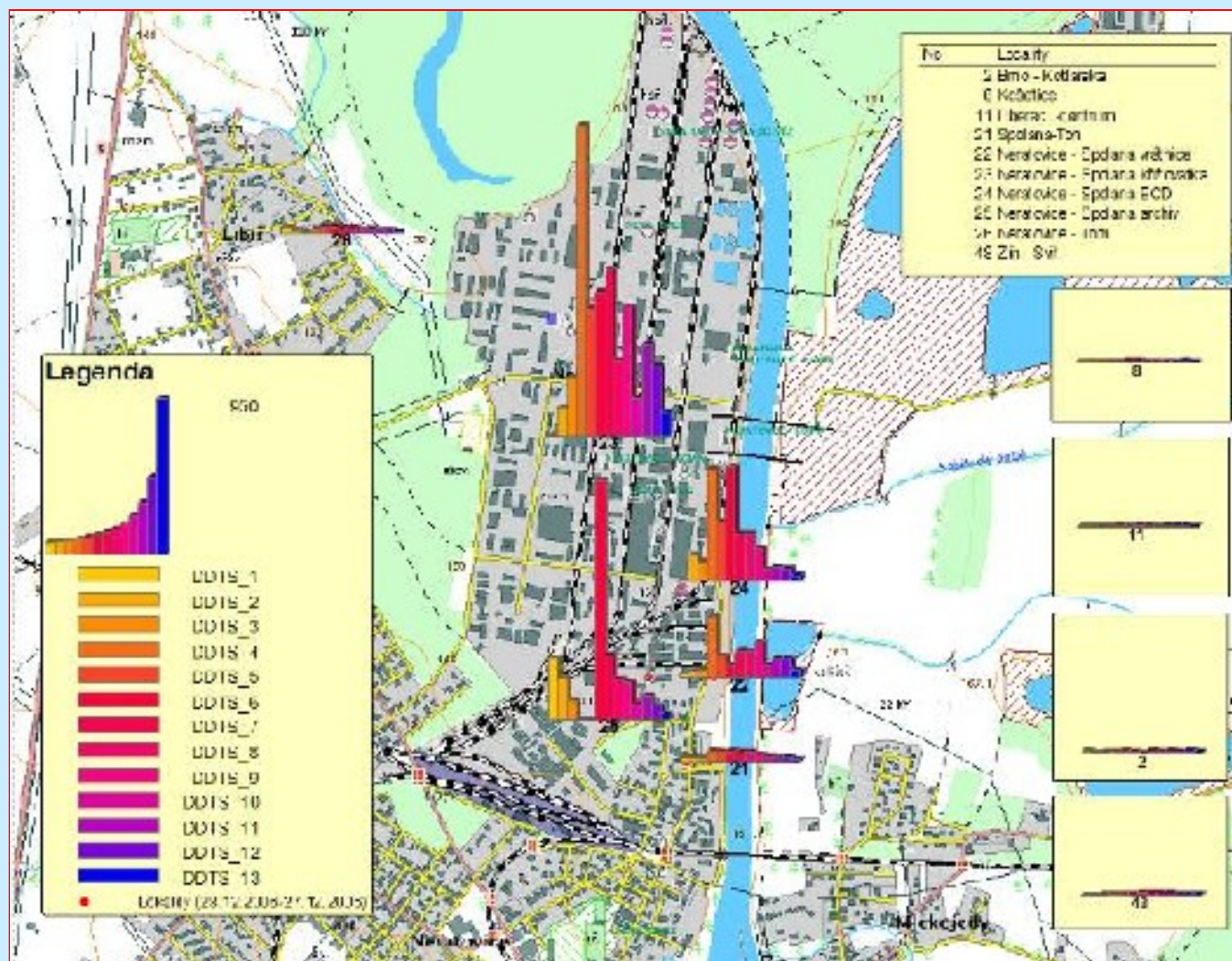
Spolana Neratovice, a.s. – odběrová místa, pasivní vzorkování - 2004, 2005



Monitoring průběhu remediací – Spolana Neratovice – relativní hladiny HCHs ve volném ovzduší (ng/filtr)



Vliv průmyslového zdroje na okolí – Spolana Neratovice, DDT, 2006



Obsah

- ↪ POPs Protokol CRLTAP, Stockholmská úmluva
- ↪ Polychlorované naftalény
- ↪ Chlorované parafíny s krátkým řetězcem
- ↪ Polybromované zhašeče hoření
- ↪ Polyfluorované látky
- ↪ Další hodnocené látky
- ↪ Monitoring POPs
- ↪ Česká národní síť pro monitoring POPs ve volném ovzduší (MONET-CZ)
- ↪ **Regionální monitoring POPs ve volném ovzduší ve Střední a východní Evropě (MONET-CEECs)**

CEECsPOPs Centre - first regional project PAS_CEECs

Project title: Determination of trends in the ambient air POPs concentrations in the Central and Eastern European Region using the polyurethane foam based passive air samplers (PAS_CEECs)

Project goals:

- ↪ Application of the polyurethane foam based passive air samplers as a tool for determination of the effectiveness of the measures of international POPs conventions (POPs under the Stockholm Convention and POPs Protocol of CRLTAP).
- ↪ Filling the informational gap about the POPs ambient air levels in the CEE countries where the regular monitoring programs are missing.
- ↪ Evaluation of the temporal and spatial trends in the POPs ambient air concentrations in the countries of the Central and Eastern European region.

CEECsPOPs Centre - first regional project PAS_CEECs

Project title: Determination of trends in the ambient air POPs concentrations in the Central and Eastern European Region using the polyurethane foam based passive air samplers (PAS_CEECs)

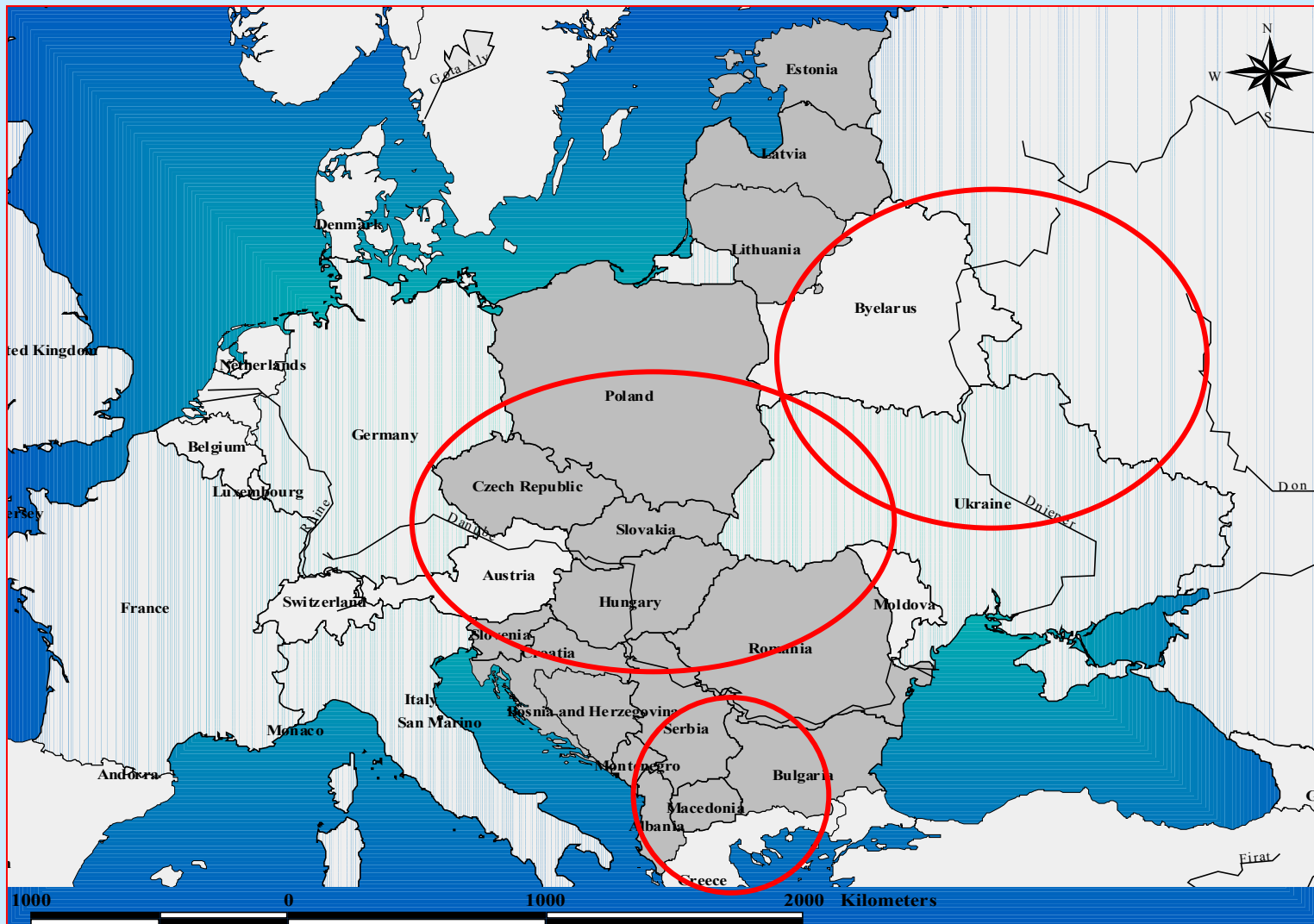
Project goals/II:

- ↪ Establishment of the long-term PAS monitoring program in this region – MONET-CEECs.
- ↪ Dissemination of the knowledge about newly developed techniques for the sampling, chemical analysis, toxicological screening, and risk assessment.
- ↪ Presentation of the activities of the Regional POPs Centre of the Czech Republic, and Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology RECETOX, Masaryk university, Brno, Czech Republic.

RECETOX/CEEPOPsCTR Central and Eastern European Countries Network – MONET-CEECs - 2006 – sampling sites

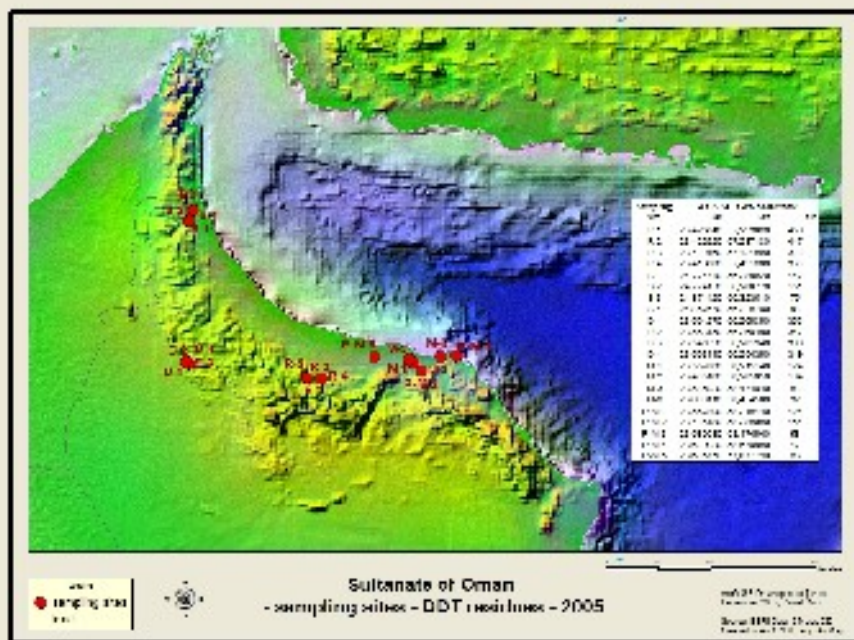


RECETOX/CEEPOPsCTR Central and Eastern European Countries Network – MONET-CEECs - 2007



Application of passive air samplers – the Sultanate of Oman - 2005

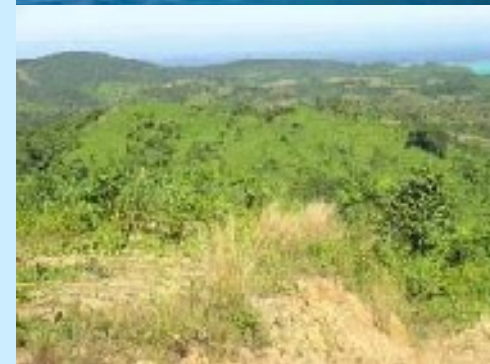
Sampling and analysis of DDT residues; risk assessment of past indoor DDT uses in the Sultanate of Oman



Application of passive air samplers – Pacific Islands

PAS_PIs

Pilot phase – Fiji – July 2006 – June 2007



RECETOX 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



Děkuji Vám za pozornost

Acknowledgements for the support of our work:

- ↪ **UNEP/UNIDO/GEF**
- ↪ **EU DG Research Centre of Excellence**
- ↪ **EC 5FP APOPSBAL ICA2 - CT2002-10007**
- ↪ **MoEdu CR – project INCHEMBIOL MSM0021622412**
- ↪ **MoE CR**
- ↪ **GA CR**
- ↪ **CHMI**



<http://recetox.muni.cz/>

holoubek@recetox.muni.cz