

UNIVERSYTET GDAŃSKI
CHEMIA UG

Modelowanie w ochronie środowiska

Część 3. Właściwości związków chemicznych o kluczowym znaczeniu dla oceny ryzyka

dr hab. Tomasz Puzyn, profesor nadzwyczajny
Pracownia Chemometrii Środowiska

LABORATORY OF ENVIRONMENTAL
CHEMOMETRICS

UNIVERSYTET GDAŃSKI
CHEMIA UG

Trwałość (ang. Persistence)

Chemiczne procesy degradacji substancji w środowisku:

	Powietrze	Woda	Gleba	Osady
Utlenianie	Orange	Red	Orange	Green
Redukcja	Green	Yellow	Yellow	Red
Fotoliza	Orange	Orange	Green	Green
Reakcje rodnikowe	Red	Yellow	Yellow	Green
HSE*	Yellow	Red	Red	Yellow

Intensywność procesów

*HSE – Reakcje zachodzące w środowisku (w sensie chemicznym) wodnym: hydroliza, substytucja i eliminacja.

UNIVERSYTET GDAŃSKI
CHEMIA UG

Trwałość (ang. Persistence)

Mackay et al. (2006)

Klasy trwałości związków chemicznych w środowisku

Klasa	Średnia wartość $t_{1/2}$ [h]	Zakres $t_{1/2}$ [h]
1		< 10
2	17 (~ 1 dzień)	10-30
3	55 (~2 dni)	30-100
4	170 (~1 tydz.)	100-300
5	550 (~3 tyg.)	300-1000
6	1700 (~2 mies.)	1000-3000
7	5500 (~8 mies.)	3000-10000
8	17000 (~2 lata)	10000-30000
9	55000 (~6 lat)	30000-100000
10		> 1000

Czas połowicznego zaniku ($t_{1/2}$) – czas, w ciągu którego ilość danej substancji zmniejsza się o połowę.

UNIVERSYTET GDAŃSKI
CHEMIA UG

Potencjał rozprzestrzeniania się w środowisku (ang. Long Range Transport Potential, L RTP)

1. It heats in evaporates OCs evaporate

2. OCs move. In air by winds to colder climates

3. In cold temperatures OCs condense and fall to Earth

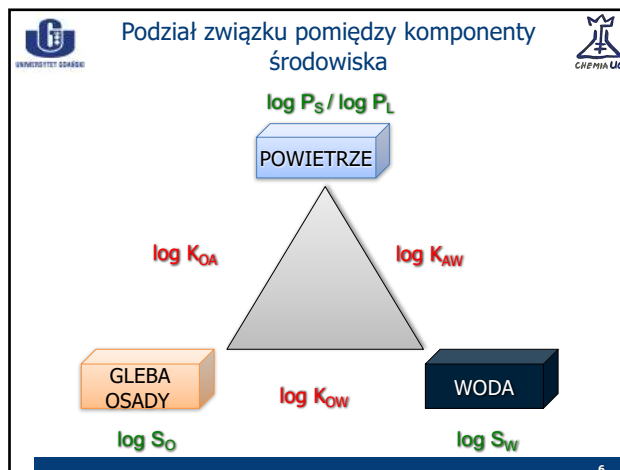
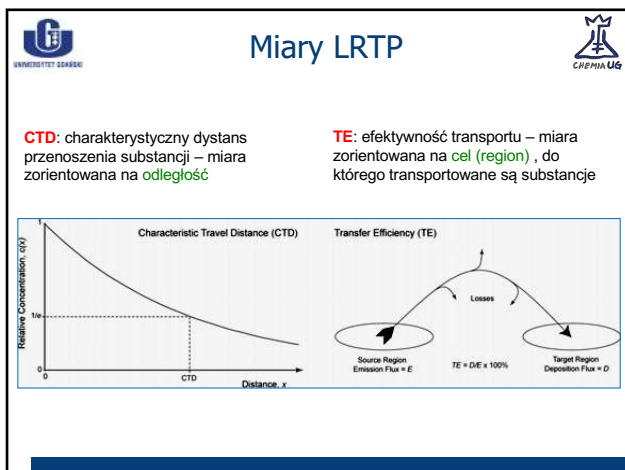
OCs source region

OCs re-entrainment

Polar Region

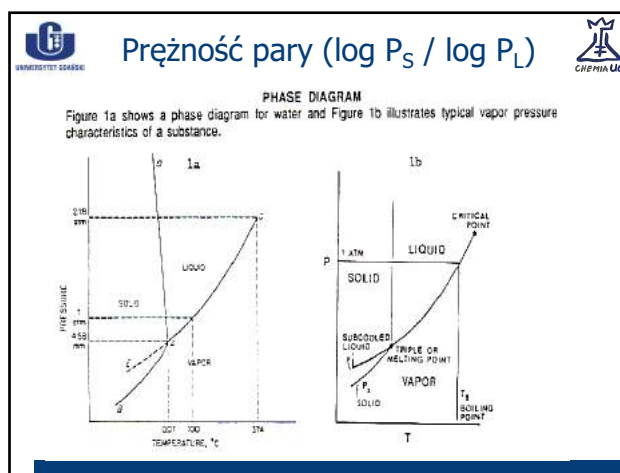
Temperate Zone

Warm Region



Rozpuszczanie i rozpuszczalność

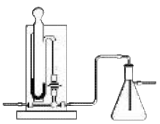
- Zrywanie wiązań w sieci krystalicznej substancji rozpuszczanej
- Zrywanie wiązań pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika
- Utworzenie wnęki w rozpuszczalniku (kawitacja)
- Wniknięcie substancji rozpuszczanej do wnęki utworzonej w rozpuszczalniku
- Utworzenie wiązań pomiędzy substancją rozpuszczaną a cząsteczkami rozpuszczalnika
- Odtworzenie wiązań pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika („zamknięcie wnęki”)



UNIWERSYTET GDAŃSKI CHEMIA UG

Prężność pary ($\log P_S / \log P_L$)

Związek	T _m [°C]	P _s [atm]	P _L [atm]
HCB	230	1.4×10^{-8}	1.8×10^{-8}
p,p'-DDE	89	3.4×10^{-9}	1.7×10^{-8}
fenantren	101	1.2×10^{-7}	8.2×10^{-7}
antracen	216	5.7×10^{-6}	5.4×10^{-9}
benzo(k)fluoranten	217	5.1×10^{-13}	4.9×10^{-11}



Równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\ln \left(\frac{P_L}{P_S} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)$$

UNIWERSYTET GDAŃSKI CHEMIA UG

Prężność pary ($\log P_S / \log P_L$)

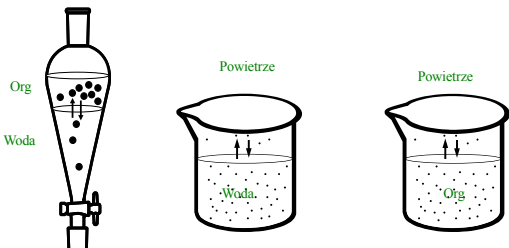
Lei et al. (1999)

Eksperymentalnie wyznaczone wartości prężności par przechłodzonej cieczy dla chloronaftalenów

PCN	Związek	Log P _L
1	1-chloronaftalen	0.57
2	2-chloronaftalen	0.58
3	1,2-dichloronaftalen	-0.48
5	1,4-dichloronaftalen	-0.38
13	1,2,3-trichloronaftalen	-1.19
27	1,2,3,4-tetrachloronaftalen	-1.76
28	1,2,3,5-tetrachloronaftalen	-1.75
34	1,2,4,7-tetrachloronaftalen	-1.61
50	1,2,3,4,6-pentachloronaftalen	-2.32
52	1,2,3,5,7-pentachloronaftalen	-2.23
53	1,2,3,5,8-pentachloronaftalen	-2.48
66	1,2,3,4,6,7-heksachloronaftalen	-2.92
67	1,2,3,5,6,7-heksachloronaftalen	-2.92
69	1,2,3,5,7,8-heksachloronaftalen	-3.00
71	1,2,4,5,6,8-heksachloronaftalen	-3.02
73	1,2,3,4,5,6,7-heptachloronaftalen	-3.65
75	1,2,3,4,5,6,7,8-oktachloronaftalen	-4.25

UNIWERSYTET GDAŃSKI CHEMIA UG

Współczynniki podziału



log K_{OW} log K_{AW} log K_{OA}

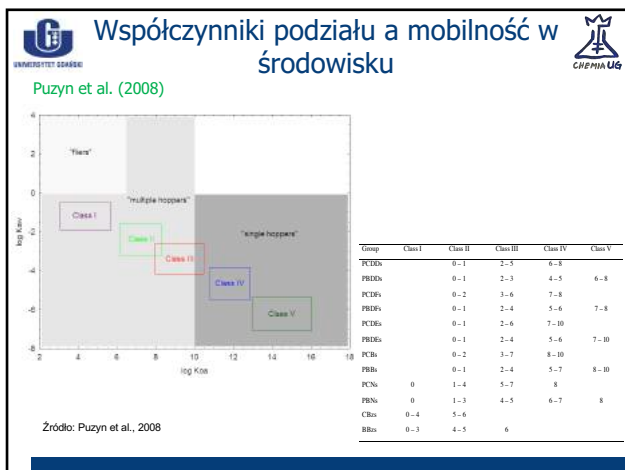
UNIWERSYTET GDAŃSKI CHEMIA UG

Zależności pomiędzy współczynnikami podziału

$$K_{OW} = \frac{[c_O]}{[c_W]} \quad K_{AW} = \frac{[c_A]}{[c_W]} \quad K_{OA} = \frac{[c_O]}{[c_A]}$$

$$\frac{K_{OW}}{K_{OA}} = \frac{[c_O][c_A]}{[c_W][c_O]} = \frac{[c_A]}{[c_W]} = K_{AW}$$

$$\log \left[\frac{K_{OW}}{K_{OA}} \right] = \log K_{OW} - \log K_{OA} = \log K_{AW}$$



Współczynniki podziału

Brudnowska (2000)

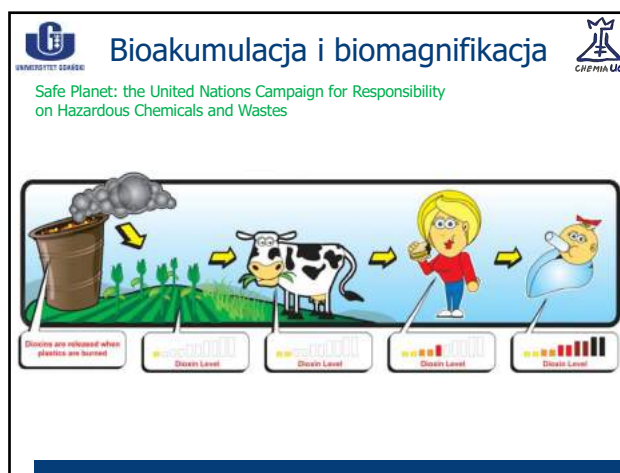
Oznaczenie i przedział wartości dla POPs	Granica faz	Opis
K_{OW} 10^3-10^7	n-oktanol : woda	Opisuje zdolność pobierania danego związku przez organizmy żywe oraz właściwości sorpcyjne.
K_{AW} $10^{-1}-10^{-7}$	powietrze : woda	Opisuje stosunek stężenia danego związku w powietrzu do stężenia w wodzie. Jest powiązany ze stałą Henry'ego zależnością: $K_{AW} = K_H/RT$ $K_H = P_v/S_w$ gdzie: R – stała gazowa [m^3 Pa/mol K], T – temperatura [K], P_v – prężność pary nad roztworem [Pa], S_w – rozpuszczalność w wodzie [mol/m^3].
K_{OA} 10^3-10^{12}	n-oktanol: powietrze	Opisuje przemieszczanie się związku pomiędzy powietrzem, a cząstkami aerozolowymi i organizmami.

Wsółczynniki podziału

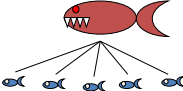
Domingo et al. (2003)

Stężenia polichlorowanych naftalenów w produktach żywnościowych

Produkt	Stężenie [pg/g m.m.]
Warzywa (sałata, pomidory, groszek, kalafior)	3,4
Ziemniaki	2,9
Owoce (jabłka, pomarańcze, gruszki)	0,71
Produkty zbożowe (chleb, makaron, ryż)	71
Rośliny strączkowe (soczewica, fasola)	3,3
Oleje roślinne	450
Mleko krowie	0,37
Produkty mleczne (ser, jogurt)	36
Jaja kurcze	23
Produkty mięsne	18



Współczynniki BAF i BCF




BAF – współczynnik bioakumulacji

C_{org} – stężenie substancji w organizmie zwierzęcia [ng/g s.m.]

C_{pok} – stężenie substancji w pokarmie [ng/g s.m.]

$$BAF = \frac{C_{org}}{C_{pok}}$$



BCF – współczynnik biokoncentracji [ml/ s.m.]

C_{org} – stężenie substancji w organizmie zwierzęcia [ng/g s.m.]

C_{srod} – stężenie substancji w środowisku np. w wodzie [ng/ml]

$$BCF = \frac{C_{org}}{C_{srod}}$$

BCF, log K_{OW} i rozpuszczalność w wodzie

Opperhuizen et al. (1985)

PCN	Związek	BCF ^a	Log K _{OW}	S [µg/dm ³]
1	1-chloronaftalen	-	3,90	2870,00
2	2-chloronaftalen	4266	3,98	924,00
3	1,2-dichloronaftalen	-	4,42	137,00
5	1,4-dichloronaftalen	2291	4,66	314,00
6	1,5-dichloronaftalen	-	4,67	396,00
8	1,7-dichloronaftalen	-	4,56	235,00
9	1,8-dichloronaftalen	6166	4,19	590,00
10	2,3-dichloronaftalen	10965	4,51	862,00
12	2,7-dichloronaftalen	10965	-	-
21	1,3,7-trichloronaftalen	26915	5,35	64,40
26	2,3,6-trichloronaftalen	-	5,12	-
27	1,2,3,4-tetrachloronaftalen	33113	5,75	4,20
28	1,2,3,5-tetrachloronaftalen	-	5,77	3,70
42	1,3,5,7-tetrachloronaftalen	33884	6,19	4,00
43	1,3,5,8-tetrachloronaftalen	25119	5,76	8,20
47	1,4,6,7-tetrachloronaftalen	-	5,81	8,10
75	1,2,3,4,5,6,7,8-oktachloronaftalen	0	6,42	0,08

Toksyczność związku chemicznego

Toksykokinetyka

- Wchłanianie
- Metabolizm
- Rozmieszczenie
- Eliminacja

Efekty działania toksycznego

- Toksyczność ostra
- Działanie drażniące (skóra, oczy, drogi oddechowe)
- Działanie żrące
- Działanie uczulające (skóra, system oddechowy)
- Toksyczność dawki powtarzanej
- Mutagenność
- Działanie rakotwórcze
- Szkodliwe działanie na rozrodczość (płodność, toksyczność rozwojowa)
- Inne działanie

Substancje PBT oraz vPvB

REACH, zał. XIII

	Kryteria PBT	Kryteria vPvB
Trwałość (P)	$t_{1/2}$ > 60 dni w wodzie morskiej lub > 40 dni w wodzie słodkiej / estuariach lub > 180 dni w osadach morskich lub > 120 dni w osadach słodkowodnych / estuariach lub > 120 dni w glebie	$t_{1/2}$ > 60 dni w wodzie morskiej, wodzie słodkiej i estuariach lub > 180 dni w osadach morskich, słodkowodnych i estuariach lub > 180 dni w glebie
Bioakumulacja (B)	BCF > 2000	BCF > 5000

Substancje PBT oraz vPvB		
REACH, zał. XIII		
	Kryteria PBT	Kryteria vPvB
Toksyczność (T)	NOEC dla organizmów morskich i słodkowodnych < 0,01 mg/dm ³ lub substancja jest CMR lub istnieją inne dowody na toksyczność chroniczną (wg klasyfikacji: T, R48 lub Xn, R48 zgodnie z dyrektywą 67/548/EWG)	nie dotyczy