

EKOTOKSYKOLOGIA i MONITOROWANIE ZANIECZYSZCZEŃ

Prof. dr hab. Zbigniew Brzózka

Katedra Chemii Analitycznej, pokój 15

brzozka@ch.pw.edu.pl <http://www.ch.pw.edu.pl/~brzozka>

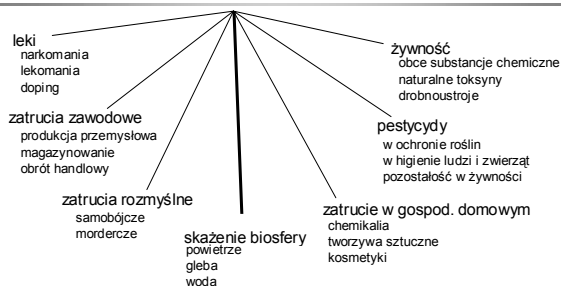
LITERATURA:

1. S.F. Zakrzewski „Podstawy toksykologii środowiska”, PWN W-wa 1997
2. J. Namieśnik „Zarys ekotoksykologii”, praca zbiorowa, Gdańsk 1995.

EKOTOKSYKOLOGIA i MONITOROWANIE ZANIECZYSZCZEŃ

- ◆ Wprowadzenie
- ◆ Podstawy toksyczności i kancerogenezy
- ◆ Zanieczyszczenie atmosfery
- ◆ Skażenie wody i gleby
- ◆ Skażenia radioaktywne
- ◆ Kontrola i monitorowanie zanieczyszczeń

Przyczyny zatruc u człowieka



Współczesna toksykologia

Toksykologia - nauka o szkodliwym wpływie leków, związków chemicznych i ich mieszanin na żywe organizmy

- kliniczna (wpływ trucizn i leków na organizmy żywe)
- sądowa (wykrywanie trucizn użytych w celach przestępczych)
- środowiska naturalnego

Toksykologia środowiska

Nauka multidyscyplinarna:

- chemia (charakterystyka trucizn)
- farmakologia (sposób wprowadzania i dystrybucji trucizn)
- biochemia (przemiany metaboliczne i oddziaływanie trucizn na komórki)
- fizjologia (wpływ trucizn na narządy organizmu)
- biologia (wpływ trucizn na środowisko naturalne)
- genetyka (wpływ trucizn na systemy rozrodcze i kod genetyczny)
- epidemiologia (wpływ na populację ludzką przy chronicznej ekspozycji)
- prawo (regulacje prawne - użycie lub emisja do środowiska trucizn)
- ekonomia (ocena relacji kosztów środowiska i zysków rozwoju)

Zanieczyszczenia środowiska - najważniejsze katastrofy

- 1976 - Soveso (Włochy) - emisja chmury dioksyn
- 1977 - Wieża wiertnicza „Ekofisk” na Morzu Norweskim - 12 tys. ton ropy
- 1978 - Tankowiec „Amoco Cadiz” u wybrzeży Francji - 220 tys. ton ropy
- 1979 - Reaktor atomowy Three Miles Island (USA)
- 1979 - Wieża wiertnicza „Ixtoc” w Zat. Meksykańskiej - 1 mln ton ropy
- 1984 - Fabryka pestycydów w Bhopal (Indie) - wyciek gazów
- 1986 - Reaktor atomowy w Czarnobylu (ZSRR)
- 1986 - Magazyn pestycydów „Sandoz” w Bazylei - pożar 1250 ton pestyc.
- 1988 - Tankowiec „Exxon-Valdez” w pobliżu Alaski - wyciek ropy
- 1991 - Szyby naftowe w Kuwejcie - 732 szybów wysadzono

Globalne problemy środowiska

- Sygnały ostrzegawcze
- Dziura ozonowa
- Efekt cieplarniany
- Wzrost populacji
- Wycinanie lasów
- Zużywanie zasobów naturalnych
- Źródła energii

Teoria zmian demograficznych

Trzy etapy rozwoju społeczeństw:

- etap 1 ⇒ mały przyrost populacji
- etap 2 ⇒ szybki przyrost populacji
- etap 3 ⇒ niewielki przyrost populacji

Rezerwy źródeł energii

Zakładając tempo produkcji z 1986 roku:

- ropa naftowa 32.5 roku
- gaz naturalny 58.7 roku
- węgiel 226 lat

„Dobre życie dzięki chemii”

Rok	Produkcja zbóż (w milionach ton)	Wkład energii (w mld litrów ropy)	Ilość zboża (kg zboża/litr ropy)
1950	624	43.9	14.2
1960	842	86.7	9.7
1970	1093	154.2	7.1
1980	1423	255.8	5.6
1985	1667	302.6	5.5
Całkowity wzrost	2.67 razy	6.89 razy	- 2.59 razy

Wyzwania dla społeczeństwa

- Efekt cieplarniany
- Skażenie oceanu
- Ochrona naturalnego życia przyrody
- Recykling (wtórne wykorzystanie)
- Ochrona lasów tropikalnych
- Kwaśny deszcz
- Antarktyda
- Toksyny

Co jest trucizną ?

„Wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną,
tylko dawka decyduje, że jakaś substancja
nie jest trucizną”

Paracelsus, 1525 rok

Pojęcia dawki

- Dawka progowa
(poniżej której nie ma reakcji na podaną toksynę)
- LD₅₀
(powodująca śmierć 50% populacji zwierząt doświadczalnych)
- Toksyczność związku chemicznego
(LD₅₀, tylko dla porównań)
- ED₅₀
(dawka efektywna, lecznicza)
- Margines bezpieczeństwa
(różnica między LD₅₀ a EC₅₀)

Oddziaływania trucizny na organizm

Trzy mechanizmy:

- Usunięcie przez układ wydalania lub zdeaktywowanie przez metabolizm
- Toksyna nieodwracalnie zdeaktywowała enzymy
odzyskanie zdrowia poprzez syntezę zniszczonego enzymu
- Dwufazowa zależność dawka-reakcja,
np. witamina A, selen, miedź

Substancje i czynniki wywołujące odległe skutki biologiczne

- Kancerogenne (Rakotwórcze)
Powstawanie nowotworów złośliwych
- Mutagenne
Zmiany materiału genetycznego organizmu, przekazywane następnym pokoleniom
- Teratogenne i embriotoksyczne
Szkodliwe na płód (1-3 miesiąc ciąży !)

Sposoby wchłaniania trucizn

Trucizna = Toksyna = Ksenobiotyk

- Przenikanie przez skórę
- Drogami układu oddechowego
- Wnikanie przez układ pokarmowy

Przenikanie przez skórę

Skóra składa się z trzech warstw:

Naskórek - najbardziej zewnętrzna, ochronna

Skóra właściwa - środkowa, unaczyniona

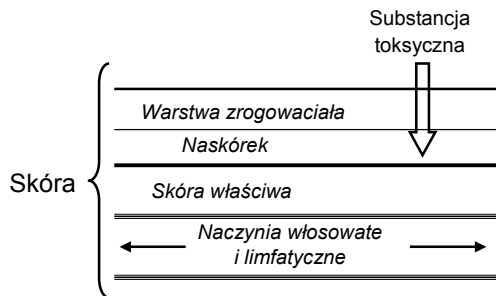
Warstwa podskórna - tkanka tłuszczowa

Przenikanie przez skórę

Trzy sposoby przenikania przez skórę:

- Dyfuzja przez naskórek do skóry właściwej
- Wnikanie przez kanaliki potowe
- Wzdłuż torebek włosowych

Przenikanie przez skórę



Przenikanie przez skórę

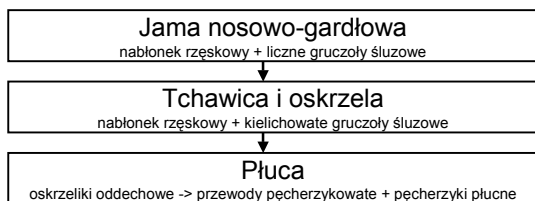
Substancje:

- polarne - przez włókna białkowe
- niepolarne - przez obszary lipidowe
- lipofilowe łatwo przenikają przez skórę

Proces zależny od czasu kontaktu !!!

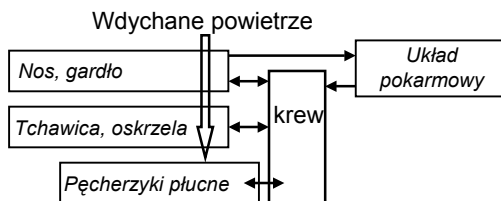
Wnikanie przez układ oddechowy

Układ oddechowy:



Wnikanie przez układ oddechowy

Schemat drogi ksenobiotyku w układzie oddechowym:



Wnikanie przez układ oddechowy

Pęcherzyk płucny - banieczka ok. 150-350 μm średnicy

Całkowita powierzchnia pęcherzyków:

przy wydechu 35 m^2

przy głębokim wdechu 100 m^2

Minutowa objętość oddychania =

objętość wdechu (ok. 0.5 l) x liczba oddechów na minutę (ok. 15)

Ilość toksyny od jej stężenia w powietrzu i od minutowej objętości oddychania !!!

Wnikanie przez układ oddechowy

Szybkość dyfuzji D (Prawo Ficka):

$$D = C_d \frac{S}{\sqrt{MW}} \frac{A}{d} (P_a - P_b)$$

Gdy $P_a > P_b \Rightarrow D > 0$ wnikanie gazu do krwi

Wnikanie przez układ oddechowy

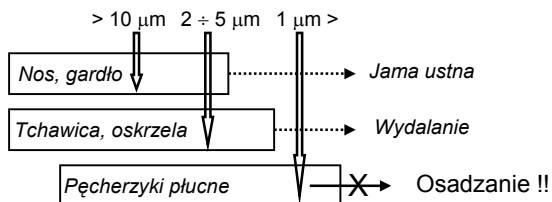
Szybkość zatrucia organizmu:

Gdy S jest duże $\Rightarrow D$ jest duże to limituje **szybkość oddychania**

Gdy S jest małe $\Rightarrow D$ jest małe to limituje **szybkość przepływu krwi (wydolność serca)**

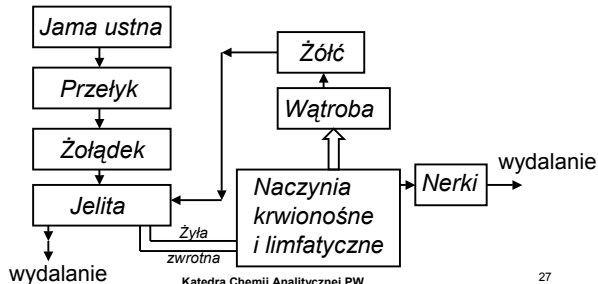
Wnikanie przez układ oddechowy

Toksyczność pyłów zależy od rozmiarów cząstek:



Wnikanie przez układ pokarmowy

Schemat drogi ksenobiotyku w układzie pokarmowym:



Wnikanie przez układ pokarmowy

Kwasy i zasady organiczne są absorbowane **jedynie** w formie niezdisocjowanej na drodze dyfuzji pasywnej

pH płynów ustrojowych:

- soki trawienne (żołądek) 1
- zawartość jelita cienkiego 6.5
- płyny międzykomórkowe 7.4
- mocz 6.8 - 7.8

Magazynowanie związków chemicznych w organizmie

Magazynowanie gdy szybkość podawania większa od szybkości procesów eliminacji lub biotransformacji

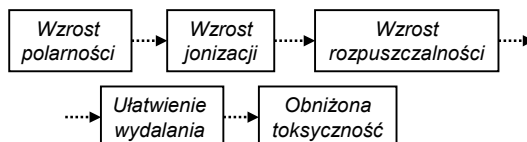
Organizm ludzki metabolizuje 7 - 8 g C_2H_5OH /h co odpowiada

- 300 ml piwa
- 125 ml wina
- 25 ml wódki

Wg polskiej normy 0.10-0.15 ‰/h; stan nietrzeźwości 0.5‰

Metabolizm ksenobiotyków

- rozpuszczalne w wodzie (*hydrofilowe*) są wydalane w pierwotnej postaci (bez metabolizmu)
- *lipofilowe* są usuwane pod wpływem soków trawiennych lub mogą ulec metabolizmowi (wg schematu)



Metabolizm ksenobiotyków

Metabolizm lipofilowych ksenobiotyków w **dwóch** fazach:

- w **I fazie** do ksenobiotyku wprowadzana jest polarna, reaktywna grupa funkcyjna
- w **II fazie** (reakcja koniugacji) do reaktywnej grupy funkcyjnej przyłącza się endogenny substrat, rozpuszczalny w wodzie

Reakcje **II fazy** są przemianami detoksykacyjnymi

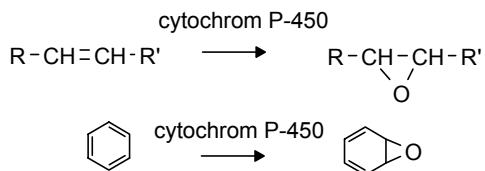
Metabolizm ksenobiotyków

Reakcje metabolizmu **I fazy** :

1. Utleniania
 - a) epoksydacja
 - b) hydroksylacja
 - c) aminy
 - d) związki siarki
 - e) alkohole
2. Redukcji
 - a) aldehydy i ketony
 - b) aromatyczne zw. nitrowe
 - c) związki siarki
3. Degradacji
 - a) hydroliza
 - b) dealkilacja
 - c) degradacja pierścienia

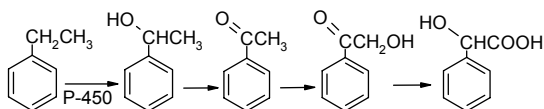
Metabolizm ksenobiotyków

Epoksydacja

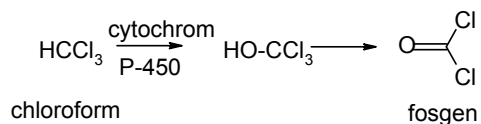


Metabolizm ksenobiotyków

Hydroksylacja

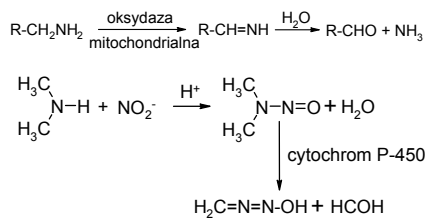


Metabolizm chloroformu



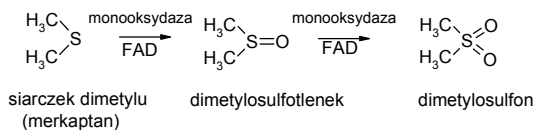
Metabolizm ksenobiotyków

Utlenianie amin



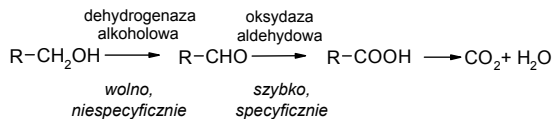
Metabolizm ksenobiotyków

Utlenianie związków siarkoorganicznych



Metabolizm ksenobiotyków

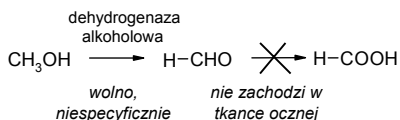
Utlenianie alkoholi



Wątroba ludzka zdolna jest utlenić 4÷8 g alkoholu / h
ale jest to mniej niż potrafi wchłonąć ściana jelit

Metabolizm alkoholi

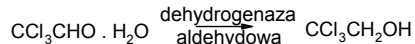
Alkohol etylowy jest bardziej toksyczny niż metylowy !!!
Dawki śmiertelne wynoszą odpowiednio 10 i 20 g/kg



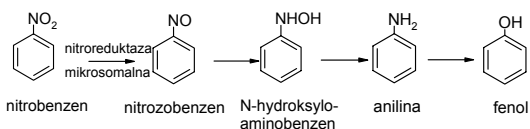
Metabolit metanolu nie ulega w oku detoksykacji

Metabolizm ksenobiotyków

Redukcja metaboliczna

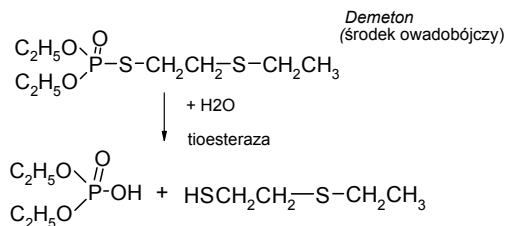


Biotransformacja związków nitrowych



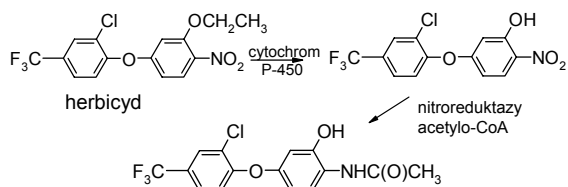
Metabolizm ksenobiotyków

Reakcje degradacji - hydroliza



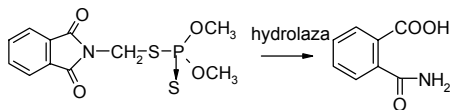
Metabolizm ksenobiotyków

Reakcje degradacji - dealkilacja



Metabolizm ksenobiotyków

Reakcje degradacji - dealkilacja



Imidan
(środek owadobójczy)

Metabolizm ksenobiotyków

Procesy I fazy uwalniają bardzo reaktywne związki:

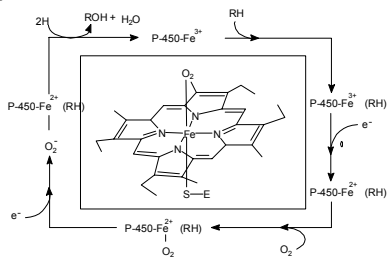
- wolne rodniki
- substancje silnie elektrofilowe
- naprężone pierścienie trójczłonowe

Powodują w żywym organizmie:

- zmiany w strukturze DNA --> błędne replikacje i transkrypcje
- zmiany w strukturze RNA --> synteza niepożądanych białek
- > zmiana aktywności enzymatycznej

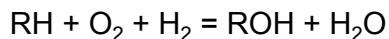
Metabolizm ksenobiotyków

Cytochrom P-450



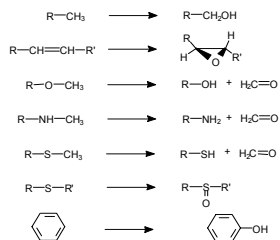
Metabolizm ksenobiotyków

Podstawowe reakcje katalizowane przez enzymy współdziałające z cytochromem P-450 wiążą się z wprowadzaniem **tłenu** do cząsteczki



Metabolizm ksenobiotyków

Reakcje katalizowane przez cytochrom P-450



Usuwanie epoksydów



epoksyd X=O
azarydyna X=N
episiarczek X=S



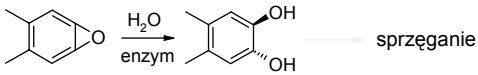
diazometan

Bardzo ważna jest trwałość epoksydu i jego dostępność jako substratu dla metabolizującego go enzymu !!!

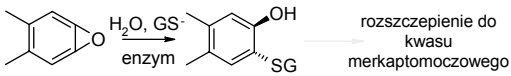
Usuwanie epoksydów

Dwie reakcje enzymatyczne:

- *hydrolaza epoksydowa*

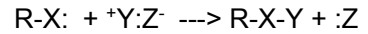


- *transferaza glutationowa*



Reakcje II fazy (sprężenia)

Sprężenie elektrofilowe:



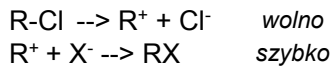
ksenobiotyki nukleofilowy *elektrofilowy czynnik sprz.*

X = atom O, N lub S

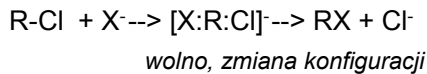
Reakcje II fazy (sprężenia)

Substytucje nukleofilowe:

- *Mechanizm S_N1:*



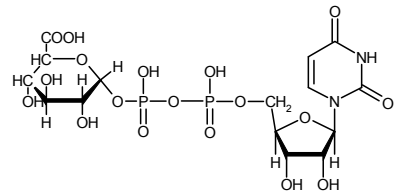
- *Mechanizm S_N2:*



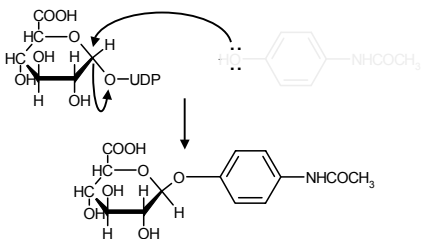
Reakcje II fazy

Przykład:

kwas urydyno-5'-difosfo-D-glukoronowy (UDPGA)

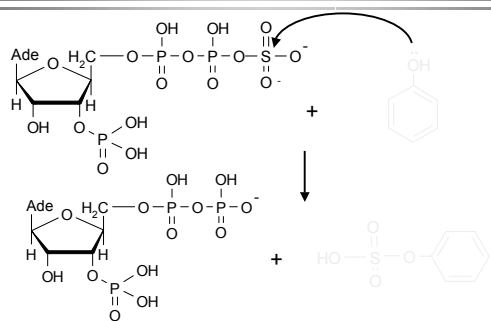


Reakcje II fazy

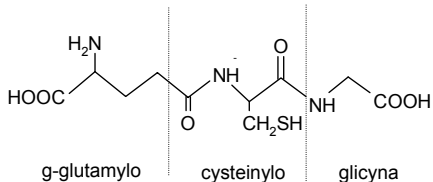


Bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie

Mechanizm reakcji 3'-fosfoadenozyno-5'-fosfosiarczanu (PAPS) z fenolem



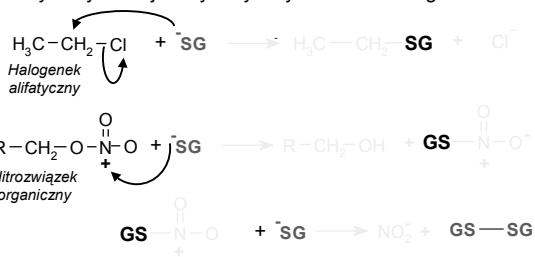
Glutation



Tripeptyd występujący w większości tkanek, szczególnie w wątrobie. Uczestniczy w reakcjach jako podstawowy „wyłapywacz” ksenobiotyków.

Glutation

Przykłady reakcji enzymatycznych z udziałem glutationu:



Glutation

Związki chemiczne powodujące zanik glutationu w wątrobie

Związek chemiczny	Dawka [mg/kg]	Czas po podaniu dawki [godz]	Pozostały GSH ^{pl} (% w stosunku do próby kontrolnej)
Jodek metylu	70	2	17
Chlorek benzylu	500	6	18
Naftalen	500	6	10

GSH - zredukowana forma glutationu

Indukcja i inhibicja cytochromu P-450

Cytochrom P-450 jest mieszaniną co najmniej 10 izoenzymów

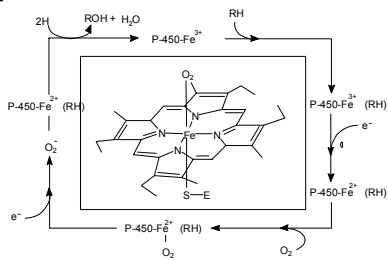
Izoenzymy są enzymami o różnym składzie chemicznym ale spełniającymi te same funkcje katalityczne (z różną reaktywnością do substratu)

Indukcja enzymatyczna - ksenobiotyk wzmacnia biosyntezę enzymu

Inhibicja enzymatyczna - ksenobiotyk osłabia biosyntezę enzymu

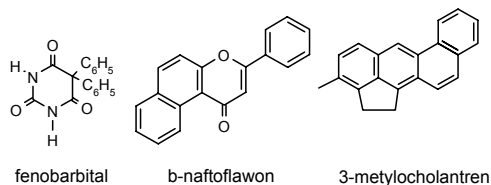
Metabolizm ksenobiotyków

Cytochrom P-450



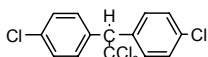
Indukcja i inhibicja cytochromu P-450

Przykłady induktorów cytochromu P-450:

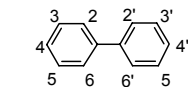


Indukcja i inhibicja cytochromu P-450

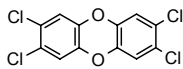
Przykłady środowiskowych induktorów cytochromu P-450:



Insektycyd DDT
(wydłuża czas snu)



Polichlorowane bifenylny PCB



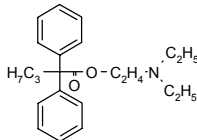
Dioksyna TCDD

(powstaje podczas spalania chlorowcopochodnych organicznych)

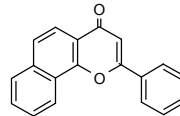
Indukcja i inhibicja cytochromu P-450

Przykłady inhibitorów cytochromu P-450:

- *odwracalne* (substraty P-450 wolno ulegające metabolizmowi)



Pochodna walerianianu

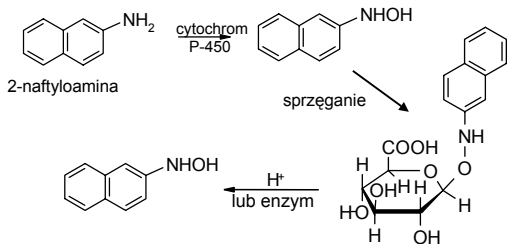


α-naftoflawon

- *nieodwracalne* (np. CCl_4 tworzy grupy nadtlenkowe w lipidach, co niszczy ciągłość błony komórkowej i późniejszą utratę P-450)

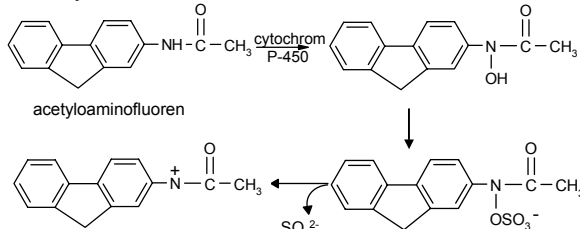
Aktywacja substancji prekancerogennych

- 2-naftyloamina (stosowany w produkcji barwników)



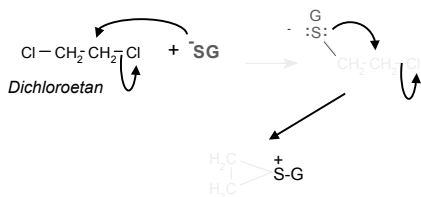
Aktywacja substancji prekancerogennych

- Acetyloaminofluoren (insektycyd, rozkłada się do silnego elektrofilu)



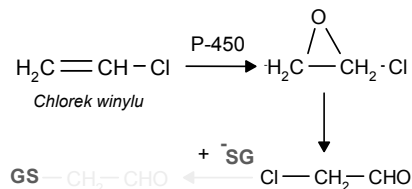
Aktywacja substancji prekancerogennych

- Dichloroetan (rozpuszczalnik, produkt odpadowy przy produkcji CW)
- Dibromoetan (dodatek do benzyn, insektycyd)



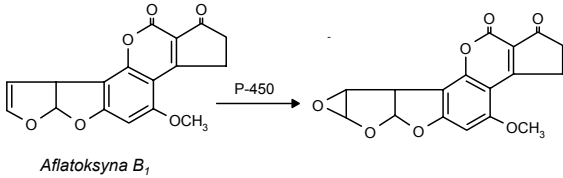
Aktywacja substancji prekancerogennych

- Chlorek winylu (substrat do produkcji PCW, rakotwórczy)



Aktywacja substancji prekancerogennych

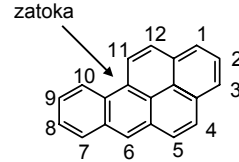
- Aflatoksyny (wytwarzane przez pleśń, zatrująwają orzeszki ziemne)



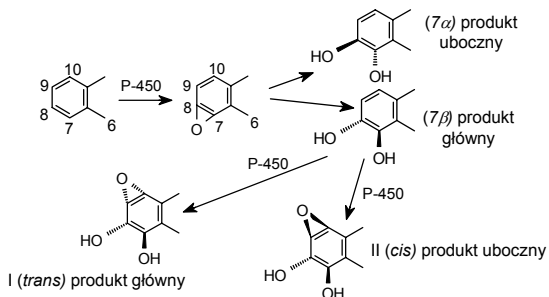
Aktywacja substancji prekancerogennych

- benzo[α]piren (piroliza węglowodorów, dym i smoła tytoniowa, smażone, pieczone i wędzone produkty spożywcze)

główny policykliczny węglowodór rakotwórczy w środowisku, sam nieszkodliwy ale jest metabolizowany przez cytochrom P-450



Kancerogenna aktywacja benzo[α]pirenu



Aktywacja substancji prekancerogennych

- nitrozoaminy (powstają w r-cji azotynów z aminami II- i III-rzędowymi)

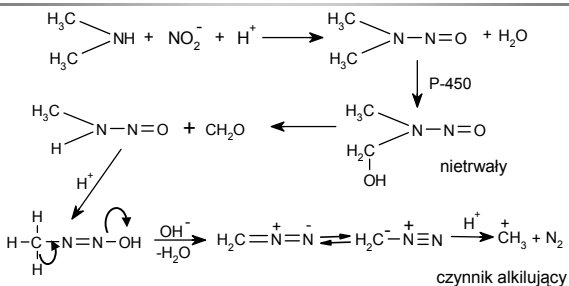
Azotyn (NO₂⁻) pochodzi z żywności:

- bezpośrednio - dodawany jako czynnik konserwujący do mięsa
- pośrednio - z azotanów (NO₃⁻) ulegających redukcji do azotynu pod wpływem enzymów w ślinie

Dimetyloamina jest surowcem w przemyśle skórzanym, gumowym i w produkcji mydła

Tworzeniu rakotwórczych nitrozoamin można zapobiec stosując reduktory jak kwas askorbinowy

Kancerogenność nitrozoamin

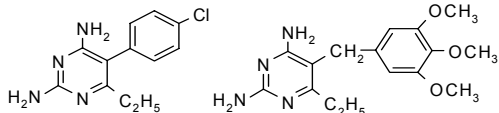


Toksyczność selektywna

1. Stosunek powierzchni i masy ciała organizmu (*insektycydy*)
2. Szybkość wchłaniania przez skórę (*wchłanianie DDT*)
3. Przemiany metaboliczne (*stosowanie sulfonamidów*)
4. Aktywność enzymatyczna (*takie same metabolizmy ale różne enzymy np. reduktazy kwasu dihydrofoliowego*)
5. Układy metabolizujące ksenobiotyki (*insektycydy*)

Toksyczność selektywna

- Aktywność enzymatyczna



pirymetamina
(przeciw pasożytom
powodującym malarię)

trimetoprim
(przeciw infekcjom
bakteryjnym)

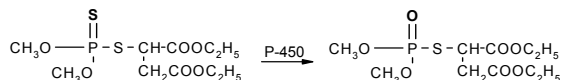
Toksyczność selektywna

Działanie inhibujące pirymetaminy i trimetoprimu względem reduktaz kwasu dihydrofolowego. Wartości w [mol.10⁻⁸]

Źródło enzymu	Pirymetamina	Trimetoprim
Wątroba ludzka	180	30 000
<i>Escherichia coli</i>	2500	0.5
<i>Proteus vulgaris</i>	1500	0.4
Wątroba szczura	70	26 000

Toksyczność selektywna

- Układy metabolizujące ksenobiotyki



malation
(insektycyd)

malaokson
(inhibitor acetylocholinoesterazy)

U ssaków bardzo aktywne esteraazy dezaktywują malaokson poprzez hydrolizę jego grup estrowych

U owadów esteraazy działają znacznie wolniej

Testy toksyczności na zwierzętach

1. Różnice gatunkowe

- Np. witamina C (potrzebują ją naczelnne, nietoperze; inne ssaki i ptaki mogą ją syntezować)

- Oszacowania toksyczności - głównie na myszach i szczurach

Wykonano testy **190** rakotwórczych substancji na myszach i szczurach

44 - wykazało działanie na **oba** gatunki

54 - powodowały raka u szczurów **lub** u myszy

- Przed testami klinicznymi niezbędne jest badanie toksyczności na **dwóch** niezależnych gatunkach zwierząt (zwykle są to szczury lub myszy i psy)

Wszelkie ekstrapolacje wyników **muszą** uwzględniać ilościowe różnice pomiędzy człowiekiem a doświadczalnym zwierzęciem

Indywidualne różnice

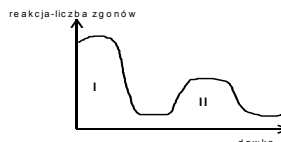
1. Czynniki środowiskowe i wewnątrzwydzielnicze:

- dieta
- konkurencyjny ksenobiotyk w środowisku (indukcja i inhibicja)
- stan hormonalny osobnika (*pleć, rytm dobowy*)
- wiek osobnika

Indywidualne różnice

2. Czynniki genetyczne:

- hiperwrażliwość i hipowrażliwość



- polimorfizm acetylowania
Brak enzymu *N*-acetylotransferazy jest cechą genetyczną uzależnioną także od rasy; największa częstotliwość - rasy czarna i kaukaska

Kancerogeneza chemiczna

Rak to zwyczajowa nazwa około 200 chorób charakteryzujących się **nienormalnym wzrostem komórek**

Przyczyny raka można podzielić na grupy:

- 1) predyspozycje genetyczne (*siatkówczak*)
- 2) czynniki środowiskowe
- 3) łącznie grupy: 1 i 2 (*pergaminowata skóra*)
- 4) czynniki nieokreślone

Połączone grupy 2 i 3 to **60-90 %** wszystkich przypadków raka

Kancerogeneza chemiczna

Związki o stwierdzonym i przypuszczalnym działaniu rakotwórczym wg atakowanych narządów (I)

Narząd	Związki o działaniu rakotwórczym	
	stwierdzonym	przypuszczalnym
Krtani	azbest, chrom	
Mózg	chlorek winylu	
Nerka	substancje emitowane z pieców koksowniczych	
Oplucna	azbest	
Pęcherz moczowy	4-aminobifenyl, benzydyna, naityloamina	auroamina, fuksyna, 4-nitrobifenyl
Płuca	arsen, azbest, eter chlorometylowy, chromiany, nikiel, iperyt, sadze i smoly, uran, chlorek winylu	beryl, kadm, chloropren, ołów

Kancerogeneza chemiczna

Związki o stwierdzonym i przypuszczalnym działaniu rakotwórczym wg atakowanych narządów (II)

Narząd	Związki o działaniu rakotwórczym	
	stwierdzonym	przypuszczalnym
Przewód pokarmowy	azbest	
Skóra	arsen, oleje chłodząco-smarujące, sadze, smoly, substancje emitowane z pieców koksowniczych	
Szpik (białaczka)	benzen, styren, butadien, gumy syntetyczne	
Błona śluzowa nosa	chrom, nikiel, pył drzewny	
Wątroba	chlorek winylu	benzydyna, aldrin, PCB, DDT, CO ₄ , Tri

Kancerogeneza chemiczna

Umieralność na raka przy narażeniu zawodowym na związki nieorganiczne

Substancje rakotwórcze	Miejsca występowania zmian nowotworowych	Wzrost umieralności	Czas utajenia [lata]
Związki arsenu	ręce, stopy	2.2	10-20
Związki chromu	płuca	43	4-10
Związki niklu	płuca, jamy nosowe	5	
Pył azbestowy	płuca	10	10-20

Kancerogeneza chemiczna

Śmiertelność lub liczba zachorowań na raka powstała w wyniku ekspozycji środowiskowej w USA

Czynnik powodujący raka	% całkowitej liczby przypadków raka	Okres badań (rok)
Tytoń	30 (śmiertelne) 76 (śmiertelne)	1977 1980
Alkohol	4-5 (śmiertelne)	1978
Sposób odżywiania	35 (śmiertelne)	1977
Azbest	13-18 (zachorowań) 3 (zachorowania)	ostatnie lata szac. w przyszłości
Zaniecz. atmosfery	2 (śmiertelne)	szac. w przyszłości

Kancerogeneza chemiczna

Wieloletowy rozwój raka - koncepcja **inicjacji** i **promocji** raka

- **Inicjacje** powoduje wzajemne oddziaływanie związku genotoksycznego z DNA komórkowym
- Nienaprawione uszkodzenie DNA powoduje stałą **mutację** komórki w formie utajonej
- Okres **utajony** u człowieka może wynosić 20 lat i dłużej
- Przedrakowa ekspozycja komórkowa na działanie **promotora** przekształca ją na nieodwracalny stan uzłośliwienia
- **Promocja** jest procesem powolnym (*dym tytoniowy*)

Typy kancerogenów

1. Genotoksyczne:

- oddziałują bezpośrednio lub pośrednio z DNA (*mutageny*)
- mają potencjalną możliwość zmiany kodu genetycznego
- działające **bezpośrednio** silne elektrofile (*epoksydy, azarydyny, episiarczki, laktony*)
- działające **pośrednio** czynniki (*promieniowanie jonizujące*)*

* Reagują z innymi niż DNA substratami, uwalniając rodniki tlenowe i hydroksylowe. Rodniki oddziałują z DNA, powodując przerwanie nici lub rozpad zasad purynowych

Typy kancerogenów

2. Epigenetyczne:

- jony metali (*Ni, Be, Cr, Pb, Co, Mg, Ti*)
- ciała stałe (*azbest, krzemionka*)
- immunopresory (*azapuryna, 6-merkaptopuryna*)
- promotory (*fenobarbital, octan forbolu, PCB, dioksyny, DDT*)

Kancerogeneza chemiczna

Kokancerogeny to związki wzmacniające aktywność kancerogenów:

- katechole (*składniki dymu tytoniowego wzmagają działanie PAH*)
- azbest (*wzmaga działanie kancerogenne dymu tytoniowego*)
- niektóre promotory (*estry forbolu*)

Kokancerogeny wzmagają przemianę nowotworową, **promotory** są związane z przemianami następującymi po tym przekształceniu

Kancerogeneza chemiczna

Znane promotory:

- estry forbolu (*pochodne diterpenów z oleju krotonowego*)
- kwasy żółciowe
- alkohol (*u palaczy papierosów**)
- niektóre induktory P-450 (*fenobarbital, DDT, BUT*)
- niektóre hormony w nadmiernych ilościach

* u palaczy **rzadko** występuje rak górnej części przewodu pokarmowego lub jamy ustnej ale u palaczy pijących alkohol **często**

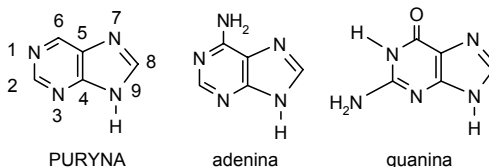
DNA i struktura chromosomalna

Trzy główne składniki DNA:

- zasady purynowe (*guanina, adenina*)
- zasady pirymidynowe (*cytozyna, tymina, uracyl*)
- cukier (*deoksyryboza*)
- fosforan

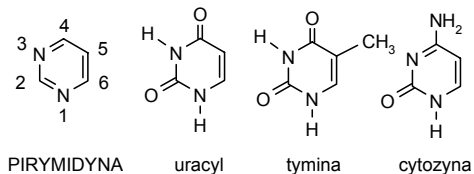
DNA i struktura chromosomalna

Zasady purynowe:



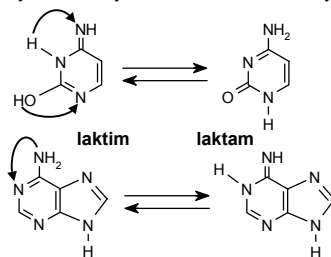
DNA i struktura chromosomalna

Zasady pirymidynowe:



DNA i struktura chromosomalna

Struktury tautomeryczne zasad nukleinowych:



DNA i struktura chromosomalna

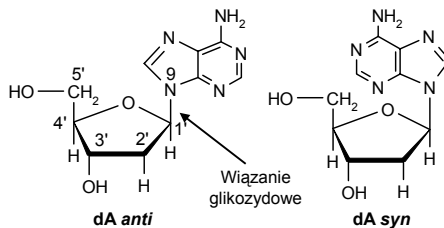
Wyższy poziom zorganizowania struktur DNA to **nukleozydy**:

- Zasady nukleinowe poprzez wiązanie glikozydowe do atomu C-1:
 - deoksyrybozy (w DNA) --> deoksyrybozydy
 - rybozy (w RNA) ----> rybozydy
- Cząsteczka cukru jest dołączana do atomu:
 - N-1 w zasadach pirymidynowych
 - N-9 w zasadach purynowych

Wiązanie glikozydowe jest *labilne* i względnie wrażliwe na hydrolizę kwasową

DNA i struktura chromosomalna

Konfiguracje nukleozydu (*deoksyadenozyny*):



Nukleozydy

Rybozydy:

Adenozyina (A)
Guanozyna (G)
Cytidyna (C)
Urydyna (U)

Deoksyrybozydy:

Deoksyadenozyna (dA)
Deoksyguanozyna (dG)
Deoksycytidyna (dC)
Tymidyna (T)

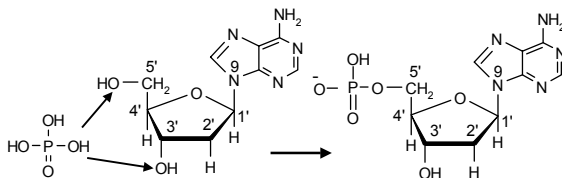
Dwa izomery konformacyjne: *syn* i *anti*.

Naturalne nukleozydy występują w konformacji *anti*

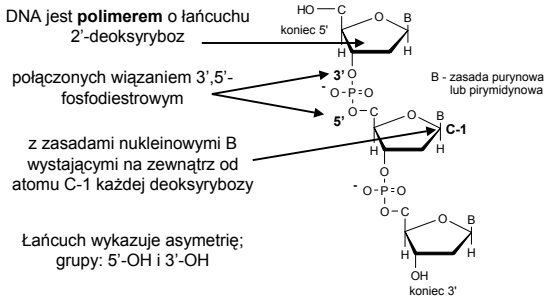
DNA i struktura chromosomalna

Kolejny poziom zorganizowania struktur DNA to **nukleotydy**:

- Estryfikacja grupy 3'- lub 5'-hydroksylowej cukru działaniem H_3PO_4



Pojedyncza nić DNA



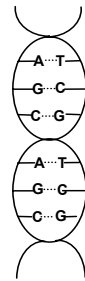
Katedra Chemii Analitycznej PW

97

Model podwójnej helisy DNA

W każdym DNA:

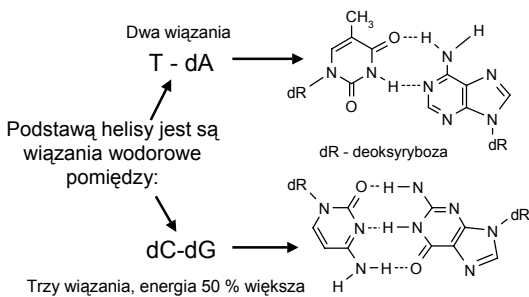
- ilość dA = ilości T
- ilość dG = ilości dC



Katedra Chemii Analitycznej PW

98

Model podwójnej helisy DNA

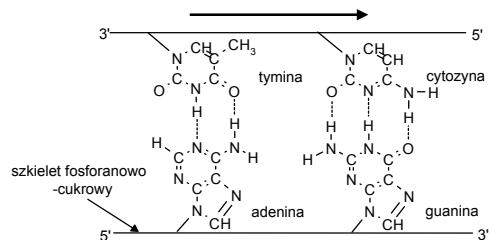


Katedra Chemii Analitycznej PW

99

Model podwójnej helisy DNA

Dwa łańcuchy mają przeciwną „polarność” (kierunki: 5'-3' i 3'-5')



Katedra Chemii Analitycznej PW

100

Model podwójnej helisy DNA

Normalna postać DNA (**forma B**) zawiera 10 par zasad na jeden skręt co odpowiada długości **3.4 nm**

Dwie nici DNA:

- nić sensowna - *zawiera informację genetyczną*
- nić antysensowna - *jako wzorzec do replikacji*

Sekwencja 3 nukleozydów w DNA to **kodon**

64 możliwe kombinacje kodonów - zakodowanie 20 aminokwasów

Łańcuch kodonów to **gen** (10^3 par zasad)

Geny gromadzą się w **chromosomach** (10^8 par zasad)

Katedra Chemii Analitycznej PW

101

Mutageneza

Trzy typy uszkodzeń genetycznych:

- mutacje punktowe (*zmiany w DNA*)
- klastogeneza (*zmiana struktury chromosomalnej*)
- aneuploidia (*niejednołity rozdział chromosomów podczas podziału komórki*)

Katedra Chemii Analitycznej PW

102

Mutageneza

Mutacja punktowa dotyczy:

- podstawienia zasady:

Tranzycja (*puryna przez purynę*, *pirymidyna przez pirymidynę*)

Transwersja (*puryna przez pirymidynę lub vice versa*)

Sześć możliwych podstawień zasady:

- **dwie** zamiany (AT-GC; GC-AT)

- **cztery** przemiany krzyżowe (AT-TA; AT-CG; GC-CG; GC-AT)

Mutacje tajone (*podstawienie zasady nie zmienia aktywności enzymatycznej*)

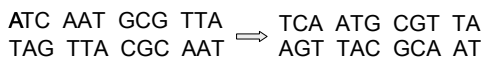
- mutacji zmiany fazy odczytu

Mutageneza

Mutacja zmiany fazy odczytu

gdy pary zasad zostają dodane lub usunięte
a ich liczba różni się od 3n

→ **radykałna zmiana syntezy białka**



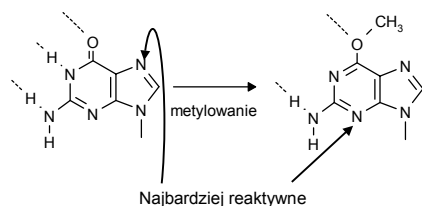
Oddziaływanie z DNA

Alkylowanie - pozycje w DNA podatne na atak elektrofilowy

Pozycja	Guanina	Adenina	Cytozyna	Tymina
N-1	tak	tak	-	-
N-3	tak	tak	tak	tak
N-7	tak	tak	-	-
Atomy egzocykliczne	O-6	N-6	O-2; N-4	O-4
C-8	tak	tak	-	-

Oddziaływanie z DNA

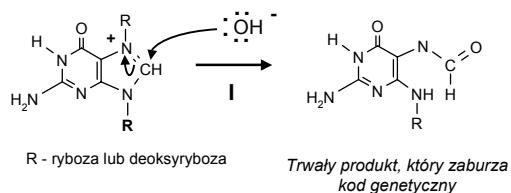
Alkylowanie atomu O-6 guaniny → „adenina”



Oddziaływanie z DNA

Aflatoksyna B1

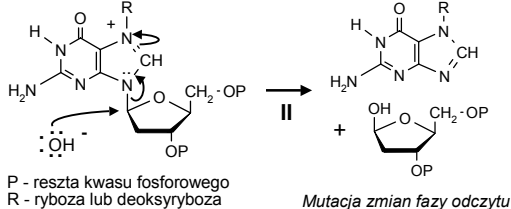
(po aktywacji metabolicznej do 2,3-epoksydu) reaguje z N-7 guaniny



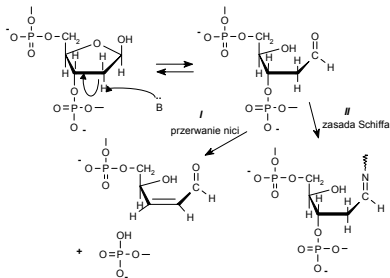
Oddziaływanie z DNA

Aflatoksyna B1

(po aktywacji metabolicznej do 2,3-epoksydu) reaguje z N-7 guaniny



Oddziaływanie z DNA

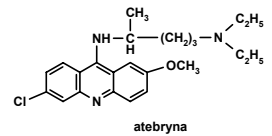
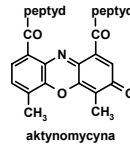
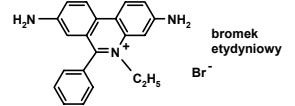
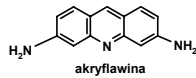


Katedra Chemii Analitycznej PW

109

Oddziaływanie z DNA

Czynniki interkalujące



Katedra Chemii Analitycznej PW

110

Oddziaływanie z DNA

Wpływ promieniowania UV



Fotodimeryzacja tymidyny

Katedra Chemii Analitycznej PW

111

Mechanizm naprawczy DNA

Typy naprawy DNA:

- wycięcie błędnego odcinka DNA (*podstawowy typ*)
- demetylowanie atomu O-6 metyloguaniny

Katedra Chemii Analitycznej PW

112

Testowanie *in vitro*

Liczba substancji chemicznych znajdujących się obecnie w użyciu to:

- 1 500 aktywnych składników pestycydów
- 4 000 aktywnych składników leków terapeutycznych
- 2 000 dodatków poprawiających trwałość leków
- 2 500 dodatków do żywności o wartości odżywczej
- 3 000 dodatków zwiększających okres jej przydatności do spożycia
- 50 000 innych związków chemicznych w codziennym użytku

Katedra Chemii Analitycznej PW

113

Testowanie *in vitro*

Test mutagenyzy bakteryjnej - test Amesa

Niezawodność testu przetestowana eksperymentalnie:

- 85 % znanych kancerogenów dało odpowiedź **pozytywną**
- < 10 % kokancerogenów dało odpowiedź **pozytywną**
- jako mutageny zidentyfikowano:
 - 40 % chlorowanych kancerogenów
 - 75 % rakotwórczych amin
 - 100 % rakotwórczych nitrozwiązków
 - 29 % związków nie będących mutagenami

Katedra Chemii Analitycznej PW

114

Testowanie *in vitro*

Inne testy:

- oznaczanie mutageniczności u ssaków

Trzy rodzaje oznaczeń:

- użycie fibroplastów (*mutanty poznaje się po pojawieniu się kolonii odpornych na analogi puryny: 6-tioguaninę lub 8-azaguaninę*)
- wykorzystanie mutacji w miejscu syntezy kinazy tymidynowej
- odnotowanie liczby mutantów odpornych na alkaloid onabainę
- oznaczanie wymiany chromatydu siostrzanego
- oznaczanie transformacji komórkowej

Testowanie *in vivo*

1. Testowanie rakotwórczości na rybach
niski koszt, większa liczba zwierząt
2. Testowanie biologiczne na gryzoniach
koszt od 0.5 do 1 mln \$, czas do 30 miesięcy

Metoda biologicznego wyboru związków chemicznych do testowania

- badania zależności struktura-aktywność
- ściśle opisane procedury wykonania testów biologicznych

Oszacowanie ryzyka

Ekstrapolacja biologiczna:

Znaczące różnice metaboliczne pomiędzy ludźmi i zwierzętami testowanymi

Bezpośrednia adaptacja ze zwierząt na ludzi:

- dawki dziennej w [mg/kg]
- dawki dziennej w [mg/m²]
- dawki na okres życia w [mg/kg]
- dawki toksycznej w [ppm]

Oszacowanie ryzyka

Względne zagrożenie człowieka

Zwierzę eksperymentalne	Jednostka podstawowa [mg/kg/dzień]	[mg/m ² /dzień]	[mg/kg/czas życia]	Żywność [ppm]
Mysz	1	14	40	6
Szczur	1	6	35	3

Wiarygodności przenoszenia wyników testów biologicznych na ludzi [mg/kg/czas życia]

- pochodna naftyloaminy, benzydyna, dym tytoniowy
- aflatoksyny B1, dietylostilbestrol, chlorek winylu (10 razy)

**ZGODNOŚĆ
PRZESADZONE**

Oszacowanie ryzyka

Ekstrapolacja liczbowa

Trzy modele ekstrapolacji liczbowej:

- prostoliniowa
- infraliniowa
- superliniowa

Nie ma dawki progowej,
poniżej której nie ma nowotworów !!!

Zanieczyszczenia środowiska naturalnego

Trzy typy ekspozycji na chemiczne zanieczyszczenia środowiska:

- Ekspozycja **katastrofalna**
masowe wydalenia do środowiska określonej substancji
- Ekspozycja **endemiczna**
narażenie dużej populacji ludzkiej w wyniku niewłaściwego wykorzystania bądź użycia określonych chemikaliów
- Ekspozycja **zawodowa**
związana z wykonywaniem konkretnej pracy zawodowej

Zanieczyszczenia środowiska naturalnego

Ekspozycje katastrofalne:

- masowe wydalenie dioksyny
fabryka w Soveso koło Mediolanu, lipiec 1976
3 - 16 kg dioksyny zanieczyściło obszar 3-4 km², 28 tys. osób
- masowe wydalenie izocyjanianu metylu
Fabryka Union Carbide w Bhopal, grudzień 1984
100 tys. osób poddano ekspozycji, **2 tys. zmarło**

Zanieczyszczenia środowiska naturalnego

Ekspozycje endemiczne:

- organiczne związki rtęci - choroba „Minemata”
 1. *Fabryka chlorku winylu, Kiusiu (Japonia), 1953*
zatrucie po spożyciu ryb, **ponad 700 osób, 40% zmarło**
 2. *Ścieki przemysłowe, rzeka Agano (Japonia), 1964*
zatrucie po spożyciu ryb, **ponad 500 osób**
 3. *Fungicydy rtęciowe, Irak, Pakistan, Gwatemala, 1971-72*
spożywanie mąki z zatrutego ziarna, **6400 osób, 480 zmarło**

Ekspozycje endemiczne

- Heksachlorobenzen
spożycie zatrutego ziarna, Turcja, 1956
3000 osób, 10% zmarło
- Kadm - choroba „Itai-Itai”
skażenie odpadami rzeki Untsu (Japonia), 1955
nawadnianie pól ryżowych, 10 x poziom kadmu w ryżu
- Fosforan tri-o-krezylu (TOCP)
falszowanie żywności i napojów, USA (1930), Maroko (1959)
paraliż 20 tys. osób; zatruciu uległo 10 tys. osób
- Syndrom toksycznego oleju
olej do smażenia, 50 ppm aniliny i 2000 ppm acetanilidu
hospitalizowano 25 tys. ludzi; zmarło 400 osób

Ekspozycje endemiczne

- Polichlorowane bifenyle (PCB)
spożycie oleju ryżowego, Japonia (1968), Tajwan (1979)
1800 zachorowań, stężenie 54 -135 ppb PCB
- Polibromowane bifenyle (PBB)
skażenie ziarna i pasz, USA, 1973
zdechło: **250 tys. krów, 1.6 mln kurcząt, setki świń**
- Dioksyny
zmieszane z odpadkowymi olejami, USA
- Ołów
falszowanie żywności i napojów, używanie tetraetylku ołowiu jako dodatku do benzyny

Chemiczne zanieczyszczenie atmosfery

Źródła zanieczyszczeń atmosfery w obszarach miejskich:

- elektrownie i elektrociepłownie
- transport
- przemysł, wytwórczość i przetwarzanie
- ogrzewanie mieszkań
- spalanie odpadów

Człowiek przeciętnie wdycha ~ **9 kg** powietrza na dobę !!

Chemiczne zanieczyszczenie atmosfery

Spalanie odpadów - substancje zanieczyszczające:

- tlenek węgla (CO)
- dwutlenek siarki (SO₂)
- mieszanina tlenków azotu (NO_x)
- mieszanina węglowodorów (HC)
- cząstki pyłów
- drobiny metali (związane z innymi cząstkami)
- chlorowane pochodne dioksyn i furanów

Chemiczne zanieczyszczenie atmosfery

Emisja zanieczyszczeń atmosfery w miastach USA w 1985

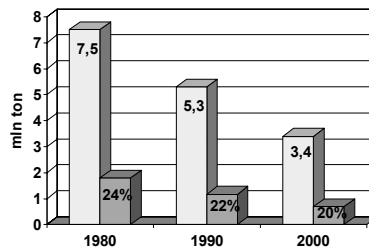
Związek	Emisja roczna [mln ton]	% Σ zanieczyszczeń	Główne źródła
CO	67.5	48	transport (70%)
SO ₂	20.7	15	elektrociepłownie (69%)
NO _x	20.0	15	transport (45%) elektrociepłownie (34%)
Węglowodory	21.3	16	transport (28%)
Pyły (PT)	7.3	5	przemysł (37%)
Ołów	0.021	-	transport (69%)

Katedra Chemii Analitycznej PW

127

Chemiczne zanieczyszczenie atmosfery w Polsce

Emisja zanieczyszczeń powietrza z zakładów uciążliwych

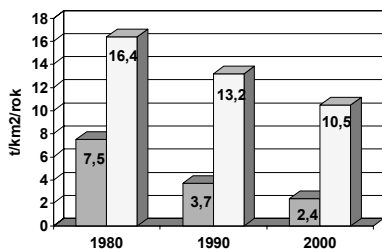


Katedra Chemii Analitycznej PW

128

Chemiczne zanieczyszczenie atmosfery w Polsce

Wskaźniki emisji zanieczyszczeń powietrza

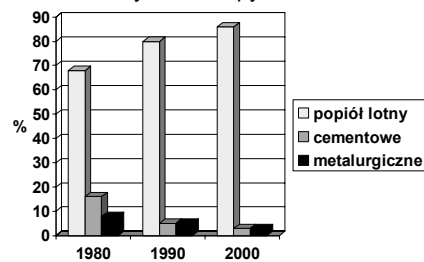


Katedra Chemii Analitycznej PW

129

Chemiczne zanieczyszczenie atmosfery w Polsce

Zanieczyszczenia pyłowe

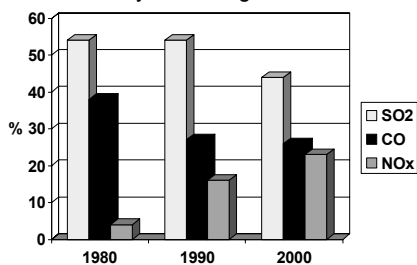


Katedra Chemii Analitycznej PW

130

Chemiczne zanieczyszczenie atmosfery w Polsce

Zanieczyszczenia gazowe



Katedra Chemii Analitycznej PW

131

Emisje zanieczyszczeń

Najpoważniejsze źródła emisji zanieczyszczeń w Polsce (1990)

Typ przemysłu	Pyły [%]	Emisja gazów [%]
paliwowo-energetyczny	54	54 (80% SO ₂)
metalurgia żelaza i stali	9	18 (80% CO)
chemiczny	11	6 (50% SO ₂)
materiały budowlane	7	3 (70% CO)
spożywczy	1	3 (SO ₂ , CO)

Katedra Chemii Analitycznej PW

132

Tlenek węgla (CO)

Źródła naturalne to 60-90 % ogólnej emisji CO

Źródła antropogenne to niecałkowite spalanie paliw kopalnych (*głównie w silnikach spalinowych*)

Stężenia CO w środowisku:

- 10-40 ppm ulica, bardzo intensywny ruch uliczny
- do 80 ppm w tunelach i w podziemnych parkingach
- do 120 ppm we wnętrzu pojazdów mechanicznych

Tlenek węgla (CO)

Tlenek węgla jest silnie toksyczny

$$\frac{\text{HgbCO}}{\text{HgbO}_2} = K \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{O}_2}}$$

K jest stałą (245 dla ludzkiej krwi, pH=7.4).

Usunięcie 50% CO przy 1 atm trwa > 5 godzin

Stężenia karboksyhemoglobiny (HgbCO):

- < 2% pogorszenie stanu zdrowia u ludzi jest niewidoczne
- 5% zmiany w pracy serca
- 8.5% stan równowagi, gdy w atmosferze jest **45 ppm CO**

Dwutlenek siarki (SO₂)

Emisje SO₂: naturalna i antropogenna są równe sobie

Źródła naturalne:

- wulkany
- procesy rozkładu materii organicznej
- (CH₃)₂SO₄ z oceanów

Źródła antropogenne:

- spalanie węgla zawierającego siarkę
- procesy wytopienia rud żelaznych

Dwutlenek siarki (SO₂)

SO₂ jako gaz rozpuszczalny w wodzie silnie drażni górne drogi oddechowe **ale** słabo przenika do płuc

Ekspozycja na SO₂ --> skutek fizjologiczny:

- pogrubienie warstwy śluzowej w tchawicy
- skurcz oskrzeli (utrudnia oddychanie)
- spowolnienie usuwania pyłów
- wybielanie liści
- niszczenie roślin

Dwutlenek siarki (SO₂)

Najgroźniejsze to:

podrażnienie dróg oddechowych H₂SO₄

4-20 razy silniejsze niż równoważną ilością SO₂

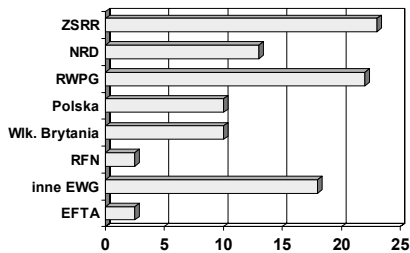
W Polsce jeden z wyższych stężeń strumieni SO₂

Próg odporności:

- lasu **20 μg/m³/rok**
- zdrowia ludzkiego **60 μg/m³/rok**

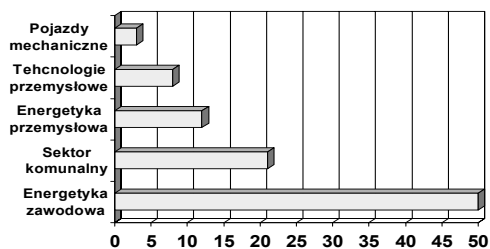
Dwutlenek siarki (SO₂)

Europa (40.2 mln ton) - 1989



Dwutlenek siarki (SO₂)

Polska (4 mln ton SO₂)



Katedra Chemii Analitycznej PW

139

Tlenki azotu (NO_x)

Źródła naturalne:

- wylądowania atmosferyczne
- bakteryjne trawienie materii organicznej
- organiczny N → N₂O → NO

Źródła antropogenne:

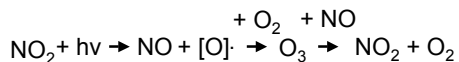
- spalanie w wysokiej temperaturze (silniki spalinowe)
- emisje komunikacyjne → tworzenie się O₃ i smogu
- emisje przemysłowe → kominy

Katedra Chemii Analitycznej PW

140

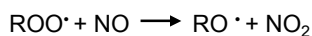
Tlenki azotu (NO_x)

Fotochemiczne reakcje łańcuchowe



Stan stacjonarny między NO₂ i NO → „fotostacjonarny”
(określa stężenie O₃ w atmosferze zanieczyszczonej NO_x)

Jeżeli są węglowodory w atmosferze:



Katedra Chemii Analitycznej PW

141

Tlenki azotu (NO_x)

Smog fotochemiczny:

- azotan peroksyacetylowy (CH₃COO•)
- ozon
- aldehydy i ketony

Ozon jest toksyną:

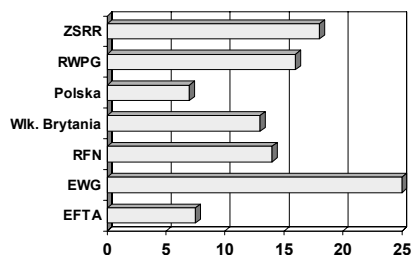
- powoduje obrzęk płuc → rozedma płuc
- powoduje uszkodzenie tkanek roślin
- hamuje proces fotosyntezy

Katedra Chemii Analitycznej PW

142

Tlenki azotu (NO_x)

Europa (20.7 mln ton NO_x) - 1989

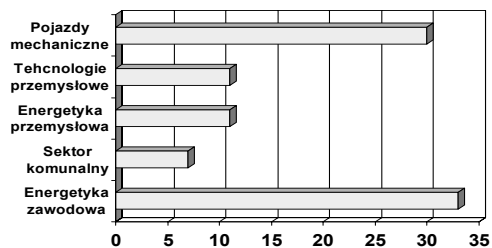


Katedra Chemii Analitycznej PW

143

Tlenki azotu (NO_x)

Polska (1.5 mln ton NO_x)



Katedra Chemii Analitycznej PW

144

Węglowodory

Źródła naturalne:

- procesy wegetacyjne niektórych organizmów
- procesy gnilne
- pożary lasów i gaz ziemny

Źródła antropogenne:

- niekompletne spalanie paliw kopalnych
- odparowywanie paliw ciekłych podczas przechowywania, obróbki i transportu

Węglowodory

Typy występujących węglodorów:

- alifatyczne (alkany, alkeny, alkiny)
- aromatyczne (o małej masie molowej)
- policykliczne węglowodory aromatyczne (PAH)

(wykryto w środowisku ponad 26 różnych a najszerzej zbadanym jest benzo[α]pirenu)

Założenie:

Całkowite stężenie PAH w atmosferze jest **10 razy wyższe** niż benzo[α]pirenu.

Węglowodory

Wpływ rodzaju paliwa i metody spalania na emisję benzopirenu do atmosfery

Paliwo	Źródło emisji	Benzo[α]piren ng/BTUJ
Węgiel kamienny	elektrociepłownie	0.056 - 0.07
Węgiel kamienny	gosp. domowe	0.12 - 61.0
Drewno	gosp. domowe	27 - 6300
Ropa naftowa	gosp. domowe	0.00026
Gaz ziemny	gosp. domowe	0.02
Benzyna	pojazdy mechan.	0.60
Olaj silników Diesla	pojazdy mechan.	2.3

Węglowodory

Dopuszczalna dawka dzienna PAH wynosi 48 ng/dzień
(dawka podnosząca o 1 ppm ryzyko zachorowania na raka przez osobę ważącą 70 kg)

Dawka dla człowieka [ng/dzień]:

- powietrze 9.5 - 43.5
- woda 1.1
- pokarm 160 - 1600
- dym tytoniowy 400

Węglowodory

Podwyższone ryzyko to:

- ekspozycja w miejscu pracy (smolarze)
- poprzez łańcuch pokarmowy (zanieczyszczenie wód)

Benzen jest toksyną atakującą szpik kostny i kancerogenem (różne białaczki)

Etylen:

- jest naturalnym składnikiem roślin i regulatorem wzrostu
- reguluje i indukuje *epinastię*
- reguluje opadanie liści, dojrzewanie oraz psucie owoców

Pyły atmosferyczne

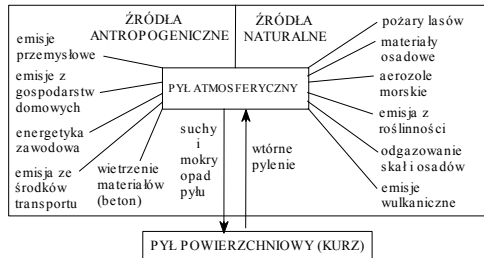
Źródła naturalne:

- kurz
- piana mórz i oceanów
- pożary lasów i wulkany

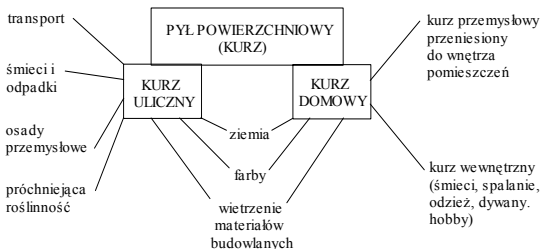
Źródła antropogenne:

- pyły z procesów spalania (0.01-100 μ m)
- małe krople kwasów

Pyły atmosferyczne



Pyły powierzchniowe (kurz)



Pyły atmosferyczne

Grupy pyłów (działanie):

- zwłókniające (mineralne związki krzemu, azbest, kaolin)
- alergizujące (pyły organiczne: bawełny, tytoniu, sierści)
- drażniące (nierozp. ciała stałe: korund, szkło, węgiel)
- toksyczne (pył siarkowy, związki fluoru, ołowiu)
- radioaktywne

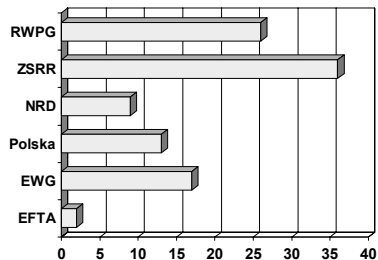
Duże cząstki (>30µm) szybko opadają na powierzchnię

Cząstki 1-10µm potrzebują 4-6 dni na sedimentację

Cząstki < 5µm dostają się do regionu płucnego

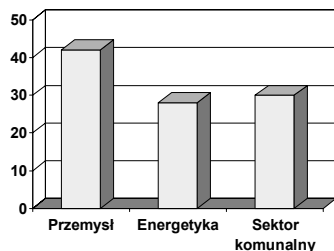
Pyły atmosferyczne

Europa (23.7 mln ton pyłów)-1989 r



Pyły atmosferyczne

Polska (3 mln ton pyłów)



Zanieczyszczenia metaliczne

Emisja ołowiu:

- spalanie benzyny ołowiowej (69%)
- miejskie spalarnie odpadów (31%)
- zanieczyszczanie wody i gleby

Emisja rtęci:

- spalanie węgla
- zanieczyszczanie wody i gleby

Emisja berylu:

- ok.. 1200 ton rocznie
- *beryljoza*, rakotwórczy, zagrożenia zawodowe

Zanieczyszczenia metaliczne

Wybrane metale ciężkie a organizm człowieka

Metal	Dobowy pobór [mg/dobę]	Zawartość [mg]
Pb	0.1 - 0.5	120
Cu	0.07 - 5.0	100
Cd	0.01 - 0.06	9 - 40
Mn	2 - 9	12
Ni	0.2 - 0.6	10
Mo	0.1 - 0.5	9
Cr	0.03 - 0.1	6
Co	0.005 - 0.04	1.2

Katedra Chemii Analitycznej PW

157

Zanieczyszczenia metaliczne

Roczna emisja metali w Polsce w 1979 r.

Metal	Polska	ZSRR	Europa
Cd	207 (III)	816	2700
Co	151 (III)	631	2000
Cr	1161 (III)	7147	18900
Cu	1313 (IV)	6535	15500
Mn	1009 (IV)	6874	17700
Ni	653 (VII)	6014	16000
Pb	4568 (VI)	43842	123300
Se	37 (IV)	120	420
Zn	4725 (V)	21281	80000

Katedra Chemii Analitycznej PW

158

Zanieczyszczenia metaliczne

Emisja wybranych metali [tys.ton/rok] - Europa 1979 r.

Metal	Pylenie wtórne	Wulkany	Leśne pożary	Wegetacja	Emisja antropogeniczna
Cd	0.1	0.5	x	0.2	2.7
Co	4.0	1.4	-	-	2.0
Cu	12.0	3.6	0.3	2.5	15.5
Cr	50.0	3.9	-	-	18.9
Mn	425.0	82.5	-	-	17.6
Ni	20.0	3.8	0.6	1.6	16.0
Pb	16.0	6.4	0.5	1.6	123.0
Se	0.3	0.1	-	-	0.4
Zn	25.0	7.0	2.1	9.4	80.0

Katedra Chemii Analitycznej PW

159

Zanieczyszczenia niemetaliczne

Związki fluoru:

- produkt uboczny w procesach spalania węgla
→ drażnią drogi oddechowe, są fitotoksynami

Azbest:

- lotne pyły z przemysłu
- z rozbiorów starych budowli
→ zagrożenie zawodowe

Katedra Chemii Analitycznej PW

160

Zanieczyszczenia przemysłowe

Stężenia metali i fluoru w glebie wokół hut metali nieżelaznych

Pierwiastek	Stężenie [mg/kg]	
	gleba zanieczyszczona	tło (gleba niezaniecz.)
Cd	290	0.1 - 0.5
Cu	1200	5 - 15
Pb	4650	20 - 30
Zn	10000	29 - 50
F	13200	70 - 250

Katedra Chemii Analitycznej PW

161

Czystość atmosfery

Zanieczyszczenia komunikacyjne:

- emisja spalin
- ulatnianie się benzyny podczas tankowań
- zanieczyszczenie ozonem (*zmniejszenie zbiorów*)

Zanieczyszczenia powodowane przez spalarnie odpadów:

- efektywność spalarni śmieci - stan techniczny
- spalanie odpadów zawierających chlor (*wybielany papier*)
→ emisja dioksyn i furanów
- emisja metali (Hg, Pb, Zn, Cd., Sn, Sb) do atmosfery

Katedra Chemii Analitycznej PW

162

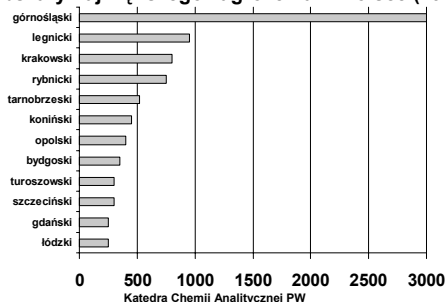
Czystość atmosfery

Zanieczyszczenia przemysłowe:

- szacunkowo **1.1. mln ton** rocznie do atmosfery chemiczny - **37%**, inne - **38%**
- szczególnie kontrolowane toksyny *beryl, rtęć, azbest, związki arsenu, chlorek winylu, benzen*
pełna lista to **189** związków
- problemy z oddychaniem
→ zapalenia oskrzeli, gruźlica, pylica płuc
- odpady chemiczne (*trudności technologiczne, koszty*)

Zagrożenie ekologiczne

Obszary największego zagrożenia w Polsce (1987):



Dziura ozonowa

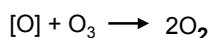
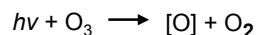
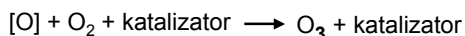
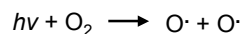
Atmosfera:

- troposfera (8-20 km, postępujący spadek temp do -54 °C)
- stratosfera (stała temperatura, w dolnych warstwach ozon)
- mezosfera

Warstwa ozonowa filtruje część UV promieniowania słonecznego

Dziura ozonowa

Reakcje „stacjonarne”



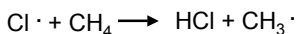
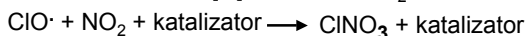
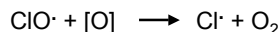
Dziura ozonowa

Związki chlorowcofluorowęglowe (CFC, freony)

CFCl₃ (CFC-11, Freon 11) 75 lat

CF₂Cl₂ (CFC-12, Freon 12) 111 lat

W atmosferze:

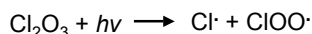
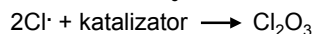
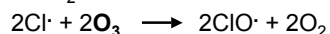
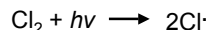


Dziura ozonowa

Zmniejszanie wiru polarnego

- PSC I (kryształy HNO₃·3H₂O, usuwają wolny NO₂)
- PSC II (kryształy lodu, katalizują przemianę związków)

W atmosferze:



Dziura ozonowa

Skutki zaniku warstwy ozonowej

- **10%** zanik warstwy ozonowej
 - dodatkowe **2 mln zachorowań na raka skóry rocznie**
 - straty materialne około **2 mld \$ rocznie**

Usuwanie związków chlorofluorowęglowych

- Montreal (1987) - zamrożenie produkcji CFC i jej redukcja o 50% do 1998. **Podpisało 42 kraje**
- Helsinki (1989) - wstrzymanie produkcji i używania CFC do 2000, inne związki Cl jak najszybciej

Dziura ozonowa

Zamienniki CFC:

- **HCFC** (fluorowęglowodory ulegające utlenieniu)
- **estry dimetylowe**

Związek	Czas życia w atmosferze [lata]	Potencjał niszczenia ozonu (ODP)
CH ₂ FCH ₃	21	0
CHCl ₂ CF ₃	1.9	0.016
CH ₃ CFCI ₂	8.9	0.081
CHClCF ₂	20	0.053

CFCI₃ (CFC-11) 75 1.00

Efekt cieplarniany

Cykle biogeochemiczne

ilość C, N, O i wody jest stała na Ziemi

Cykl węglowy

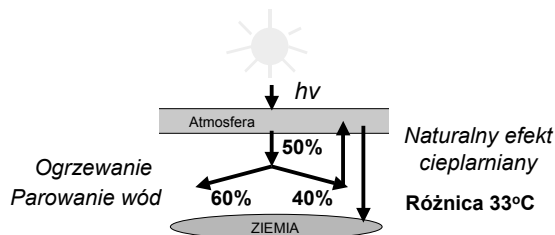
- biosfera 2000 mld ton C
- atmosfera 700 mld ton C
- oceany **14 razy niż biosfera + atmosfera**

Istnieje korelacja:

zawartość CO₂ w atmosferze a temperatura Ziemi

Efekt cieplarniany

Źródło efektu cieplarnianego



Efekt cieplarniany

Roczna emisja węgla (w postaci CO₂) ze spalania paliw kopalnych i drewna:

93 mln ton (1860) → 5 mld ton (1987)

Karczowanie i wypalanie lasów od 1860 → **90-180 mld ton C**

Obecnie niszczenie lasów to **1-2.6 mld ton C rocznie**

Odpowiada to **20 - 50%** ilości wydzielanej przy spalaniu paliw kopalnych

Poziom CO₂ w atmosferze **wzrasta** średnio o **0.35% rocznie**

Obecny poziom to 350 ppm

Efekt cieplarniany

Udział gazów w efekcie cieplarnianym:

- CO₂ 49%
- CH₄ 18% wzrost do 20-40% (2030)
- Freony 14%
- N₂O 6% wzrost do 10-20% (2030)

Efekt cieplarniany

Modele zmian klimatycznych:

- Modele regionalne
- Wpływ na roślinność
(migracje gatunków drzew, przesuwanie obszarów upraw rolnych)
- Wpływ na oceany
(powstawanie huraganów, powodzie, zmniejszenie pow. upraw)
- Czynniki nieznanne
(wpływ chmur, roślinność uprawnych)

Efekt cieplarniany

Przewidywalne lokalne zmiany klimatyczne:

Szerokość geogr. [°]	Zmiany latem [°C]	Zmiany zimą [°C]	Zmiany w ilości opadów
60 - 90	1.7 - 2.3	6.6 - 7.9	wzrost - latem
30 - 60	2.6 - 3.3	4.0 - 4.6	spadek - latem
0 - 30	2.3 - 3.0	2.3 - 3.0	wzrost w miejscach o dużych opadach

Skażenie wody i łąd

Źródła zanieczyszczeń wód:

- naturalne i antropogenne
- punktowe i niepunktowe

Rodzaje zanieczyszczeń wód:

- fizyczne
- chemiczne
- radioaktywne

Skażenie wody i łąd

Związki organiczne pochodzenia antropogennego:

- **16 mln** znanych związków organicznych
- **2 mln** to wytwarzane sztucznie
- **250 tys** nowych → **1 tys** wchodzi do produkcji
- **70 tys** jest w obrocie handlowym (**100-200 mln ton**)
- **70 mln ton** trafia do wód

Stwierdzono w wodach:

700 związków w tym 600 organicznych

Rezerwy czystej wody

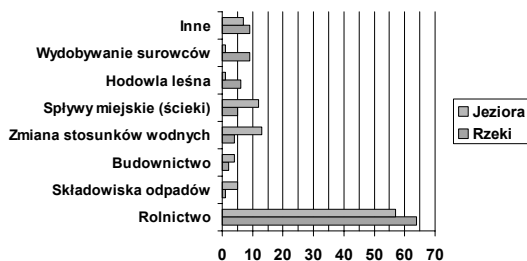
Woda pokrywa **70%** powierzchni kuli ziemskiej
ale **30% tej ilości to woda czysta**

Wpływ urbanizacji na podział wód opadowych (Kanada)

Bilans wód opadowych	Przed	Po
Parowanie	40	25
Spływ powierzchniowy	10	43
Uzupełnianie wód podziemnych	50	32

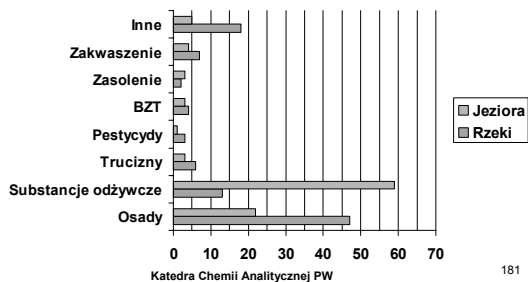
Źródła zanieczyszczeń wód

Niepunktowe źródła zanieczyszczeń rzek i jezior (USA):



Źródła zanieczyszczeń wód

Niepunktowe źródła zanieczyszczeń rzek i jezior (USA):



POLSKA

Źródłem wody pitnej dla **połowy ludności** są wody powierzchniowe

Ścieki przemysłowe i komunalne w 1999 r. to

12,5 tys km³

z czego oczyszczano jedynie

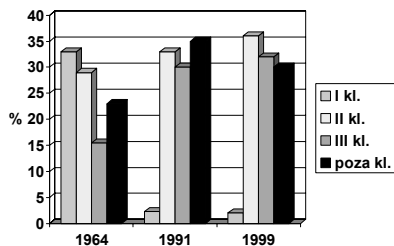
25 %

Katedra Chemii Analitycznej PW

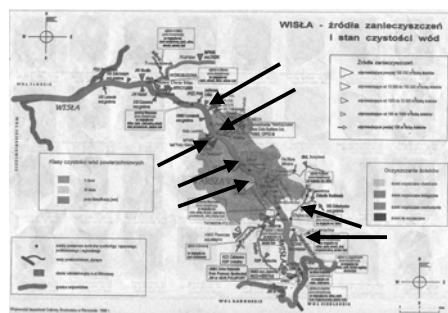
182

Skażenie wody i łądu

Czystość rzek w Polsce



Wisła w okolicach Warszawy



Skażenie wody i łądu

Źródła zanieczyszczeń środowiska miejskiego:

- ścieki miejskie
- spływ powierzchniowy z miejskich ulic
- zbiorniki odpadów
- ścieki przemysłowe

Katedra Chemii Analitycznej PW

185

Skażenie wody i łądu

Ścieki miejskie:

- bogate w azot organiczne substancje odżywcze
- piasek i rozmyta gleba
- detergenty, fosforany
- metale i liczne substancje chemiczne

Spływ powierzchniowy opadów nawałnych:

- sól stosowana do odmrażania dróg
- śmieci uliczne, odpadki żywności
- metale, azbest z hamulców, guma z opon
- węglowodory, oleje i smary

Katedra Chemii Analitycznej PW

186

Zatrucie ołowiem

Źródła skażenia ołowiem:

- spaliny komunikacyjne
- farby zawierające ołów
- składowanie odpadów

Objawy zatrucia u dzieci (*rodzaj encefalopatii*)

5 - 10 μg Pb/kg ciała

Erozja gleby

1. Wiązanie substancji zanieczyszczających

Składniki nieorganiczne:

- piasek (0.02 - 2 mm)
- szlam (0.002 - 0.02 mm)
- glina < 0.002 mm

Składniki organiczne (0.1 - 7% całej gleby):

- substancje humusowe
- substancje niehumusowe (10-15% org. części gleby)

Erozja gleby

2. Żyzność gleby

Nawozy mineralne:

- azotany \rightarrow azotyny
- fosforany

3. Zasolenie

4. Rolnictwo ekologiczne

Pestycydy

Trwałość pestycydów środowisku:

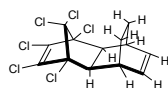
- trwałe (rozkład 75-100% w okresie 2-5 lat)
- umiarkowanie trwałe (rozkład 1-18 miesięcy)
- nietrwałe (rozkład w ciągu 1-12 tygodni)

Inne parametry oceny pestycydów:

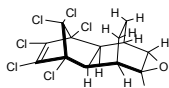
- rozpuszczalność w wodzie
- transport w glebie
- łańcuch pokarmowy

Pestycydy

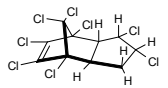
Przykłady chlorowęglowodorowych insektycydów:



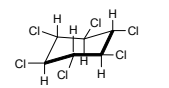
Aldrin



Dieldrin



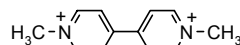
Chlordan



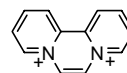
Lindan (DDT)

Pestycydy

Przykłady herbicydów o charakterze jonowym :

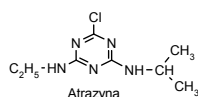


Parakwat

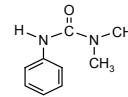


Dikwat

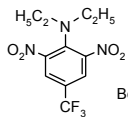
Różne herbicydy o trwałości umiarkowanej:



Atrazyna



Monuron



Benefin

Związki chlorowcoorganiczne

Źródła:

- przemysłowa produkcja
freony, rozpuszczalniki, półprodukty
- proces uzdatniania wody poprzez chlorowanie
trihalogenometany (THM) głównie CHCl_3
ilość i rodzaj zależy od pH wody, ilości chloru oraz matrycy organicznej w wodzie
- proces bielenia masy drzewnej
mutagenne polichlorowane dibenzodiodksyny
- bioprodukcja (algi, glony, bakterie)

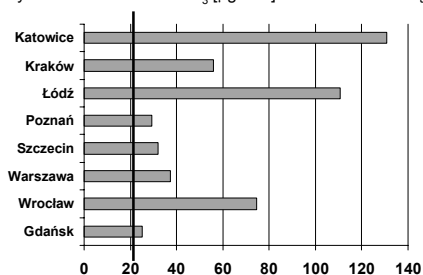
Związki chlorowcoorganiczne

Czas półtrwania wybranych związków chlorowcoorganicznych

Związek	$t_{1/2}$ powietrze	$t_{1/2}$ woda	Emisja [tys. ton/rok]
CH_3Cl	1 - 2 lata	399 dni	2500 - 5000
CH_2Cl_2	77 dni	704 lata	240 - 270
CHCl_3	100 dni	3500 lat	210
CCl_4	67 lat	7000 lat	66
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	56 dni		1200
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	8 lat		474

Związki chlorowcoorganiczne

Maksymalne zawartości CHCl_3 [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] w wodach wodociągowych



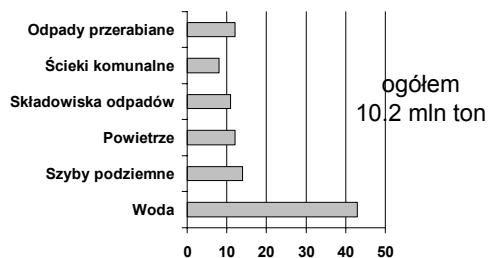
Zanieczyszczenia wód

Najbardziej niebezpieczne zanieczyszczenia wód:

Związek	Stęż. w wodzie pitnej [mg/dm^3]	Poziom ryzyka [$\text{mg}/\text{kg}/\text{dzień}$]	Stosunek stęż. do poziomu
Benzen	0.2	7	0.03
DDT	0.001	0.0002	5
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	0.1	9	0.01
CCl_4	0.1	4	0.03
CHCl_3	20	2	10
C_6Cl_6	0.001	0.007	0.1
Lindan	0.1	0.1	1
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	1	27	0.04
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	0.1	20	0.01

Zanieczyszczenia odpadami

Miejsce zrzucania odpadów (przykład USA)



Zanieczyszczenia wód

- Określenie problemu
- Rtęć i inne metale ciężkie (Pb, Ni, Cd., Zn)
- Chlorowane bifenyle (PCB)
- Dioksyny
- Gromadzenie się toksyn w rybach
- Skażenie wody w Europie
- Skażenia ciepłej wody

Zanieczyszczenia wód

Biologiczne zwielokrotnienie PCB w łańcuchu pokarmowym

Obiekt	Stężenie [ppm]	Stożek biol. zw.
Fitoplankton	0.0025	1
Zooplankton	0.123	49
Ryba (stynka ęćzowa)	1.04	416
Pstrąg jeziorowy	4.83	1932
Jaja mew srebzystrych	124	46 900

Zanieczyszczenia wód

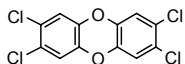
Najbardziej niebezpieczne:

- PCB (*polichlorowane bifenyle*)
- PAH (*skondensowane węglowodory aromatyczne*)
- TCDD (*tetrachlorodibenzodiodksyna*)
- TCDF (*tetrachlorodibenzofuran*)
- Cztery pestycydy:
Mirex, DDT, Dieldrin, Toxafen

Zanieczyszczenia wód

Dioksyny:

75 związków pierścieniowych o różnym podstawieniu chlorem



Dioksyna TCDD

LD₅₀ dla szczura [mg/kg]: 0.022
0.045

Norma dla wody: 0.014 ppq (10⁻¹⁴)

Zanieczyszczenia wód

Skażenie wody podziemnej

Zużycie wody podziemnej (USA):

- 128.5 mld litrów (1950)
- 332.6 mld litrów (1980)
w tym 204.1 mld do nawadniania

Główne problemy:

- Miejsce składowania odpadów
- Zanieczyszczenie poprzez przeciekanie

Zanieczyszczenia wód

Skażenie wody substancjami przenoszonymi w powietrzu

Trzy kategorie:

- substancje zmieniające kwasowość
- nawozy mineralne
substancje odżywcze przenoszone przez powietrze (wpływ na BZT)
- trucizny
- przypadki skażenia pestycydami (Toksafen, DDT)
- spalanie toksyn na morzach

Kwaśne opady

- dalekosiężne (SO₂ → H₂SO₄) wysokie kominy !!
- krótkiego zasięgu (NO_x → HNO₃, HNO₂)

Czysty deszcz ma średnio pH=5.6

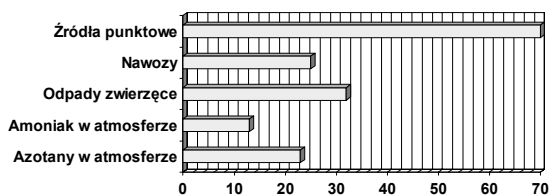
Kwaśne deszcze powodują:

- wyjściowe pH wód z 6.8 do 5.0 po 8 latach
- wypłukują z gleby Ca, Mg i K
- toksyczność wymywanych Al i Mn

Zanieczyszczenia wód

Udziały różnych źródeł w zanieczyszczaniu związkami azotu

Ogółem 616 tys ton/rok

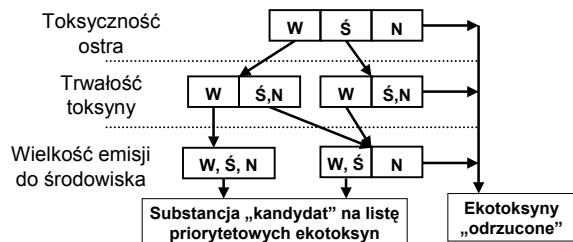


Katedra Chemii Analitycznej PW

205

Ekotoksyny

„Drzewo decyzyjne” przy wyborze priorytetowych ekotoksyn

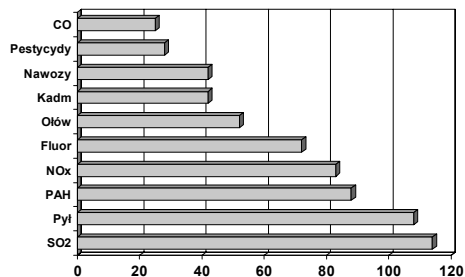


Katedra Chemii Analitycznej PW

206

Ekotoksyny

Lista priorytetowych ekotoksyn w Polsce:



Katedra Chemii Analitycznej PW

207

Kancerogeny

Lista substancji i technologii o udowodnionym epidemiologicznie działaniu rakotwórczym u ludzi w warunkach narażenia zawodowego (1982)

- **4-Aminodwufenyl**
- **Chrom** i jego przetwórstwo
- **Arsen** i jego nieorganiczne związki
- **Iperyt**
- **Azbest** i jego prefabrykaty
- **2-Nafityloamina**
- **Benzen**
- **Nikiel** i jego rafinacja
- **Benzydyna** i jej sole
- **4-Nitrodwufenyl**
- **Chlorek winylu**
- **PAH** (rozp. w benzenie)

Katedra Chemii Analitycznej PW

208

OKRESY CZASU

Orientacyjne okresy czasu potrzebne do wystąpienia pierwszych objawów

Związki i substancje:

- | | |
|--|------------------------------|
| • Chemiczne drażniące | 10 min - 2 h |
| • Neurogenne | 10 - 12 dni |
| • Teratogenne i embriotoksyczne | kilka miesięcy |
| • Kancerogenne | lata - dziesiątki lat |
| • Mutagenne | lata - pokolenia |

Katedra Chemii Analitycznej PW

209

Kontrola zanieczyszczeń

- **Technologia czystego węgla**
- **Oczyszczanie gazów kominowych**
- **Ograniczanie emisji z pojazdów mechanicznych**
- **Oczyszczanie wód ściekowych**
- **Odpady i odzyskiwanie surowców**

Katedra Chemii Analitycznej PW

210

Technologia czystego węgla

Węgiel zawiera 1-2.5% siarki
(FeS₂, siarka organiczna, SO₄²⁻)

W trakcie spalania węgla:

15% siarki zostaje w popiele

85% jako SO_x w gazach spalinowych

Technologia czystego węgla

Trzy sposoby kontrolowania SO_x:

- wstępne oczyszczanie węgla
- czyste spalanie węgla
- oczyszczanie gazów kominowych

Wstępne oczyszczanie węgla:

- różnica w gęstości węgla (1.2-1.5 g/cm³) a pirytu (5 g/cm³) → redukcja siarki o 40%
- mikrobiologiczne odsiarczanie węgla (*Thiobacillus ferrooxidans*)

Czyste spalanie węgla

Połączony proces zgazowania węgla:

- wstępne ogrzanie węgla do 500-800 °C
→ lotne składniki (CH₄)
- C (koks) + H₂O (900°C) → CO + H₂ (gaz wodny)
C + 2H₂ → CH₄
CO + H₂O → H₂ + CO₂
- sumarycznie
2C + 2H₂O → CH₄ + CO₂
- CH₄ spala się w turbinach a nadmiar ciepła wytwarza parę wodną do poruszania turbiny (**cykl kompleksowy**)
- S(C) --redukcja--> H₂S 2H₂S+SO₂→2H₂O+2S

Czyste spalanie węgla

Spalanie w fazie fluidalnej:

- zmielony węgiel z CaCO₃
- podpalenie i utrzymanie w strumieniu gorącego powietrza wdmuchiwanego od dołu
- zalety
S(C) → CaSO₄
efektywne przekazywanie energii
→ niska temp. spalania (730-1010°C vs 1510-1815°C)
→ ograniczenie ilości NO_x

Oczyszczanie gazów kominowych

Odsiarczanie za pomocą płuczek:
(podnosi koszt energii o ok. 20-30%)

- płuczki z wypełnieniem nieregenowalnym
CaCO₃, wadą jest szlam
- płuczki z wypełnieniem regenerowalnym
Na₂SO₃ + SO₂ + H₂O → 2 NaHSO₃
NaHSO₃ + NaOH → Na₂SO₃ + H₂O

Oczyszczanie gazów kominowych

Metody usuwania pyłów (*lotne popioły, sadza, dym*) :

- filtrowanie
worki, maty, kolumny; wydajność 99%
- cyklony
niedrogie i bardzo wydajne
- kolektory
wadą jest szlam
- elektrofiltry
bardzo efektywne dla cząstek 0.05-200 μm

Oczyszczanie gazów kominowych

Efektywność usuwania zanieczyszczeń powietrza w różnych technologiach

Metoda	Usunięcie SO ₂ [%]	Emisja NO _x [kg/Tcal]	Emisja pyłów [kg/Tcal]
Sproszkowany węgiel z oczyszczaniem gazów kominowych	90 - 98	0.8 - 1.2	0.06
Spalanie w złożu fluidalnym	90 - 95	0.4	0.02
Proces gazyfikacji węgla GCC	90 - 99	0.2 - 0.6	0

Kontrola emisji zanieczyszczeń z pojazdów mechanicznych

1. Emisja gazów spalinowych

CO, węglowodory, ołów, NO_x

- systemy kontroli, konwektory katalityczne
- paliwa zawierające tlen:
 - **metanol** (gaz ziemny → emisja CO₂, zwiększona emisja NO_x i HCHO)
 - **etanol** (niekorzystne relacje energetyczne i ekonomiczne)

Kontrola emisji zanieczyszczeń z pojazdów mechanicznych

2. Lotne związki organiczne

- parowanie paliwa
 - **nieszczelne zbiorniki paliwowe**
 - **gazy z silnika**
 - **tankowanie**
- kontrola w pojazdach mechanicznych
- kontrola zbiorników paliwa
580 tys. ton paliwa rocznie w USA

Kontrola emisji tlenków azotu

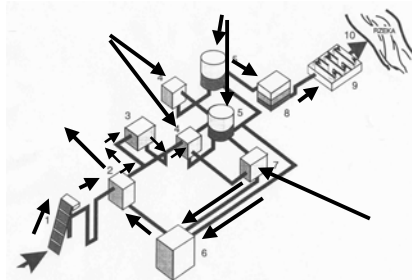
- Warunki spalania
 - **temperatura**
 - **zawracanie gazów kominowych**
- Systemy kontroli
 - **mokre płuczki**
 - **redukcja amoniakiem**
 - **katalizatory**
- Oszczędzanie energii
 - **transport publiczny, 1900 kcal a 900 kcal/osobę**

Oczyszczanie wód ściekowych

Cztery kategorie:

- Zatrzymanie 1-3 godzin w odstojnikach, trawienie błota bakteriami beztlenowymi
25-40% zanieczyszczeń BZT
- Trawienie substancji bakteriami tlenowymi, wdmuchiwanie tlenu
85-90% zanieczyszczeń BZT
- Usuwanie bakterii w płytkich zbiornikach utleniających
- Zaawansowane oczyszczanie wody (fosforany, azotany)

Oczyszczalnia ścieków



Składowanie odpadów

Roczna ilość odpadów w USA [mln ton]:

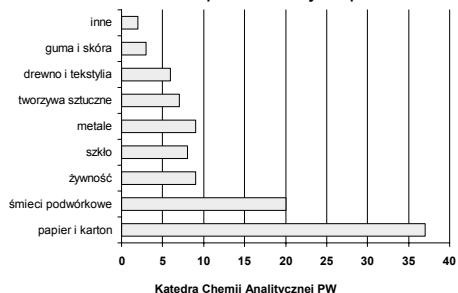
87.5	1960
157.5	1986
192.5	2000

Wzrost 1.8 razy gdy 1.3 razy wzrost liczby ludności

W krajach rozwiniętych **opakowania to:**
30% masy i 50% objętości całości śmieci

Składowanie odpadów

Skład procentowy odpadów



Składowanie odpadów

Metody usuwania śmieci:

- 90% śmieci wywozi się i składowe na wysypiskach
- technologie składowisk śmieci
- spalanie śmieci
*zmniejszenie: objętości 90%, masy 70%
wykorzystanie energii*
- wykorzystywanie wtórne (recyklicacja)
*ograniczenie odpadów
oszczędzanie naturalnych surowców*

Składowanie odpadów

Problemy z tworzywami sztucznymi:

- 87% ogólnej ilości to tzw. termoplastyczne
- biodegradowalność, toksycność
- recyklicacja:
 - 1% (USA) vs 28% AI. 27% papier
 - segregowanie, systemy kodowania tworzyw
 - mieszaniny tworzyw
 - butelki PET

Recyklicacja odpadów

Redukcja zużycia energii i stopnia zanieczyszczenia środowiska przy wtórnym odzyskiwaniu surowców [%]

Produkt	Redukcja ilości wykorzystanej energii	Redukcja zanieczyszczenia atmosfery	Redukcja zanieczyszczenia wody
Aluminium	90 - 97	95	97
Stal	47 - 74	85	76
Papier	23 - 74	74	35
Szkło	4 - 32	20	-

Składowanie odpadów

Strategia działań:

- zmniejszanie strumienia śmieci i odpadów
- recyklicacja szkła, papieru, metali i tworzyw
- kompostowanie odpadów organicznych
odpady żywnościowe i śmieci ogrodowe
- spalanie pozostałych (segregowanych) śmieci
- zakopywanie popiołów po spalaniu

Co robić z odpadami ?

40 % masy przetwarzanych w Polsce surowców, materiałów, energii i wyrobów staje się **odpadami** co stanowi

200 mln ton rocznie

Na wysypiskach zgromadzono

4 mld ton odpadów (w tym 5% komunalnych)

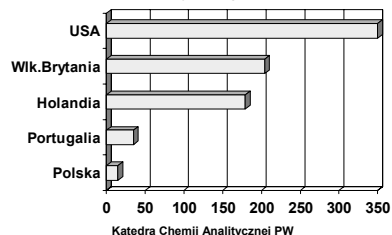
Potencjalna wartość odpadów w ciągu roku w kraju: **1.5 mld \$**

Odpady zgromadzone na polskich wysypiskach: **38 mld \$**

Co robić z odpadami ?

Środki na wykorzystanie odpadów **9% nakładów** inwestycyjnych na ochronę środowiska

W przeliczeniu na jednego mieszkańca (1992):



Co można odzyskać ?

1. Papier

- rozkład po kilkunastu miesiącach

2. Metale

- głównie aluminium i stal z puszek po napojach
- aluminium nie rozkłada się (tysiące lat), łatwo je przerobić i ponownie wykorzystać
- stal przerabia się trudniej
- wkrótce puszki ze stali to 10% puszek w obiegu

Co można odzyskać ?

3. Szkło

- nie rozkłada się (nawet tysiące lat)
- przetopienie w hutach szkła
- użycie stłuczki obniża koszt produkcji o 40%

4. Plastik

- nie rozkłada się
- łatwiejszy recykling PE i PP
- trudniejszy recykling PET ale opłacalny
- codziennie wyrzuca się w W-wie 90 ton plastiku (**98%** trafia na wysypisko)

Recykling opakowań

Puszki metalowe

- blachy: stalowe, białe i aluminiowe

W ciągu roku do środowiska w Polsce:

- **80 tys ton** blachy białej
- **10 tys ton** blachy aluminiowej

Jedna linia rozlewni piwa to 500 mln puszek/rok

Recykling opakowań

Blacha biała

Przerób **1 tony złomu** oszczędza:

- **1.5 tony rudy Fe**
- **3-4 kg Sn**
- **0.5 tony koksu**
- **60-70% energii**

zmniejsza o **80%** emisję do atmosfery szkodliwych gazów, zużycie wody oraz ilość powstających ścieków

Recykling opakowań

Blacha aluminiowa

200 mln ton rocznie Al w opakowaniach

Przerób 1 tony złomu oszczędza:

- 4 tony boksytów
- 700 kg paliwa
- 95% energii
- eliminuje 35% emisji szkodliwych gazów

Odpady tworzyw

Zalety tworzyw:

- duże możliwości przetwarzania
- niska cena
- lekkość
- niskie przewodnictwo cieplne
- odporność chemiczna i termiczna
- łatwość barwienia

Odpady tworzyw

Zastosowania wielktonażowe:

- PCW w budownictwie
- PCW do produkcji mebli ogrodowych
- PE i PP do opakowań jednorazowego użytku
- PET do butelek z napojami

Wyroby z tworzyw nie ulegają biodegradacji na wysypisku

Czas ich rozkładu - 500 lat

Odpady tworzyw

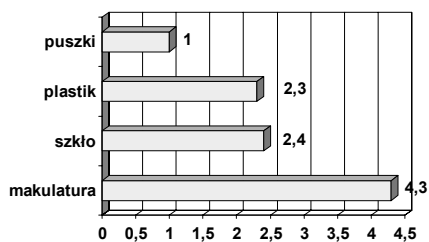
Drogi wyjścia:

- zwiększenie przetwórstwa ich odpadów
- Niemcy - obowiązek skupu opakowań z tworzyw sztucznych, restrykcje handlowe
- Dania - zakaz produkcji i używania PCW
- Niemcy i Austria - stopniowa eliminacja PCW z budynków użyteczności publicznej
- odwrót do pierwotnych rozwiązań

Efektom jest zmniejszenie popytu na PCW i PE w tych krajach !!!

Warszawskie odpady

Statystyczny mieszkaniec W-wy wytwarza w ciągu miesiąca:



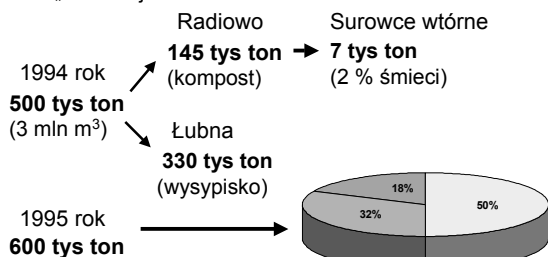
Warszawskie odpady

Ilość odzyskanych śmieci w Warszawie [tony]:

surowiec	1994	1995
makulatura	1130	1850
szkło	3116	3738
puszki	54	64
plastik	3	28

Warszawskie odpady

„Produkcja” śmieci w Warszawie:



Katedra Chemii Analitycznej PW

241

Warszawskie odpady

Segregacja śmieci w dzielnicach (1995):

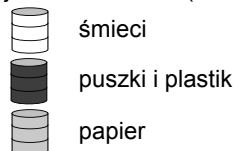
Rejon	Miesięcznie śmieci [ton]	Odzyskane surowce [%]
Żoliborz i Bielany	4135	5.2
Wola	3163	2.1
Śródmieście	3081	1.5

Katedra Chemii Analitycznej PW

242

Warszawskie odpady

Pojemniki na śmieci (830 zestawów w W-wie)



Szacunkowo każdy pojemnik to:

- 80% pożądanego surowca
- 20% zanieczyszczeń

Katedra Chemii Analitycznej PW

243

Warszawskie odpady

Ilość odzyskanych śmieci w Warszawie [tony]:

surowiec	1994	1995	1996*
makulatura	1130	1850	852
szkło	3116	3738	1324
puszki	54	64	46
plastik	3	28	44

dzięki segregacji śmieci

Katedra Chemii Analitycznej PW

244

Makulatura

Wyprodukowanie 1 tony papieru to:

- 900 kg makulatury lub
- 17 drzew

Wydruk (w ciągu 3 lat) 1.2 mln PKT to:

- 1600 ton makulatury
- 1400 ton papieru

Katedra Chemii Analitycznej PW

245

Spalać czy nie spalać ?

- 1912-1944 - pierwsza w Polsce spalarnia odpadów
10 tys ton rocznie, zniszczona w czasie wojny
- 1928-1954 - druga spalarnia w Poznaniu
- lata 50-te - kompostowanie odpadów
- lata 60-te - dyskusje, projekty
- lata 70-te - dyskusje, projekty
- lata 80-te - dyskusje, projekty
- lata 90-te - **rozwój metod wysokosprawnego oczyszczania gazów, zagospodarowanie produktów oczyszcz.**

Katedra Chemii Analitycznej PW

246

Spalać czy nie spalać ?

Spalanie zmniejsza ilość odpadów do składowania:

- o 80-90% objętościowo
- o 40-60% wagowo

W krajach UE 20% odpadów utylizuje się spalając

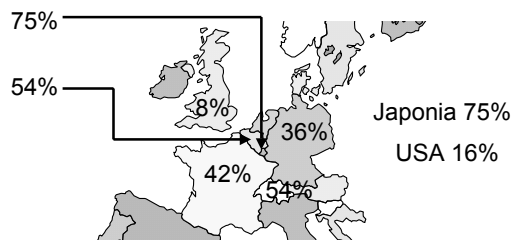
Dwie dyrektywy dla spalarni: działających i nowych

Konkluzja:

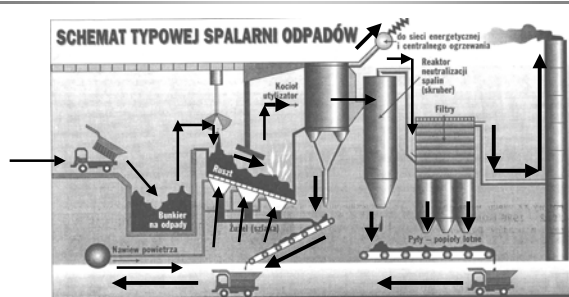
- oprzeć się na racjonalnych przesłankach technologicznych
- uwzględnić uwarunkowania ekologiczne i świadomości

Spalać czy nie spalać ?

Procent spalanych odpadów:



Spalanie odpadów



Spalarnia w Warszawie

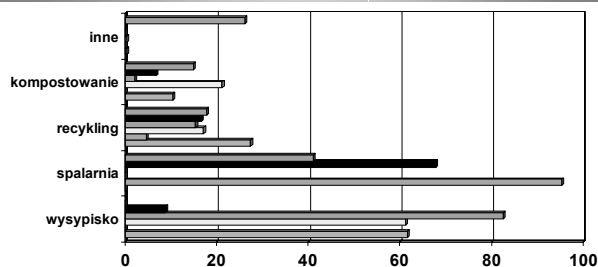
- pierwotny status to dzięki wysypisko śmieci (16 ha)
- ma unieszkodliwiać 90% odpadów (500 ton/dobę)
- technologia łącząca kompostowanie ze spalaniem
- piece szwajcarskie firmy W+E (Zurich, Wiedeń)
- spalanie w 950°C, dopalanie spalin w 1000°C
- „uboczna” produkcja roczna:

- ☞ 46 ton kompostu
- ☞ 2 tys. ton metali
- ☞ 17 tys. MWh energii

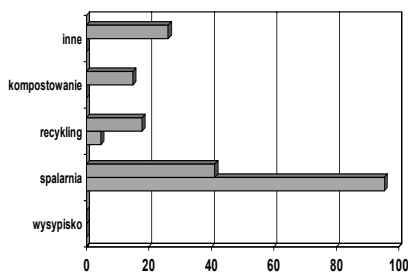
Spalarnia w Warszawie

- podstawowe zadanie - mniej odpadów:
 - ☞ 6 razy objętościowo
 - ☞ 5 razy wagowo
- koszt unieszkodliwiania śmieci:
 - ☞ 24 zł za tonę
- technologia, funkcjonowanie zgodne z wymogami UE
- podstawowa wątpliwość: kultura techniczna

Co robić z odpadami ?



Co robić z odpadami ?



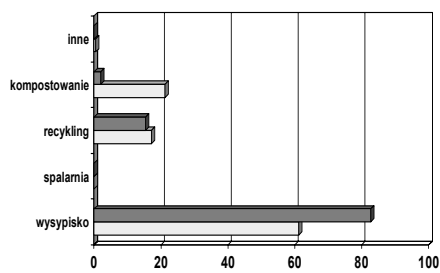
Evergem:
29.5 tys. mieszk.
14 tys. ton

Bruksela:
970 tys. mieszk.
452 tys. ton

Katedra Chemii Analitycznej PW

253

Co robić z odpadami ?



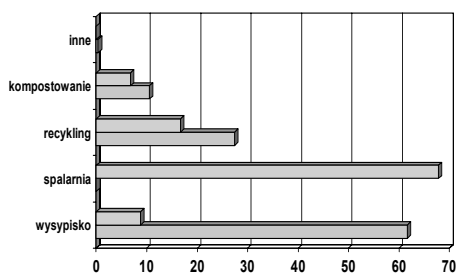
Bath (UK):
84 tys. mieszk.
22 tys. ton

Deventer:
58.5 tys. mieszk.
29 tys. ton

Katedra Chemii Analitycznej PW

254

Co robić z odpadami ?



Arhus:
268 tys. mieszk.
119 tys. ton

Graz:
242 tys. mieszk.
96 tys. ton

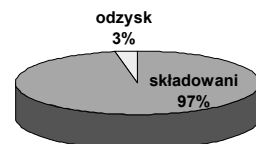
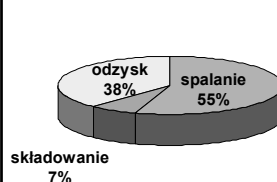
Katedra Chemii Analitycznej PW

255

Wiedeń - Warszawa

Wiedeń: 1.7 mln mieszk,
800 tys. ton śmieci

Warszawa: 1.7 mln mieszk,
600 tys. ton śmieci



Katedra Chemii Analitycznej PW

256

Wiedeńska gospodarka odpadami

Trzy spalarnie śmieci:

- Spittelau (20 min piechotą od centrum)
450 tys. ton śmieci
0.037 ng/m³ dioksyn (norma 0.1 ng/m³)

Segregacja śmieci:

- 38% surowców wtórnych w domu i na ulicach
- 2.2 tys. miejsc z pojemnikami na 6 rodzajów odpadów

Katedra Chemii Analitycznej PW

257

Działania proekologiczne

Hierarchia działań proekologicznych

Technologie bezodpadowe

Technologie niskoodpadowe

Odzyski i recykulacja odpadów

Zastosowanie technologii obróbki i oczyszczania gazów odlotowych, ścieków i odpadów

Składowanie i rozproszenie odpadów

Katedra Chemii Analitycznej PW

258

Działania proekologiczne

Etap I - zastosowanie skutecznych technologii:

- odpylania
- oczyszczania gazów odlotowych
- oczyszczania ścieków
- usuwania i zagospodarowania odpadów stałych

Etap II - zastosowanie technologii mało- i bezodpadowych

Działania proekologiczne

Technologia mało- i bezodpadowa jest to praktyczne wykorzystanie metod i środków dla zapewnienia najbardziej racjonalnego wykorzystania bogactw naturalnych, tak aby zaspokoić potrzeby człowieka i chronić środowisko naturalne

Działania proekologiczne

Cztery kanony prawidłowo prowadzonych technologii :

1. Maksymalne wykorzystanie surowców
2. Maksymalne wykorzystanie energii
3. Maksymalne wykorzystanie urządzeń i aparatury
4. Umiar technologiczny

Działania proekologiczne

Szczeble ulepszania i rozwoju technologii :

Brudna	Brak kontroli procesu technologicznego i brak kontroli powstających zanieczyszczeń
Mniej brudna	Próby kontroli i sterowania, rozpoznawanie, segregowanie i gromadzenie odpadów
Konwencjonalna	Oczyszczalnia ścieków, stacja oczyszczania gazów kominowych, wysypisko śmieci

Działania proekologiczne

Szczeble ulepszania i rozwoju technologii :

Konwencjonalna	Oczyszczalnia ścieków, stacja oczyszczania gazów kominowych, wysypisko śmieci
Niskoodpadowa	Recykulacja zanieczyszczeń, duże zmiany w procesach, zjawiska substytucji
Czysta	Minimalizacja odpadów lub hermetyczny proces z zerową emisją