

# ONESNAŽENJE

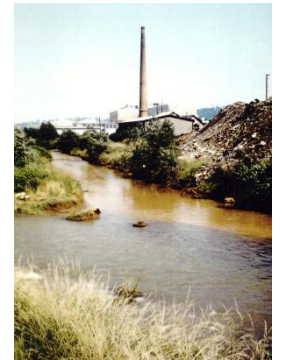
## Vrste onesnaženja

### 1. KEMIJSKO

- organsko:
  - razgradljivo
  - nerazgradljivo
- anorgansko

### 2. FIZIKALNO

### 3. BIOLOŠKO

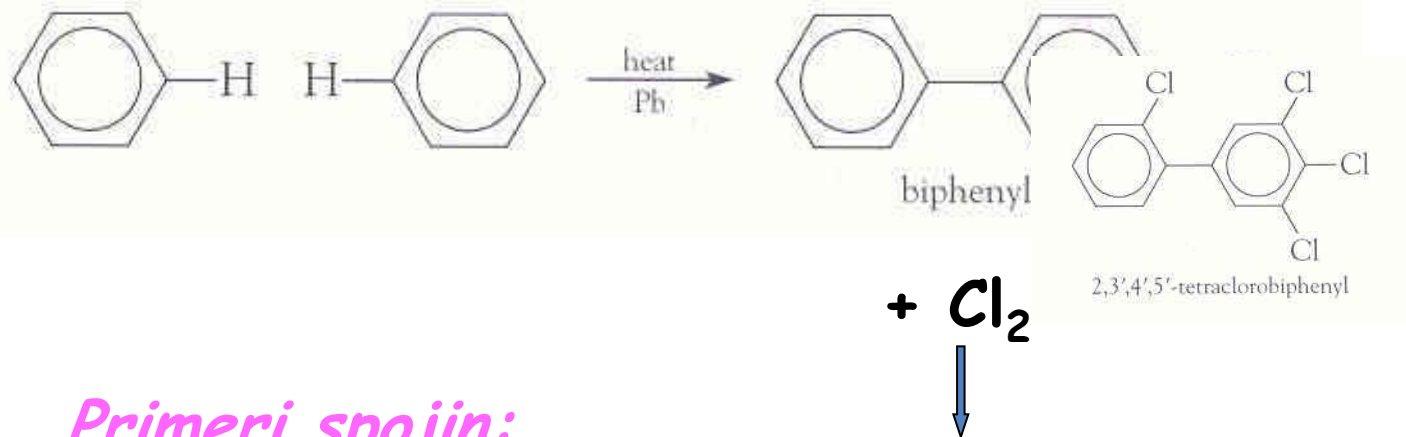


# Organski mikropolutanti

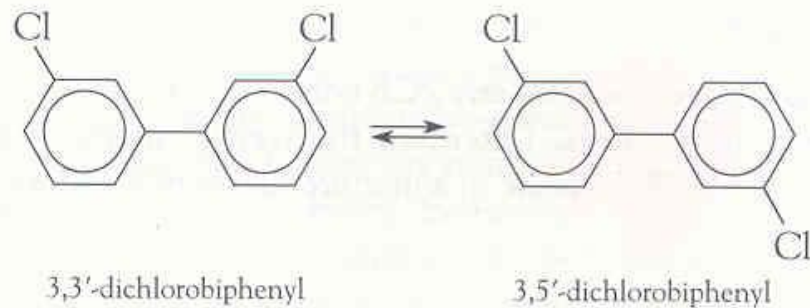
- PESTICIDI
- POLIKLORIRANI BIFENILI (PCB)
- INDUSTRIJSKA TOPILA
- POLICIKLIČNI AROMATSKI OGLJIKOVODIKI (PAH)

# POLIKLORIRANI BIFENILI PCBs (polychlorinated biphenils)

## Kemijska struktura PCBjev



## Primeri spojin:



209 zvrsti PCB, mešanice z vsebnostjo klora od 21-68%

# POLIKLORIRANI BIFENILI (PCB)

## *Lastnosti*

- netopni v vodi
- topni v hidrofobnih medijih (maščobe, olja)
- kemijsko inertne tekočine
- težko gorijo (do 800°C se ne vžgejo)
- nizek parni tlak
- električni izolatorji

# POLIKLORIRANI BIFENILI (PCB)

*Uporaba*  
*1,5 milijona ton*

- hladilna tekočina v kondenzatorjih in transformatorjih elektrarn
- toplotno prevodne tekočine v strojništvu
- plastifikatorji, talne in stropne obloge
- kopirni papir
- topilo za odstranjevanje črnila
- barve
- impregnatorji - snovi obstojne proti vodi
- fluorescenčne žarnice

# POLIKLORIRANI BIFENILI (PCB)

## Obnašanje v okolju

- biološko nerazgradljivi, slabo topni v vodi, topni v maščobah (lipofilnem tkivu)  
 $\log K_{ow}$  med 4,0 in 8,1
- akumulacija v okolju (adsorpcija na delce)
- biokoncentracija, bioakumulacija (v živih organizmih)
- biomagnifikacija (večanje po prehranjevalni verigi)

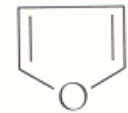
# POLIKLORIRANI BIFENILI (PCB)

Slovenija, Reka Krupa, Bela krajina

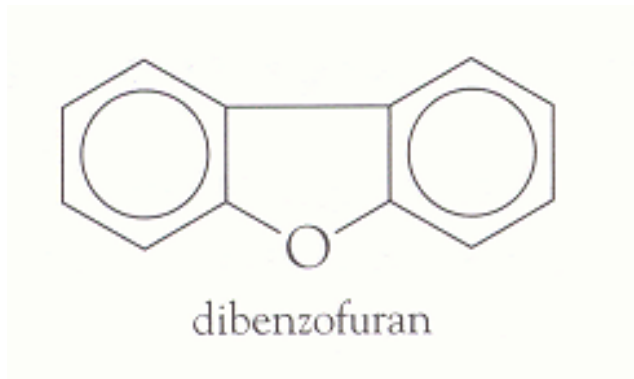
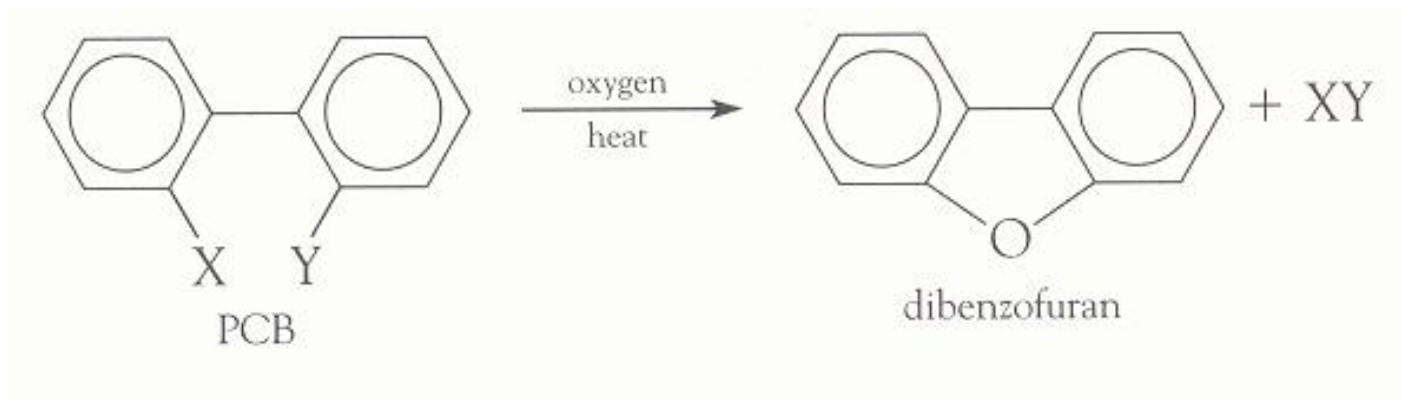
- Iskra Kondenzatorji v Semiču 1962 - 1985, poraba PCB 3700 ton
- Skupna količina odloženih odpadkov PCB in druge emisije PCB v okolju širšega območja Semiča in reke Krupe je bila 70 ton - tehnološki proces in odlagališče odpadkov (43 ton)
- 1983 prvič izmerjene visoke konc. PCB v onesnaženi reki Krupi
- 1985-1986 sanacija odlagališča: 30 ton PCB uskladiščeno, 13 ton PCB se je izcedilo v podtalje

# POLIKLORIRANI BIFENILI (PCB)

## Kontaminacija s furani



furan



**Poliklorirani dibenzofurani  
500 X bolj strupeni kot PCB**



# Strupenost PCB

## Akutna in kronična

- PCBji niso zelo akutno toksični za ljudi.
- Povzročajo okvare na koži - klorakne, jetrih, dihalih, presnovne motnje, imunsko preobčutljivost, so hormonski motilci.
- So mutageni - kromosomske spremembe tudi pri ljudeh, sum na kancerogenost pri ljudeh
- Kancerogeni za testne živali pri visokih konc.
- So teratogeni - reproduktivna strupenost za ljudi (zaostalost v rasti, slabši v testih memoriranja)

# Odstranjevanje PCB

➤ sežig pri visoki temp.  $1200^{\circ}\text{C}$  →

$\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$

➤ kemijska dekontaminacija s kovinskim Na ali K →

$\text{NaCl}$  oz.  $\text{KCl}$  + bifenil

# Organski mikropolutanti

- PESTICIDI
- POLIKLORIRANI BIFENILI (PCB)
- INDUSTRIJSKA TOPILA
- POLICIKLIČNI AROMATSKI OGLJIKOVODIKI (PAH)

# INDUSTRIJSKA TOPILA

➤ **Industrijska uporaba - široka paleta topil**

➤ razmaščevanje - čiščenje kovin

➤ suho čiščenje tekstila

# INDUSTRIJSKA TOPILA

- **diklorometan** ali *metilenklorid*  
barve, čiščenje kovin, farmacija, acetatni filmi, aerosoli pogonskih sredstev
- **triklorometan** ali *kloroform*  
farmacija
- **trikloroetan** ali *metil kloroform* *stabilen v atmosferi - 5 let*  
čiščenje kovin in plastike, splošno topilo; uporaba v lepilih, aerosolih, črnilih, korekturnih tekočinah  
*nadomestilo za strupenejša trikloroeten in tetrakloroeten*
- **tetraklorometan** ali *ogljikov tetraklorid*  
sinteza fluoroogljikovodikov (gasilni aparati, hladilniki)
- **trikloroeten** ali *trikloroetilen*  
čiščenje kovin, suho čiščenje, industrijske ekstrakcije
- **tetrakloroeten** ali *perkloroetilen*  
suho čiščenje, čiščenje kovin

*MDK vsote v pitni vodi: 10 µg/l*

# INDUSTRIJSKA TOPILA

Laboratorijske študije na sesalcih:



vsa klorirana topila so kancerogena!

Potencialno nevarne kemikalije

# INDUSTRIJSKA TOPILA

## Vpliv na okolje

➔ V površinskih vodah - izhlapijo v atmosfero

UV ↓

razpadejo v neškodljive in škodljive končne produkte.

Atmosferska razpolovna doba na splošno manj od 3 mesecev (trikloroetan 5 let!).

Koncentriranje v atmosferi - nad industrijskimi predeli koncentracije več kot  $1\mu\text{g/l}$ .

# INDUSTRIJSKA TOPILA

## Vpliv na okolje

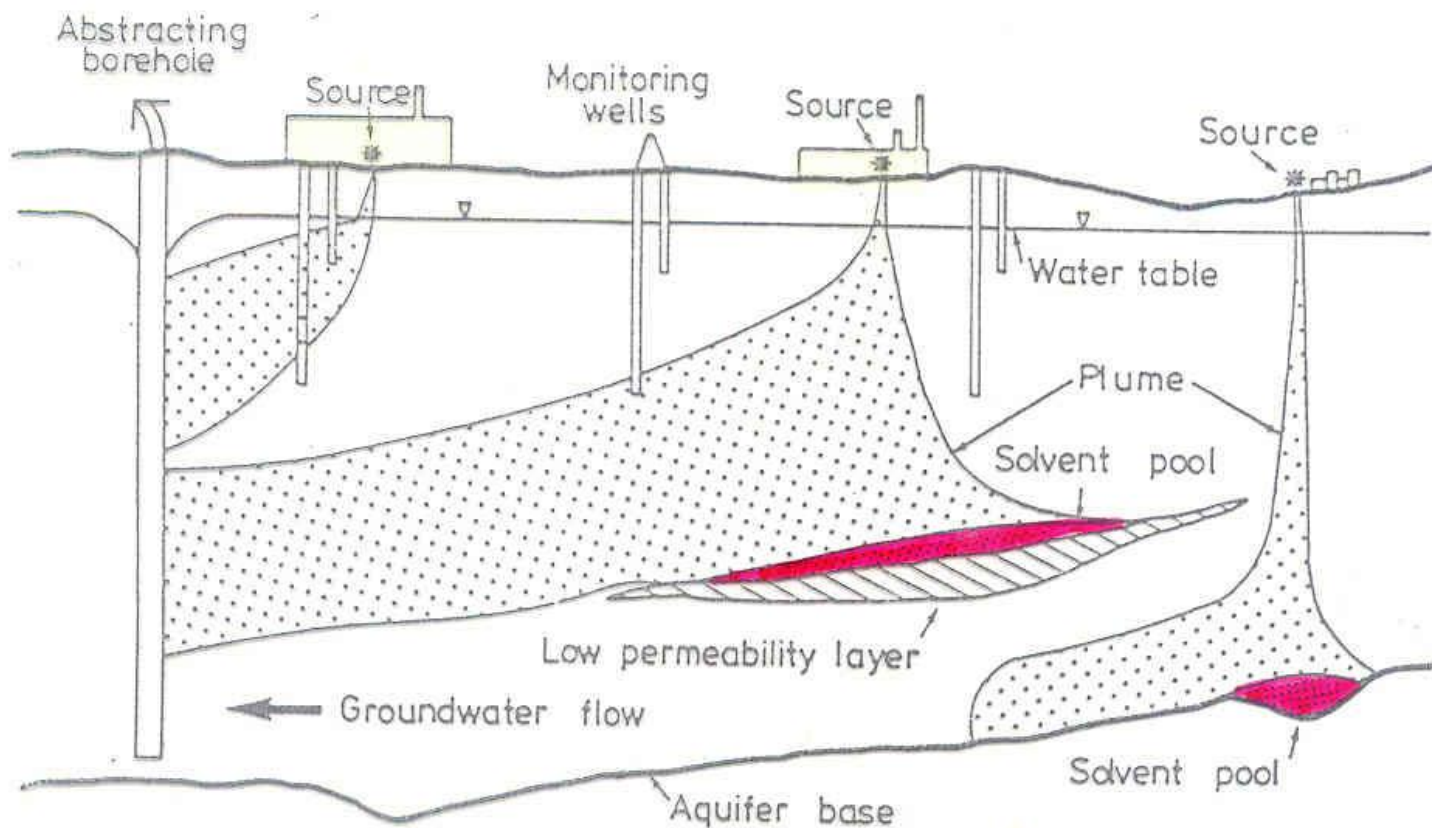
➔ **Nevarnost: izliv topil direktno v zemljo.**  
Ne morejo izhlapeti, ogrožena podtalnica.

So slabo topna v vodi, pri izlitju v vodi ostanejo v nepremešani fazi, kot ločena faza (večja gostota, manjša viskoznost kot voda).

Izlita topila lahko pronicajo globoko v podtalnico z veliko hitrostjo!



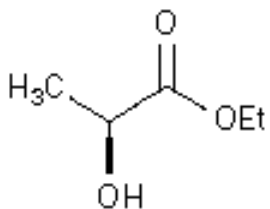
# INDUSTRIJSKA TOPILA



**Obnašanje kloriranih topil v podtalnici**

# Zelena topila (Green Solvents)

- So okolju prijazna topila, ki jih večinom pridobimo s predelavo kmetijskih kultur.
- Prej večinoma topila, pridobljena iz nafte in njenih derivatov:
  - strupeni: ljudje, okolje
  - slabo razgradljivi
  - velike emisije VOC (hlapnih organskih snovi)
- Primer zelenega topila: **etil laktat** (stranski produkt predelave koruze):
  - ester mlečne kisline
  - v industriji barv in premazov
  - **okoljske prednosti**: 100% biorazgradljiv, nestrupen, nekarcinogen, ne vpliva na ozon
  - **tehnološke prednosti**: dobro topilo, visoko vrelišče, nizko površinsko napetost, nizek parni tlak



# Zelena topila (Green Solvents)

- **Primer zelenega topila: etil laktat:**

- za premaze za les, polistirene  
in kovino

- odstranjuje premaze,  
grafite

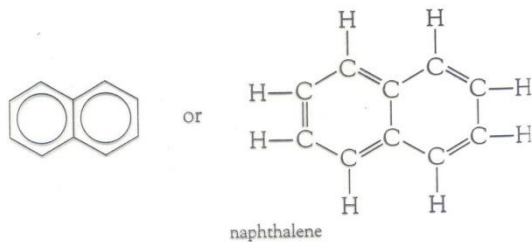
- **nadomešča:** toluen, aceton,  
ksilen

- Pridobivamo ga lahko tudi s  
kemijsko sintezo:

# Organski mikropolutanti

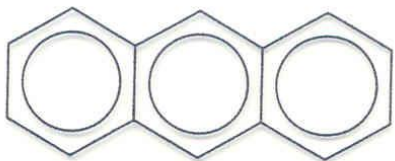
- PESTICIDI
- POLIKLORIRANI BIFENILI (PCB)
- INDUSTRIJSKA TOPILA
- POLIČIKLIČNI AROMATSKI OGLJIKOVODIKI (PAH)

# Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) (polycyclic aromatic hydrocarbons)



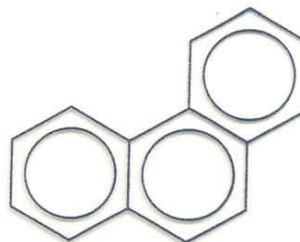
**naftalen**

insekticid, kroglice proti molom



anthracene

**antracen**

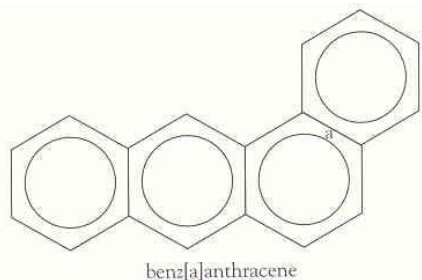


phenanthrene

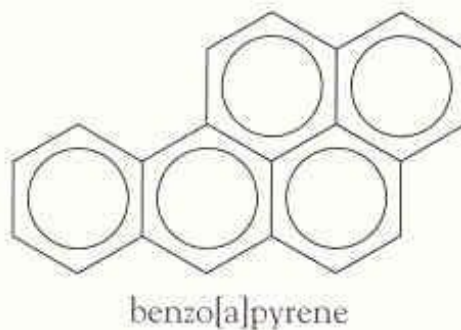
**fenantren**

- nepopolno izgorevanje lesa in premoga, deponije tovarn, ki konvertirajo premog v tekoče gorivo, rafinerije nafte, izpuhi bencinskih in dieslovih motorjev, katran v cigaretne dimu
- v jezerih, rekah vezani na sedimente, bioakumulacija v školjkah

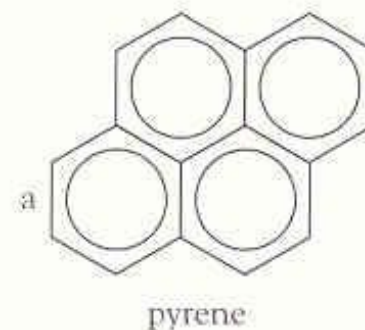
# Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH)



**benzo[a]antracen**



**benzo[a]piren**  
 $\log K_{ow} = 6,3$



**piren**



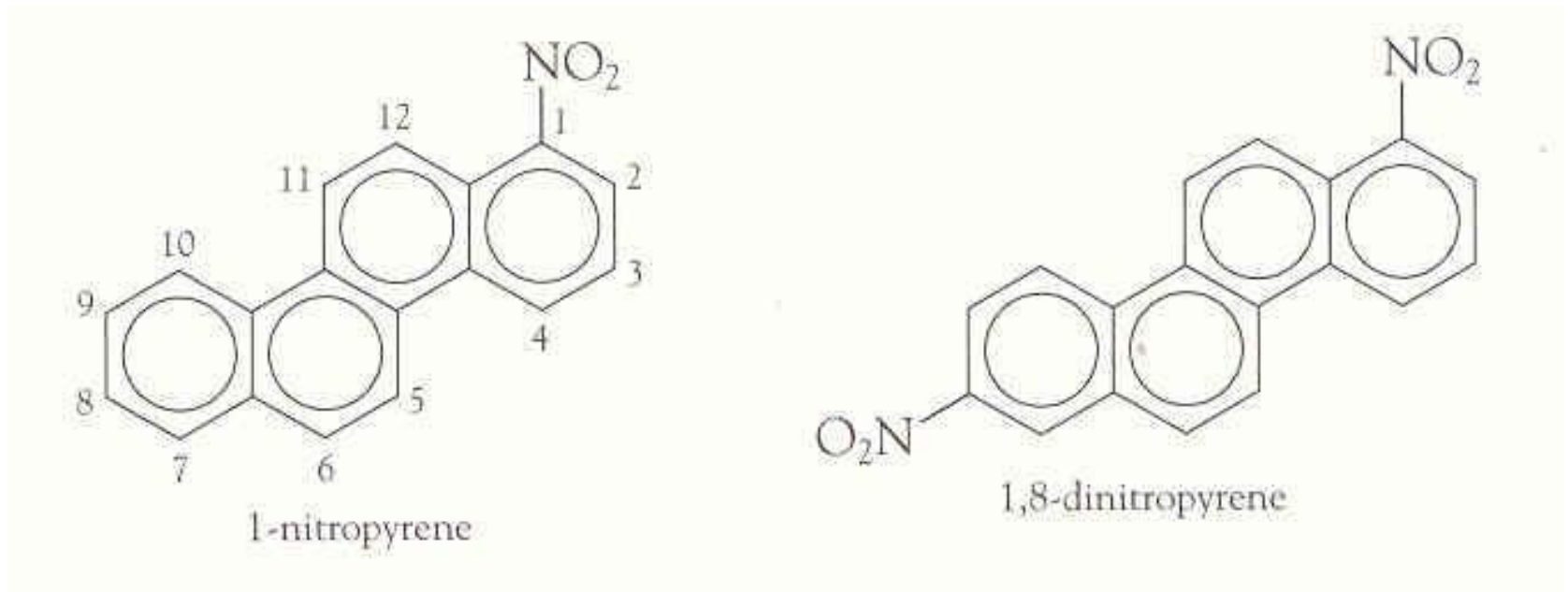
**benzo[ghi]perilen**

**Kancerogeni**

**MDK PAH v pitni vodi: 0,1  $\mu\text{g/l}$**

# Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH)

## Derivati z nitro skupino $-NO_2$



*v izpušnih plinih dizelskih motorjev  
(verjetni človeški kancerogen)*

# Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH)

## ● Dva ali več aromatskih obročev:

- PAHi, ki vsebujejo N
- PAHi, ki vsebujejo S
- PAHi z alkilnimi skupinami

## ● EPA: 16 prioritenih, z različnimi karcinogenimi vplivi:

Table 18.1 PAH compounds quantitatively determined in HPLC

PAH Compounds	Formula	Molecular Weight	Detector*	Retention Time (min)
Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.16	UV	11.2
Acenaphthylene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152.2	UV	13
Acenaphthene	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.21	UV	15.2
Fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.22	UV	16
Phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.22	FL	17.4
Anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.22	FL	19
Fluoranthene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.26	FL	20.7
Pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.26	FL	22
Benzo(a)anthracene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29	FL	25.9
Chrysene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29	FL	26.7
Benzo(b)fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	FL	29.2
Benzo(k)fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	FL	30.3
Benzo(a)pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	FL	31.2
Dibenzo(a,h)anthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.36	FL	32.6
Benzo(g,h,i)perylene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.34	FL	33.5
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.34	FL	33.5

\* UV = Ultraviolet; FL = Fluorescence



# Viri PAHov ?

- Dva vira:
  - stacionarni viri: industrija, toplarne, termoelektrarne, incineratorji...
  - mobilni viri
- Največ pri sežigu:
  - 660-740 st.C
  - T definira obliko nastalega PAH
  - pogoji za nepopoln sežig, območja z veliko goriva, kjer se pojavijo reakcije polimerizacije namesto reakcij oksidacije.
  - CH z nizkimi molskimi masami so prekurzorji pri tvorbi PAH:
    - tvorijo se prosti radikali
    - sledi dehidrogenacija, tvorijo se aromatske strukture, ki so osnova PAH
    - te so termično stabilne in ker so nenasičene, so dovzetne za reakcije adicije, nastanejo PAH
    - nastali PAH s pirolitičnimi reakcijami tvorijo večje PAH

# Nastanek PAHov

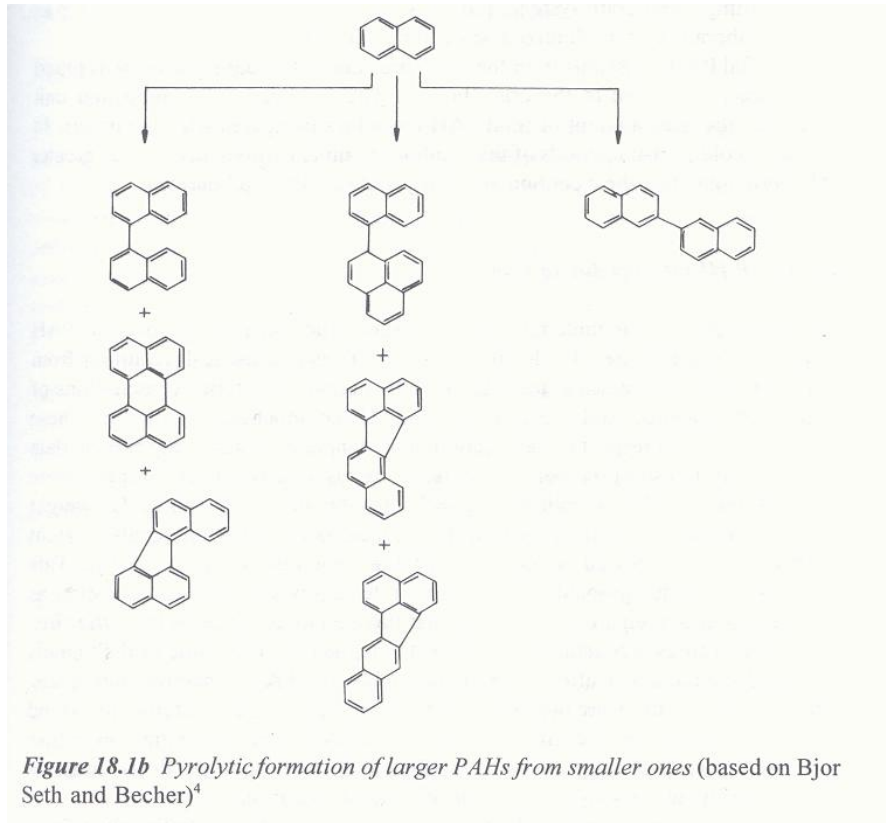
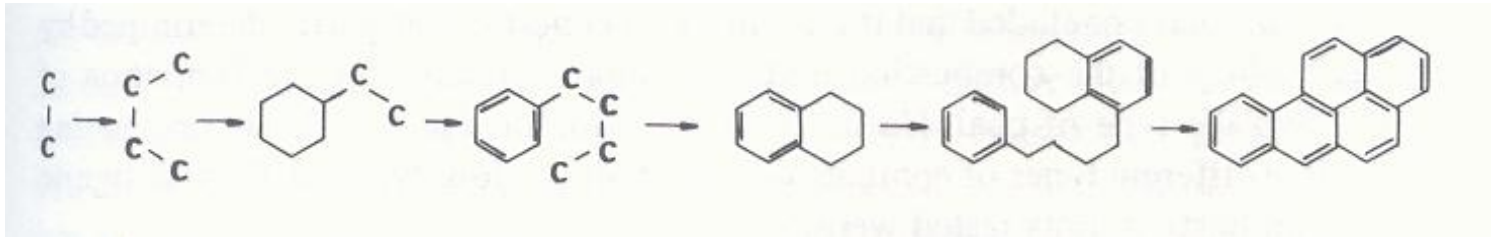


Figure 18.1b Pyrolytic formation of larger PAHs from smaller ones (based on Bjor Seth and Becher)<sup>4</sup>

# PAHi iz avtomobilskih motorjev

- Iz bencina in dizelskega goriva
- Med sežigom v motorju CH iz goriva nepopolno reagirajo s kisikom in nastane veliko novih spojin, pridejo v avtomobilske izpušne pline
- Povezava: količina aromatskih spojin v gorivu : PAH v izpustu
- Količina PAH:
  - razmerje zrak/gorivo
  - T motorja
  - starost in stanje motorja

# PAHi v različnih okoljih

## zrak

- Koncentracija odvisna od meteoroloških pogojev.
- So v obliki aerosolov: nizek parni tlak in visoko tališče
- Večinoma manjši kot 0,49 mikrom
- Koncentracije v čistem ozračju: 1-50 pg/m<sup>3</sup>
- Več v urbanem kot ruralnem okolju.
- Pozimi višje koncentracije: 10-20 x več.
- Razgradnja v ozračju:
  - fotooksidacija
  - **Problem ?** Nastanejo še bolj škodljivi produkti.

# PAHi v različnih okoljih

## v hrani

- pečeni in dimljeni izdelki, maščobah in oljih, kavi, čaju...
- Koncentracije: nekaj 100-nekaj 1000 mikrog/kg.
- Odvisno od:
  - vrste zemlje, kjer raste
  - onesnaženega zraka in vode
  - dodatkov hrani
  - načina predelave hrane
  - metode kuhanja/pečenja
- Najbolj problematične:
  - grill pečenje in dimljenje mesa: so 100 mikrog/kg
- EU zakonodaja za hrano: 1 mikrog/kg
- Zelenjava: iz zraka, odlaganje delcev s cest - s spiranjem zelenjave jih odstranimo



# PAHi v različnih okoljih

## v tobačnem dimu

- **Najpomembnejši vir PAH v zaprtih prostorih.**
- **Vsebnost v dimu odvisna od:**
  - **pogostost in trajanje vleka**
  - **tip papirja (permeabilnost) in tobaka**
  - **vlaga v tobaku**
- **Tobak gori med vlekem pri nižji T kot vmes, zato se več PAH tvori vmes. Dim pasivnega kajanje vsebuje 10 x več PAH kot dim med vlekem (11-104 mikrog/cigareto).**

# PAHi v različnih okoljih

vodi, sedimentu, zemlji

- Sprano iz zraka.
- Iztoki iz industrijskih sistemov.

# PAHi in zdravje

## • Vpliva na zdravje:

- genotoksični,
- karcinogeni,
- toksični,
- bioakumulativni pri kronični izpostavljenosti.

• Akutna toksičnost PAH-ov je nizka do zmerna.

• Benzo(a)piren) je povzročitelj raka pri ljudeh.

• Koncentracija benzo(a)pirena = kot indikator izpostavljenosti PAH-om.

• Živila z dokazano prisotnostjo PAHov:

- suho sadje,
- jedilna olja (olje iz oljčnih tropin),
- prekajene ribe, prekajeni mesni izdelki,
- sveži mehkužci,
- suhe dišavnice in začimbe,
- pražena kava,
- praktično vsa živila, pripravljena na žaru (rdeče meso, perutnina, ribe, ..



# PAHi in hrana

direktiva 208/2005

<b>Oils and fats intended for direct human consumption or use as an ingredient in foods (excluding cocoa butter until 01/04/07)</b>	<b>2.0 µg/kg</b>
<b>Baby foods and processed cereal-based foods for infants and young children</b>	<b>1.0 µg/kg</b>
<b>Infant formulae and follow-on formulae, including infant milk and follow-on milk</b>	<b>1.0 µg/kg</b>
<b>Dietary foods for special medical purposes intended specifically for infants</b>	<b>1.0 µg/kg</b>
<b>Smoked meats and smoked meat products</b>	<b>5.0 µg/kg</b>
<b>Muscle meat of smoked fish and smoked fishery products, excluding bivalve molluscs</b>	<b>5.0 µg/kg</b>
<b>Muscle meat of fish, other than smoked fish</b>	<b>2.0 µg/kg</b>
<b>Crustaceans, cephalopods, other than smoked</b>	<b>5.0 µg/kg</b>
<b>Bivalve molluscs</b>	<b>10.0 µg/kg</b>