



Fakulta rybnářství
a ochrany vod
Faculty of Fisheries
and Protection
of Waters

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice
Czech Republic

Analýza environmentálních rizik

Management chemických látek



2. ročník magisterského oboru Rybnářství, letní semestr



Fakulta rybnářství
a ochrany vod
Faculty of Fisheries
and Protection
of Waters

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice
Czech Republic

Proč je nutný management chemických sloučenin

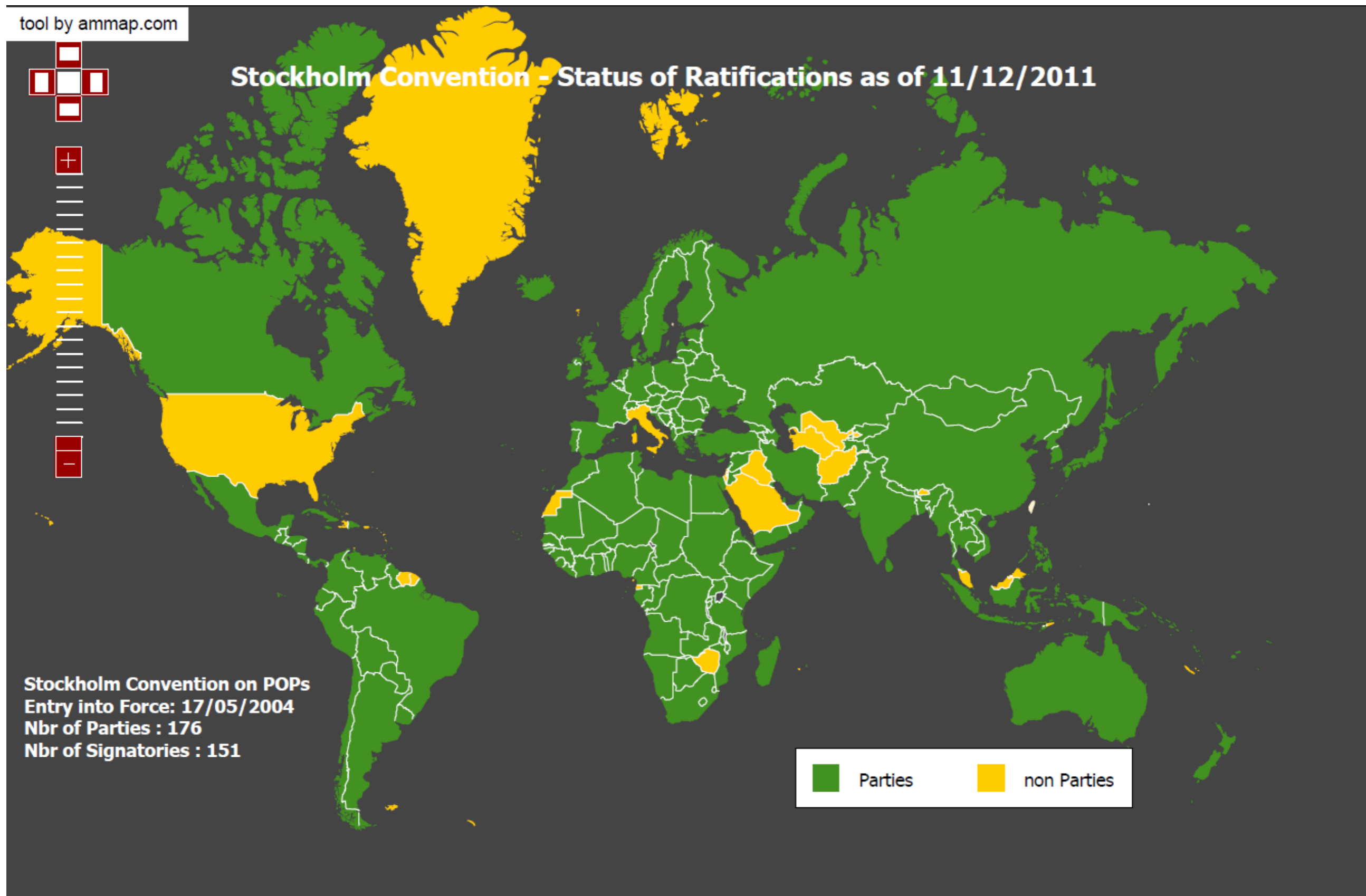




Proč je nutný management chemických sloučenin

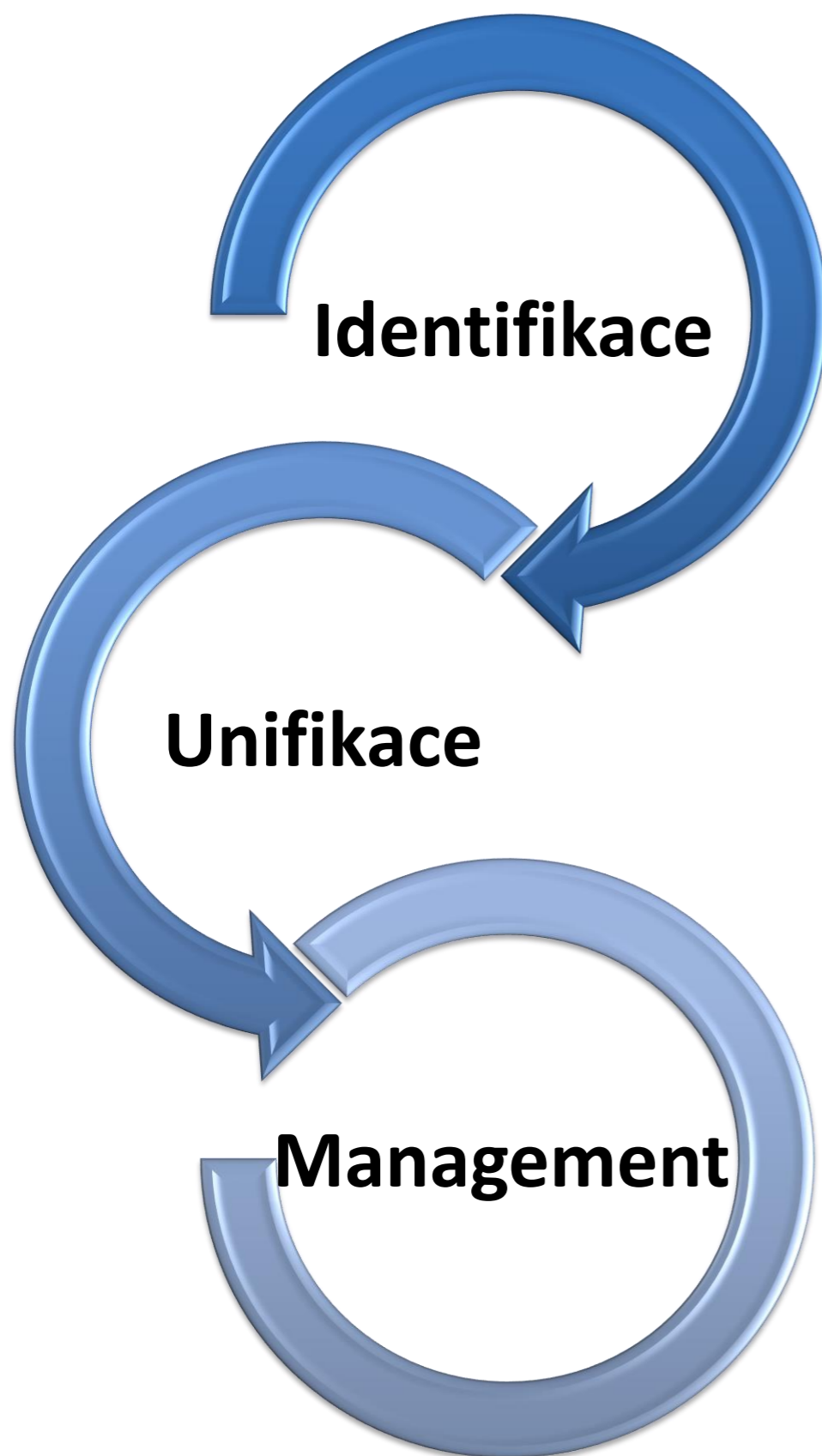
tool by ammap.com

Stockholm Convention - Status of Ratifications as of 11/12/2011



Stockholm Convention on POPs
Entry into Force: 17/05/2004
Nbr of Parties : 176
Nbr of Signatories : 151

Parties non Parties

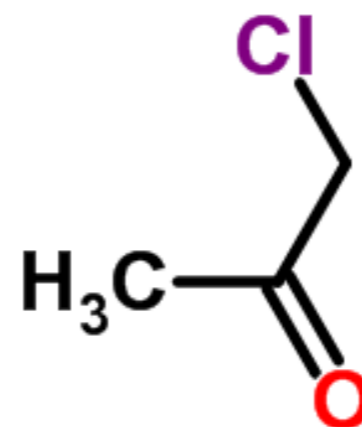


- ❖ Jednoznačná identifikace regulované látky, směsi, technického produktu
 - ❖ IUPAC
 - ❖ EU
 - ❖ CAS (Chemical Abstract Service)
- ❖ Jednotné označení
 - ❖ Národní úroveň, Úroveň EU, Světový trh
 - ❖ Jednoduché, srozumitelné
- ❖ Regulovat a řídit lze na všech úrovních jen to co je jednoznačně identifikováno a srozumitelné pro všechny úrovně řetězce

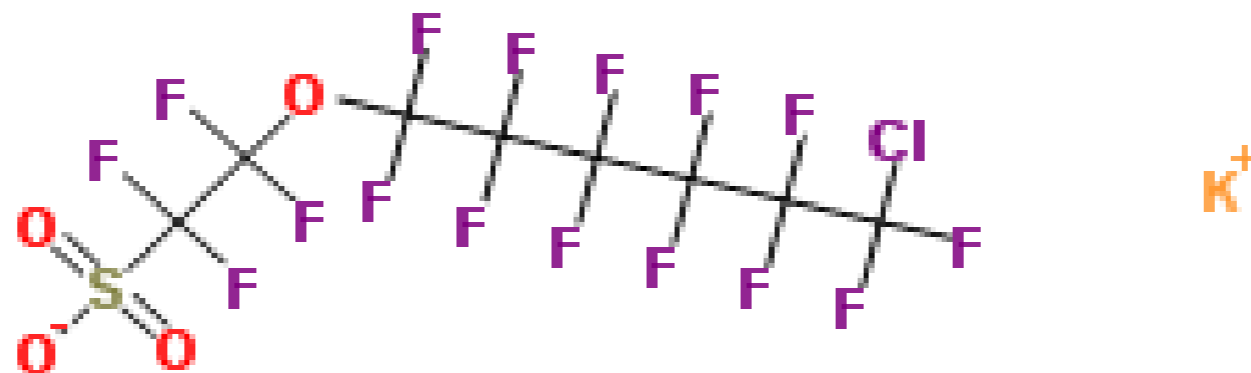


❖ Systematický název ... **prefix** + **kmen** + **sufix** + **lokant**

1-chloropropan-2-one

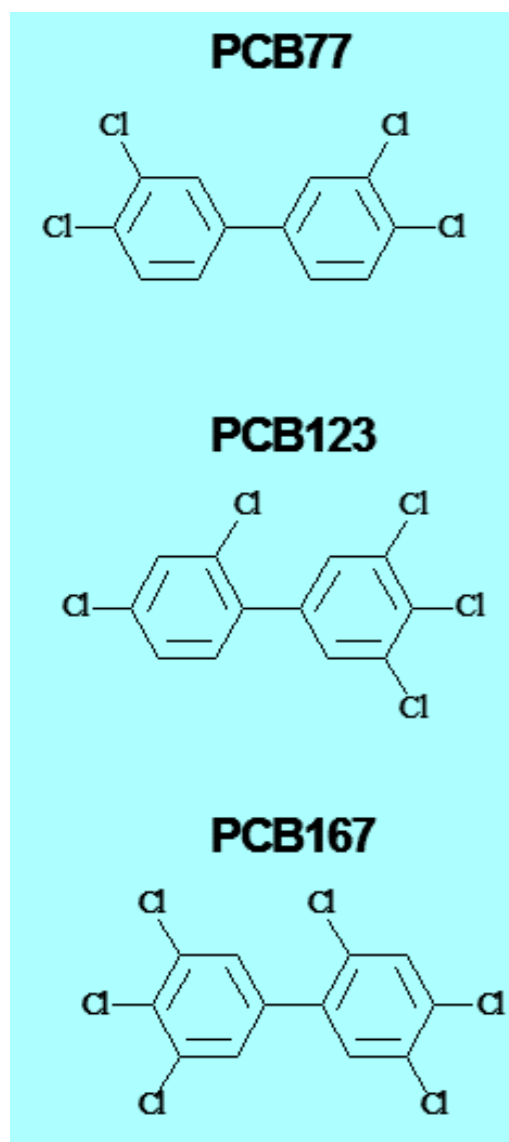


Potassium 2-[(6-chloro-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodecafluorohexyl)oxy]-1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonate





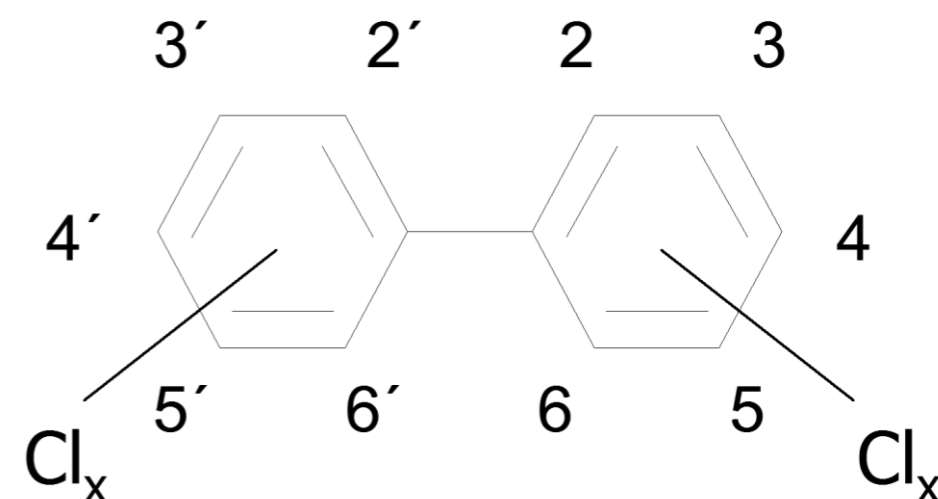
- ❖ Sloučeniny s množstvím polohových izomerů a dlouhým systematickým názvem



3,4,3',4' tetrachlorobifenyl

3,4,5,2',4' pentachlorobibenyl

2,4,5,2',3',4' hexachlorobifenyl

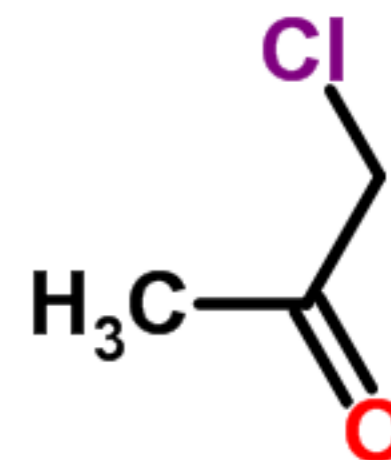




Chemické látky - Triviální nebo semitriviální názvosloví

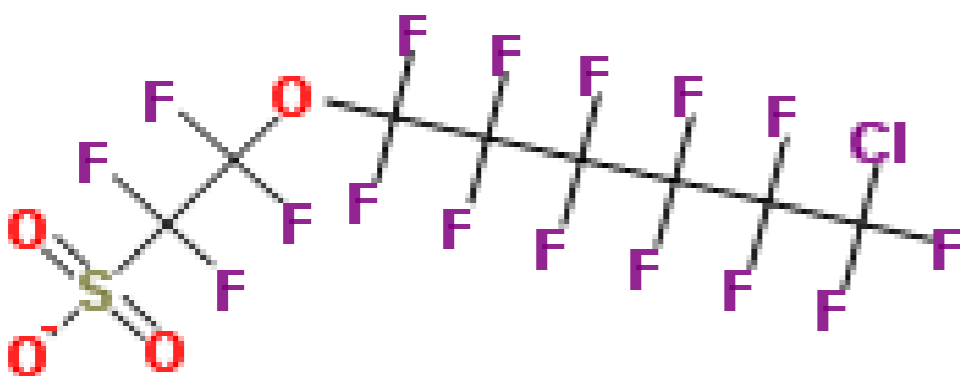
- ❖ Triviální název – krátký, ale ne vždy srozumitelný pro všechny úrovně regulace

1-Chloraceton, Chloroaceton,
1-Chloroacetone, α -Chloroacetone,
Acetonyl chloride, MCA, ... 50 synonym

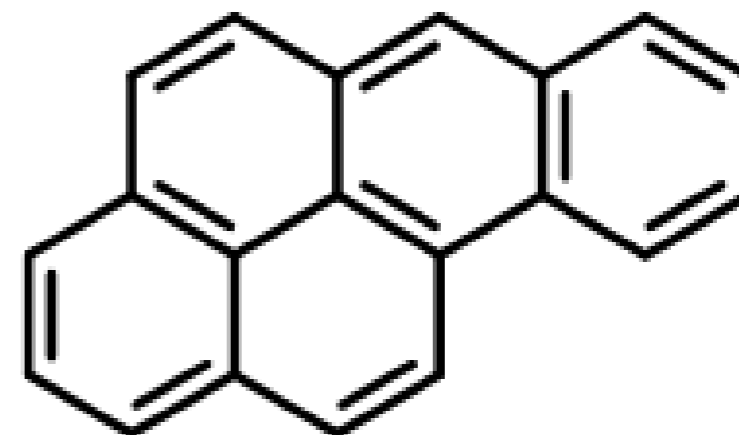


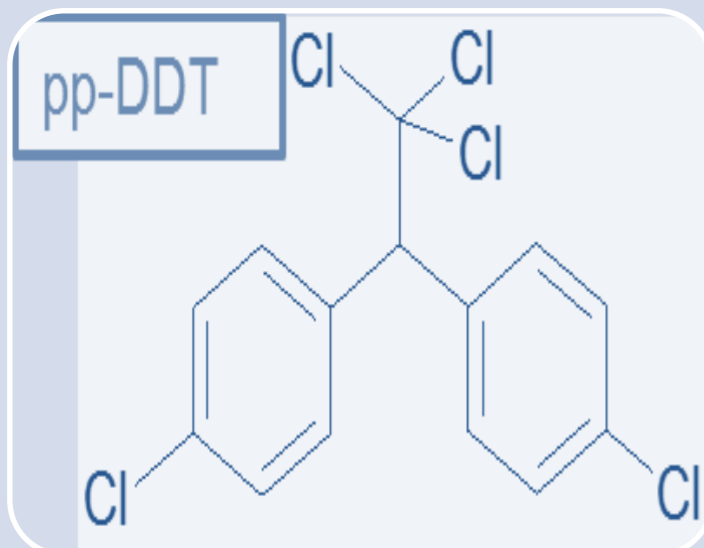
F-53B

Benzo(a) pyrene, 3,4-Benzpyrene,
Benzo[pqr]tetrapihen

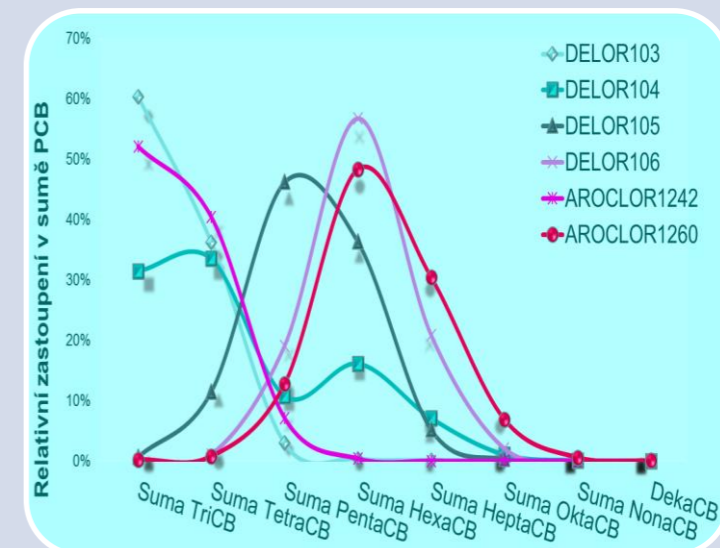
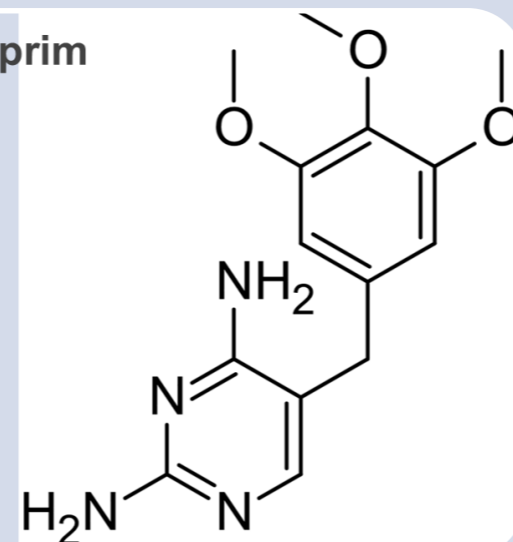


K⁺





Trimetoprim



Individua
Jednotlivé
sloučeniny
DDT, Lindan,
Acetochlor,
Trimethoprim

Komerční
produkty
Trimethoprim
hydrochloride,
Trimethoprim
hydrobromide

Technické směsi
PCB, směsi
pesticidů s
rozpouštědly a
emulgátory,
vícesložková
lepidla



CAS

- Chemical Abstract Service
- Unikátní číselný kód jak pro čistou látku, tak i pro technický produkt
- 65510-44-3 je kód pro PCB 123
- 12674-11-2 je kód pro Aroclor1016

EINECS

- European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
- Jiné kódování, ale princip je stejný jako v CAS
- Odpovídá evropské legislativě

Speciální databáze

- Pro léky např. Pharmacophedia
- EPA
- NIOSH



- ❖ Unifikace podle CAS nebo EINECS je vhodná pro potřeby managementu
 - ❖ Sledování výroby a pohybu vyprodukovaných chemikálií v národním i mezinárodním měřítku
 - ❖ Jednoduchá inventarizace
 - ❖ Číselné kódy nematou chemicky nekvalifikovaný personál
- ❖ Třecí plochy unifikace
 - ❖ Přejechod z inventarizace na úroveň sledování osudu látek v životním prostředí
 - ❖ Špatně pochopitelné pro i relativně vzdělané pracovníky např. NAE (Norský úřad pro životní prostředí)
 - ❖ Seznam požadovaných sloučenin pro monitoring výskytu v životním prostředí je generován podle CAS
 - ❖ V realitě pak jde o analýzu mnohem více látek – multikomponentní směsi nebo naopak o nemožnost analýzy
- ❖ Pořád špatně uchopitelné pro praktické použití



Klasifikace a značení chemických látek

GHS = Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals

- Univerzální prostředek identifikace látek nebezpečných pro zdraví a ŽP (dle vyhlášky EU, v ČR platná od 1. června 2015) ...
 - Zajišťuje, že nebezpečí představovaná chemickými látkami jsou jasně sdělena pracovníkům a spotřebitelům v EU prostřednictvím klasifikace a označování chemických látek
 - Před uvedením chemických látek na trh musí průmysl stanovit potenciální rizika pro lidské zdraví a ŽP těchto látek a směsí a klasifikovat je v souladu se zjištěnými riziky
 - Nebezpečné chemické látky musí být také označeny podle standardizovaného systému, aby pracovníci a spotřebitelé věděli o jejich účincích
 - Nebezpečí jsou sdělována prostřednictvím standardních výpisů a piktogramů na štítcích a bezpečnostních listech.



Klasifikace a značení chemických látek

❖ Standardizované prvky, které se musí objevit na štítku (prvních šest je povinných):

❖ Název chemikálie

❖ Signální slovo (např. nebezpečí)

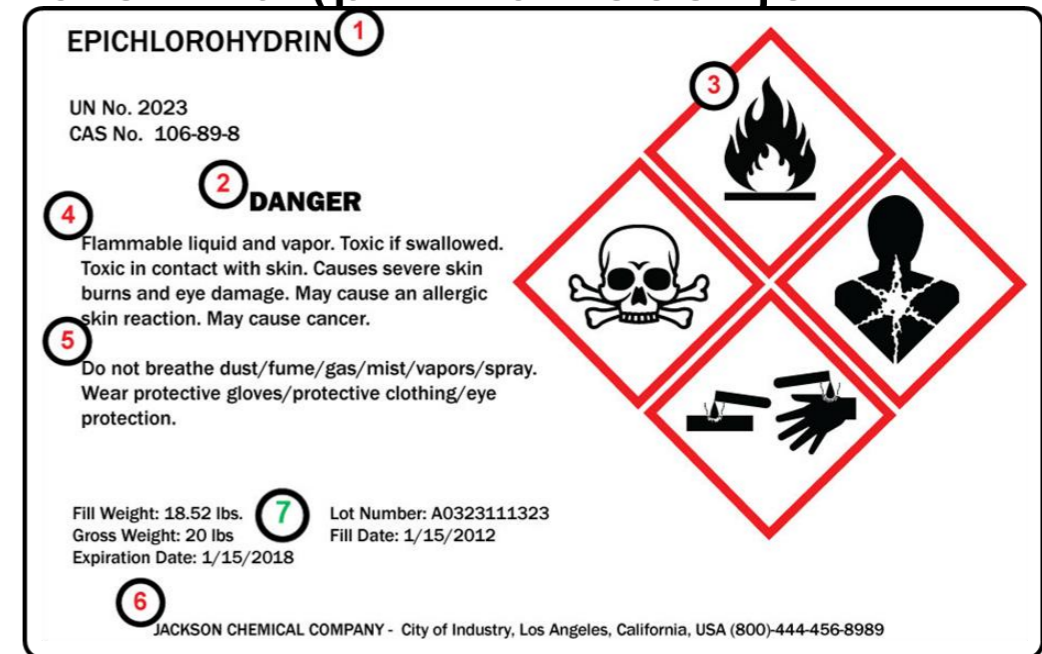
❖ Piktogramy (symboly)

❖ Prohlášení o možném riziku (způsobuje alergickou reakci)

❖ Preventivní opatření a pokyny pro bezpečné zacházení (používejte v rukavicích)

❖ Informace o dodavateli

❖ (Dodatečné požadavky zákazníků)





Klasifikace a značení chemických látek

Korozivní / žíravé



Akutní toxicita



Výbušnina



Nebezpečné pro ŽP



Vysoká nebezpečnost
pro zdraví



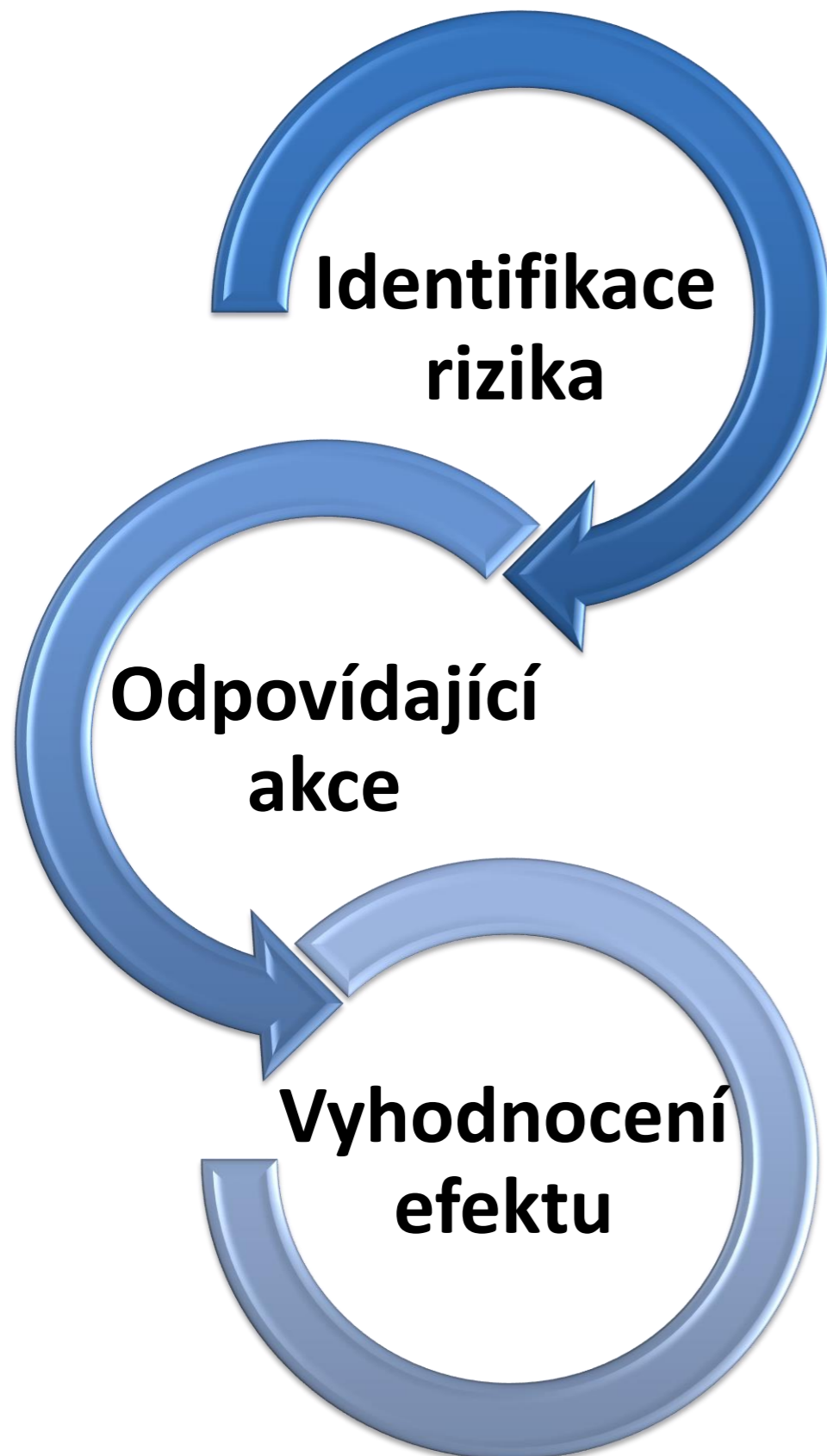
Nebezpečnost pro zdraví



Hořlavé



Oxidující



- ❖ V minulosti na základě empirických pozorování
 - ❖ Otravy rtutí, kyselé deště, ozónová díra, PCDD/F v potravinách
 - ❖ V současnosti by mělo jít o výsledek systematického hodnocení na základě REACH
- ❖ Lokální úroveň – městská vyhláška
- ❖ Národní úroveň – MŽP - zákony a odpovídající prováděcí vyhlášky
- ❖ EU legislativa
- ❖ Mezinárodní úmluvy např. konvence o dálkovém přeshraničním transportu znečištění ovzduší CLRTAP
- ❖ Sledování úrovně znečištění - monitoring cílových látek v ovzduší, vodě potravinách atd. a vyhodnocení koncentrací a trendů



Depozice SO₂ v Evropě

Data 1990

Model pro rok 2060 – při uplatnění strategie snižování emisí SO₂

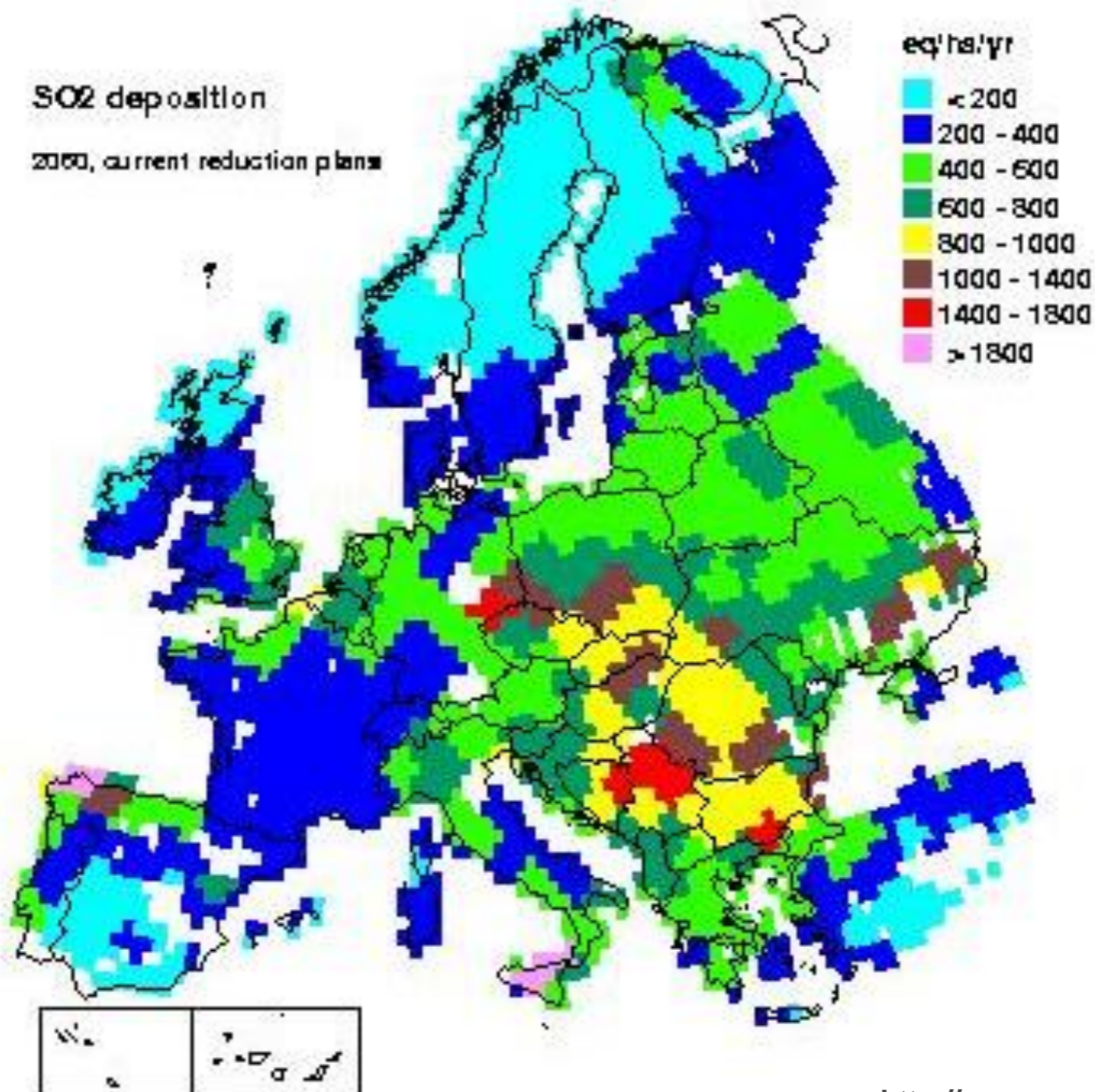
SO₂ deposition

1990



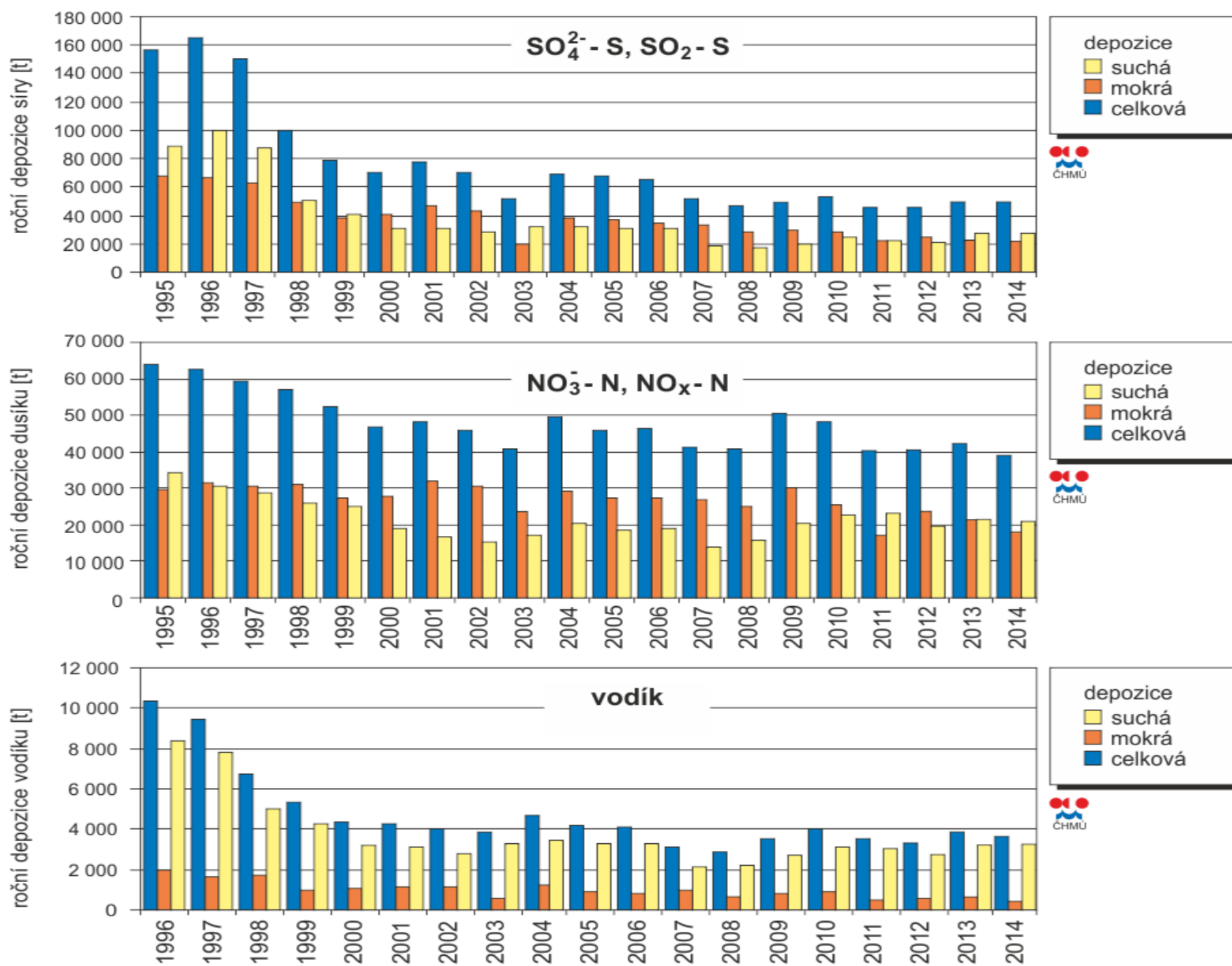
SO₂ deposition

2060, current reduction plans





Příklady úspěšného řízení kyselé deště a ozonová díra



Obr. IX.20 Vývoj roční depozice síry ($\text{SO}_4^{2-} - \text{S}, \text{SO}_2 - \text{S}$), oxidovaných forem dusíku ($\text{NO}_3^- - \text{N}, \text{NO}_x - \text{N}$) a vodíku na plochu České republiky, 1995–2014

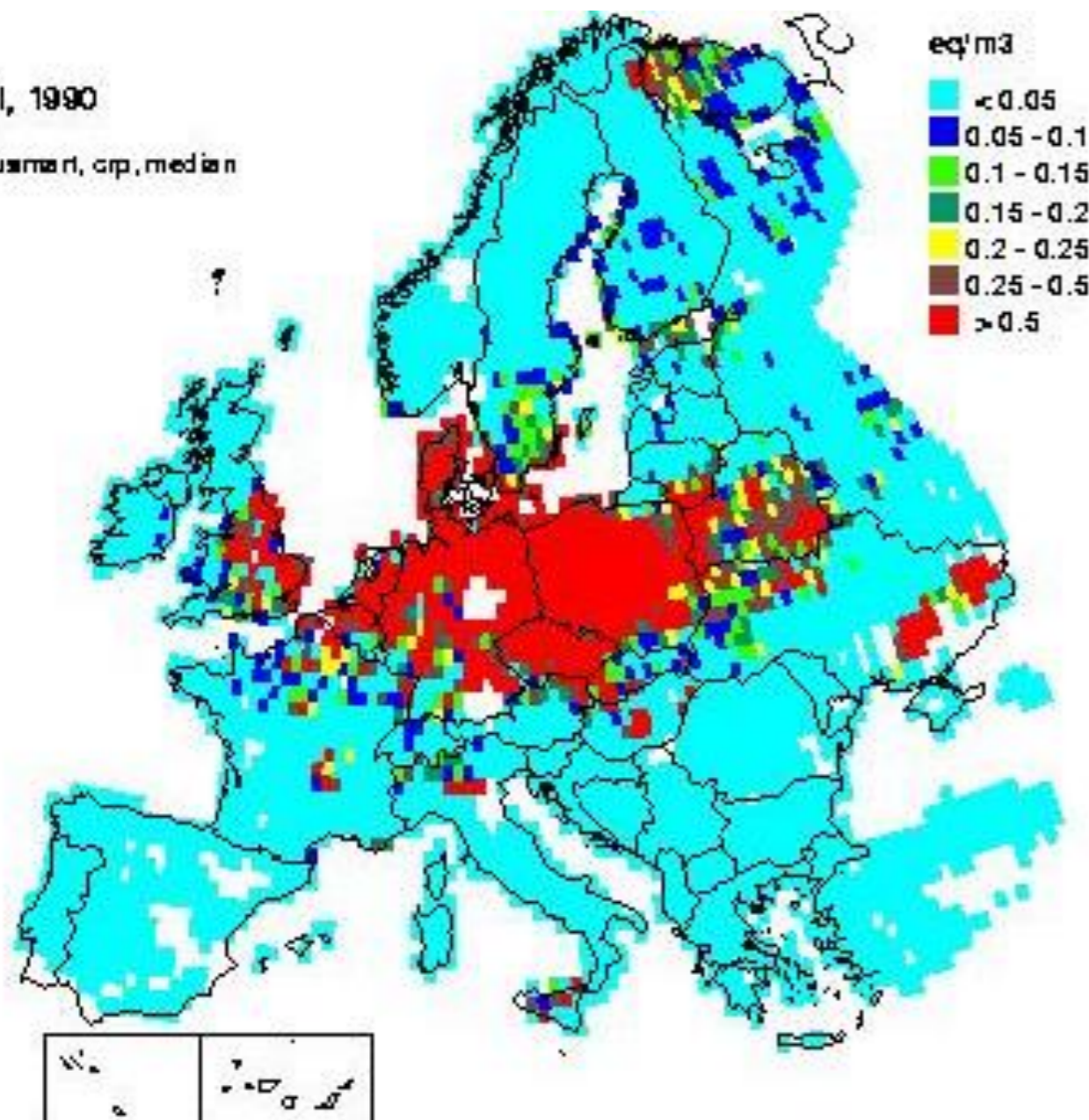


Příklady úspěšného řízení kyselé deště a ozonová díra

Data 1990

AI, 1990

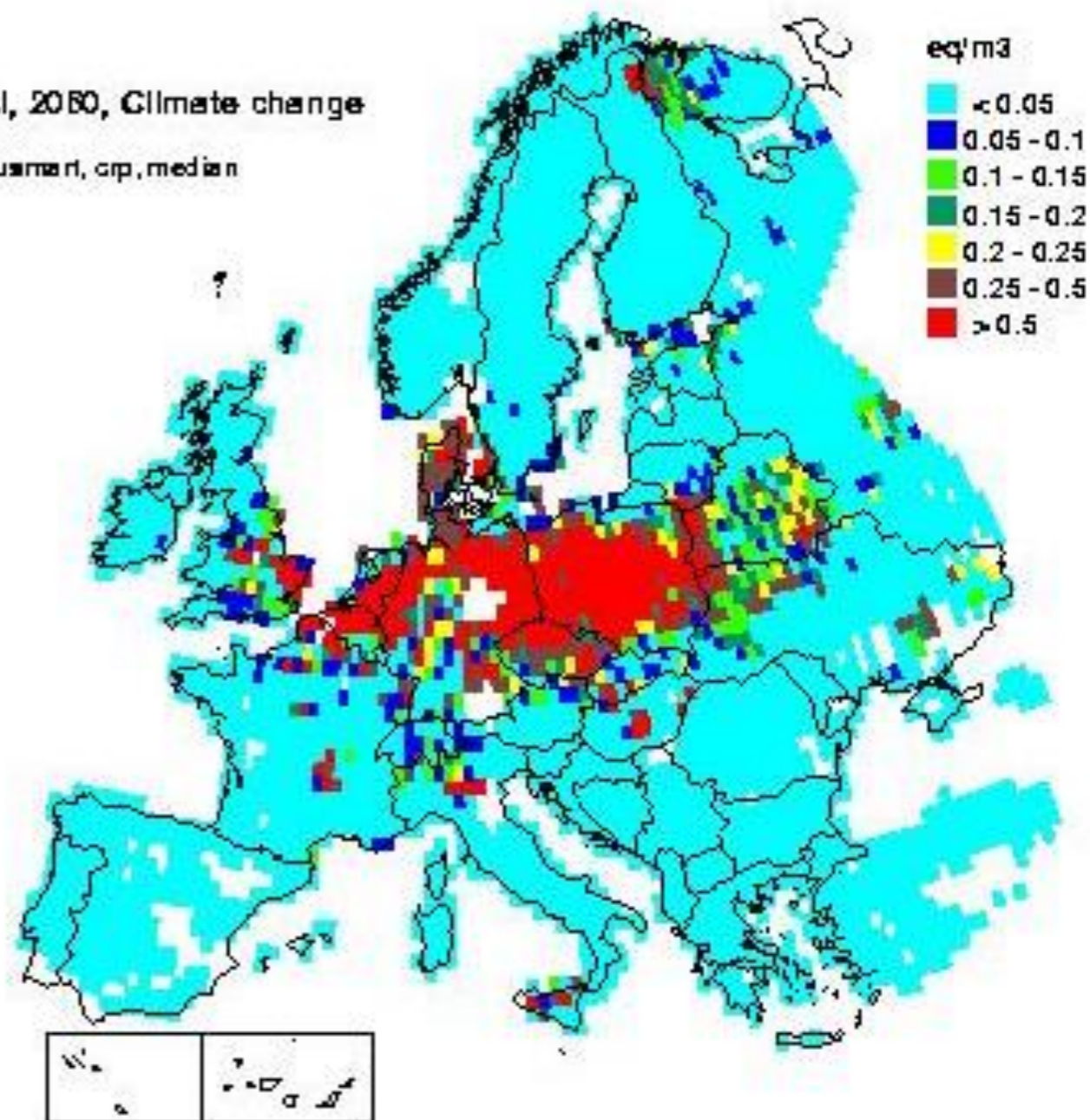
Euroamr, crp, median



Model pro rok 2060 kombinovaný efekt snížení emisí a
změny klimatu

AI, 2060, Climate change

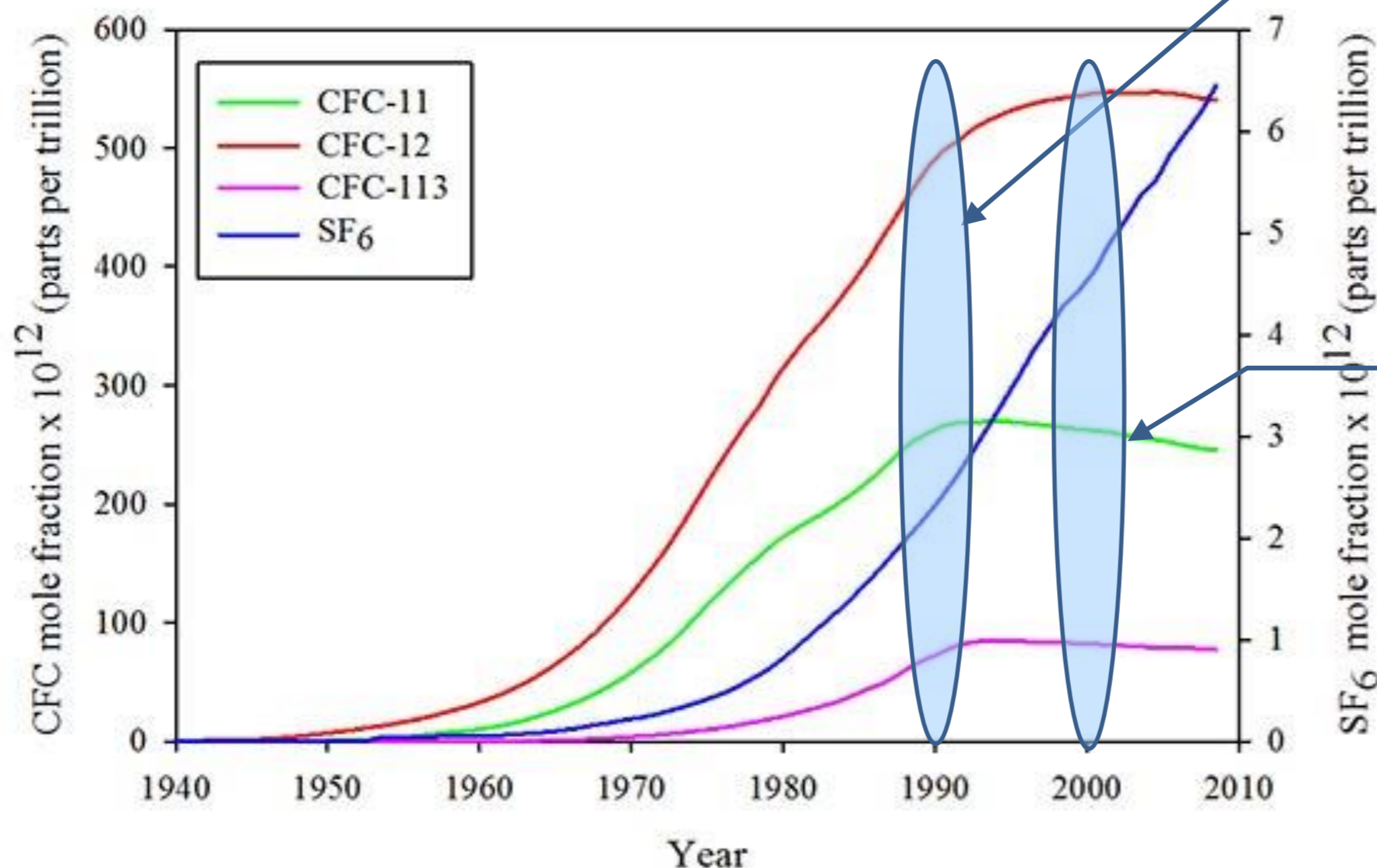
Euroamr, crp, median





Trendy v koncentraci freonů

CFCs and SF₆ in the Northern Hemisphere Atmosphere



Vyspělé země omezily a
posléze zakázaly použití
freonů na začátku 90-tých
let.

Maximální koncentrace
pro CFC kolem roku 2000
pak klesají.

Všechny efekty v
globálním měřítku mají
setrvačnost v závislosti
na životnosti např. freonů
v atmosféře.



REACH

= **r**egistrace, **e**valuace (hodnocení) a **a**utorizace
(povolování a omezování) **ch**emických látek

- ❖ 40 zákonných norem EU vytvořilo jednu - REACH
- ❖ Nařízení EU (č. 1907/2006) → ke zlepšení ochrany lidského zdraví a ŽP před riziky chemických látek
- ❖ Platné od 1. června 2007
- ❖ Realizace v ČR – MŽP, Česká inspekce ŽP



REACH – cíle:

- ❖ Ochrana lidského zdraví a ŽP před používáním chemikálií
- ❖ Porozumění a odpovědnost lidí, kteří vyrábí a uvádějí chemické prostředky na trh, za riziko spojené s používáním daných chemických látek
- ❖ Volný pohyb chemických látek v rámci trhu EU
- ❖ Zlepšení inovací a soutěživosti v chemickém průmyslu (v rámci EU)
- ❖ Podpora využívání alternativních metod ke zhodnocení vlastností chemických látek (např. read across, QSAR – vztahy kvantitativní struktury a aktivity)



REACH – rozsah:

- ❖ REACH se vztahuje na látky vyráběné nebo dovážené do EU v množství větším než 1 t/rok
- ❖ Vztahuje se na jednotlivé chemické látky, na jejich množství v přípravcích a výrobcích (pokud je látka určena k uvolnění z výrobku za normálních a rozumně předvídatelných podmínek použití)
- ❖ Platí tedy nejen pro chemické látky v průmyslu, ale i pro PPCP



REACH – rozsah:

Látky, které jsou vyloučeny:

- Radioaktivní látky
- Látky pod celním dohledem
- Přeprava látek
- Neizolované meziprodukty
- odpad
- Některé přirozeně se vyskytující látky s nízkým stupněm nebezpečí

Látky, které mají speciálně upravená ustanovení:

- Humánní a veterinární léčiva
- Potraviny a potravinářské přísady
- Pesticidy, biocidy

Látky, které mají v rámci REACH upravená ustanovení, pokud jsou používány za specifikovaných podmínek:

- Izolované meziprodukty
- Látky používané pro výzkum a vývoj



REACH – proces hodnocení I

- Předběžná registrace – do r. 2008 → pokud nebyla, každá látka se musí ihned zaregistrovat
- Registrace – závisí na objemu
- Evaluace (hodnocení)
 - Kontrola souladu: provedeno Evropskou agenturou pro chemické látky (ECHA; nejméně 5%).
 - Hodnocení dokumentace: ECHA vyhodnotí návrhy zkoušek → zabránění zbytečnému testování na zvířatech (≥ 100 tun/rok)
 - Hodnocení látek: příslušné národní orgány (ČIŽP) hodnotí látky, které jsou potenciálně nebezpečné – regulační opatření
 - Všechny dokumenty jsou podrobeny automatické kontrole úplnosti → pro zajištění všech příslušných informací



REACH – proces hodnocení II

- Látky vzbuzující velmi velký zájem (SVHC)
 - Identifikace nebezpečných chemikálií a podpora průmyslu k nahrazení těchto látek látkami bezpečnějšími
- Autorizace (oprávnění)
 - Pro používání či uvedení SVHC na trh musí firma požádat ECHA o povolení ... prokázání nízkých rizik spojených s používáním této látky nebo sociálně-ekonomické přínosy převažují nad riziky, analýza bezpečnějších alternativ a technologií
- Omezení
 - Např. zákaz dodávání široké veřejnosti...
 - Omezení se můžou vztahovat na jakoukoli látku (i na tu, která nevyžaduje registraci)



REACH – požadavky na údaje

❖ 1 – 10 tun:

- ❖ Fyzikálně-chemické vlastnosti: bod tání, bod varu, hustota, tlak par, povrchové napětí, rozpustnost ve vodě, Kow, bod vzplanutí, hořlavost, výbušné vlastnosti, teplota samovznícení, oxidačně-redukční vlastnosti, granulometrie
- ❖ Toxicita pro člověka: podráždění pokožky (*in vitro*), podráždění očí (*in vitro*), kožní citlivost (LLNA test – myš), mutagenita (*in vitro*)
- ❖ Toxicita pro vodní prostředí: krátkodobé testy toxicity na *Daphnia*



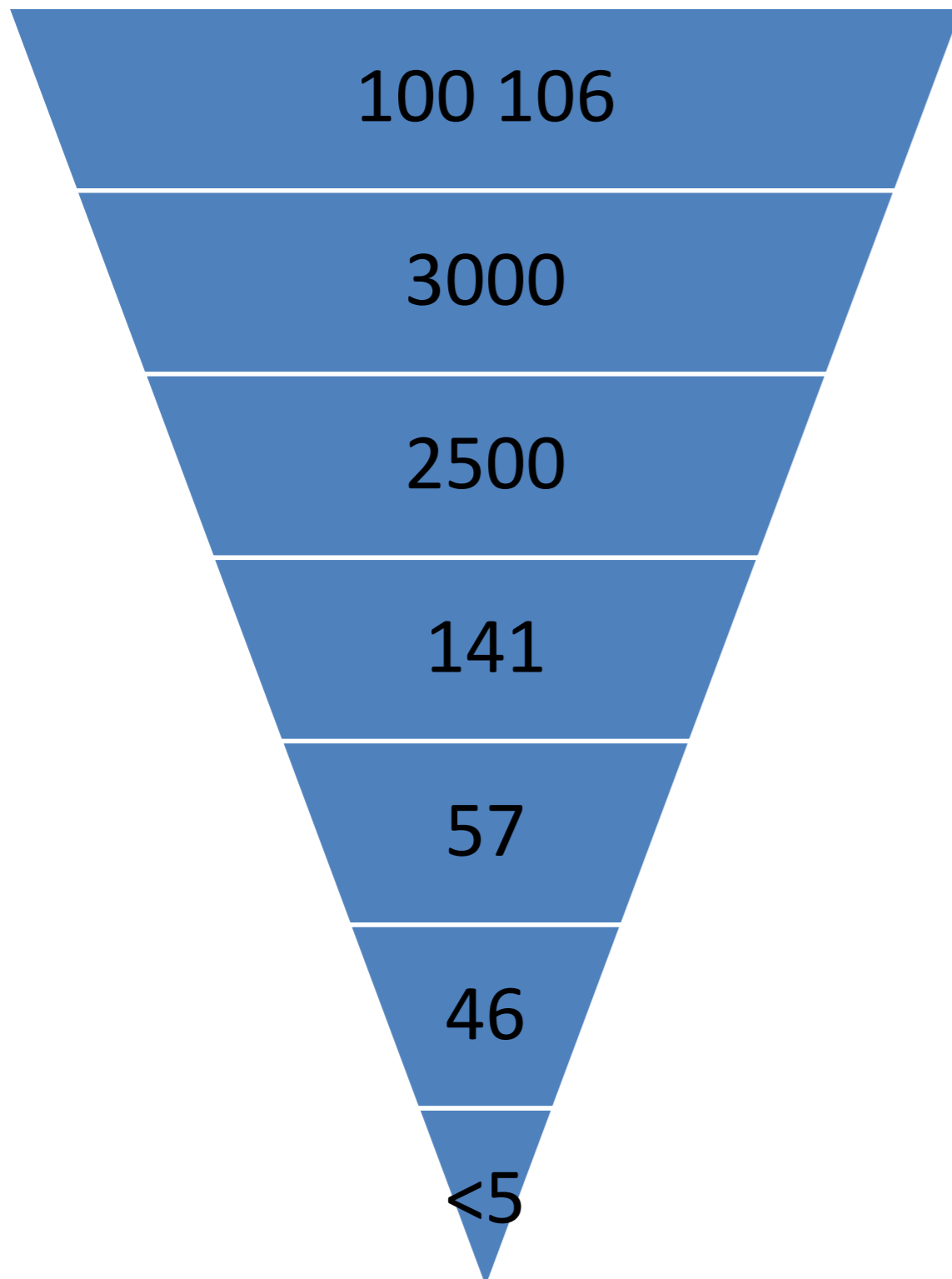
Orientace managementu na prevenci REACH – požadavky na údaje

- **100 – 1000 tun:**

- Fyzikálně-chemické vlastnosti: stabilita v organických rozpouštědlech, identifikace relevantních degradačních produktů, disociační konstanta, viskozita
- Toxicita pro člověka: mutagenita (*in vivo*), reprodukční studie (studie vývojové toxicity, dvougenerační studie reprodukční toxicity), krátkodobé testy toxicity po opakovaném podávání (28 dní), subchronické testy toxicity (90 dnů)
- Toxicita pro vodní prostředí: dlouhodobé testy toxicity na *Daphnia* a rybách, embryo-larvální testy toxicity, růstové testy na juvenilních rybách
- Účinky na suchozemské organismy: krátkodobé testy toxicity na žížalách, testování účinků na půdní mikroorganismy, krátkodobé testy toxicity pro rostliny
- Degradace: konečné odbourávání v povrchových vodách, simulace půdních pochodů, identifikace degradačních produktů
- Osud: BCF, další adsorpční/absorpční testování



Orientace managementu na prevenci



❖ sloučenin v EINEC

❖ oficiálně zařazených sloučenin

❖ látek < 1000t/rok

❖ v procesu posouzení rizika v EU

❖ s vyhodnoceným posouzením rizik

❖ Podléhá restrikcím

❖ Regulované pod mez rizika

REACH – proces posouzení – dokončení v roce 17002



Sloučeniny s omezeným použitím

Showing 81 - 100 of 104 results.

Items per Page

Page of 6

[First](#)

[Previous](#)

[Next](#)

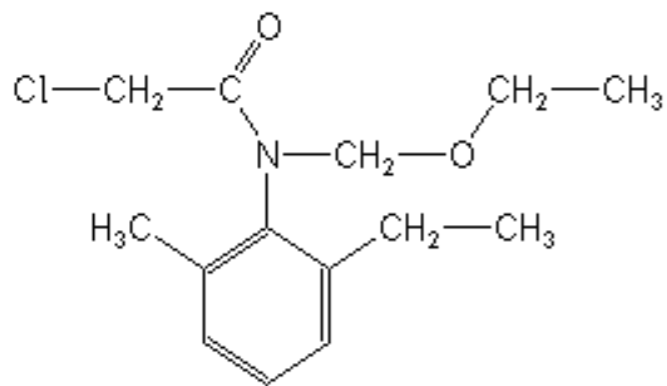
[Last](#)

Entry no	Substance / group of substances / mixture	EC Number	CAS Number	Consolidated text	Appendix	New amendment (EU Regulation)	Q&A	Standards
50h	Polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) (h) Dibenzo [a,h]anthracene (DBA _h A)		53-70-3	Page 242		No 1272/2013	entry 669 entry 670 entry 671	
51a	The following phthalates (or other CAS and EC numbers covering the substance): (a) Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	204-211-0	117-81-7	Page 242			entry 672 entry 673 entry 674 entry 675 entry 676	
51b	The following phthalates (or other CAS and EC numbers covering the substance): (b) Dibutyl phthalate (DBP)	201-557-4	84-74-2	Page 243			entry 672 entry 673 entry 674 entry 675 entry 676	
51c	The following phthalates (or other CAS and EC numbers covering the substance): (c) Benzyl butyl phthalate (BBP)	201-622-7	85-68-7	Page 243			entry 672 entry 673 entry 674 entry 675 entry 676	
	The followinn						entry 672 entry	

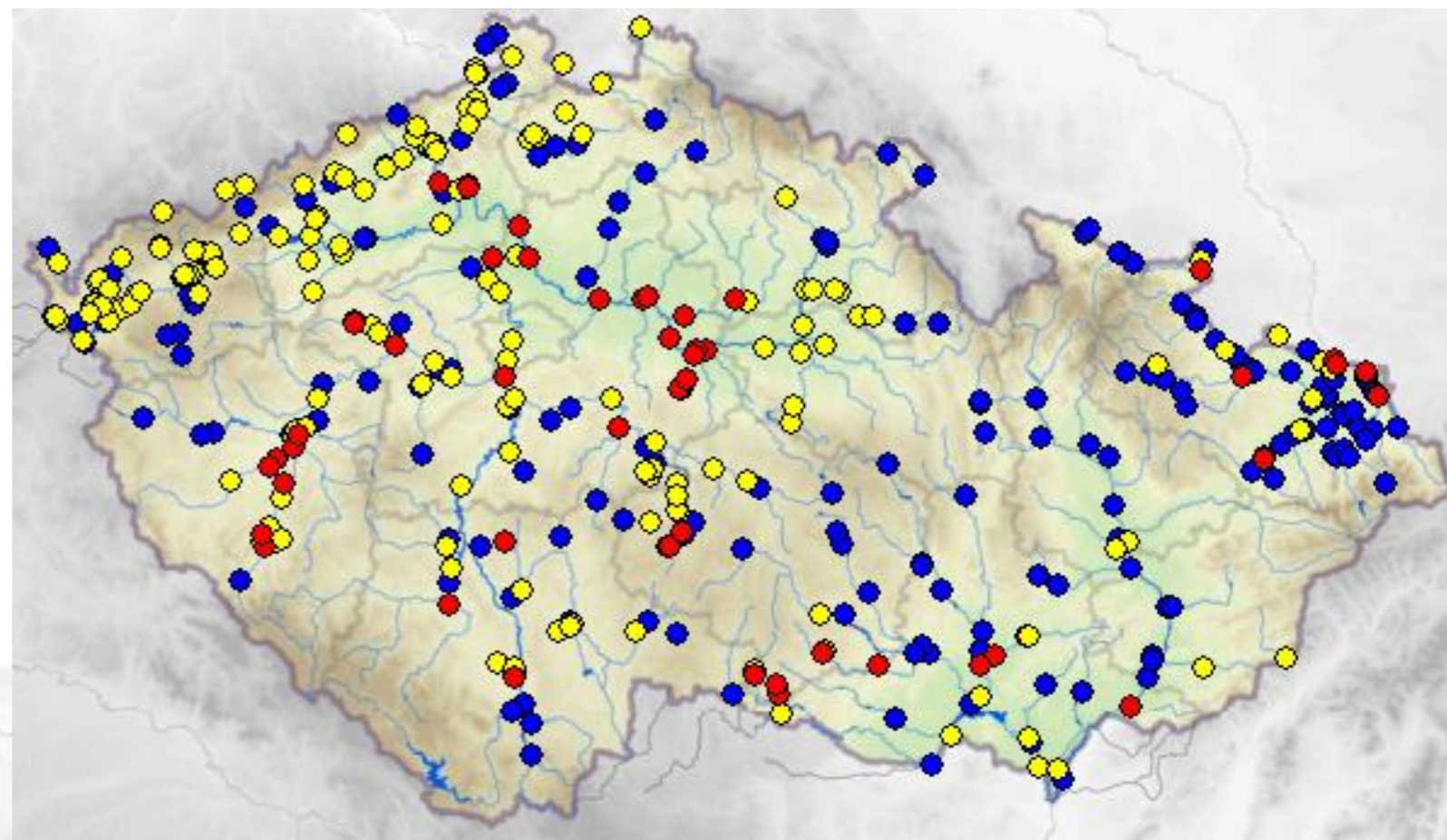


Příklady neúspěšného managementu Pesticidy a jejich metabolity

Acetochlor



Poločas rozpadu v půdě 8 – 18 dnů
 K_{OC} 98,5 – 239



Povrchové vody

- 1- koncentrace pod mezí stanovitelnosti
- 2 - koncentrace nad mezí stanovitelnosti
- 3 - koncentrace nad 0,1 µg/l

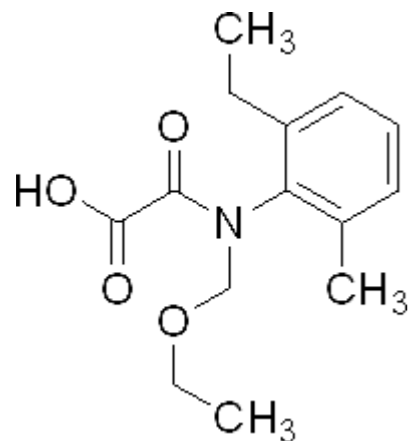
Podzemní vody

Zdroj <http://hydro.chmi.cz/pasporty/>

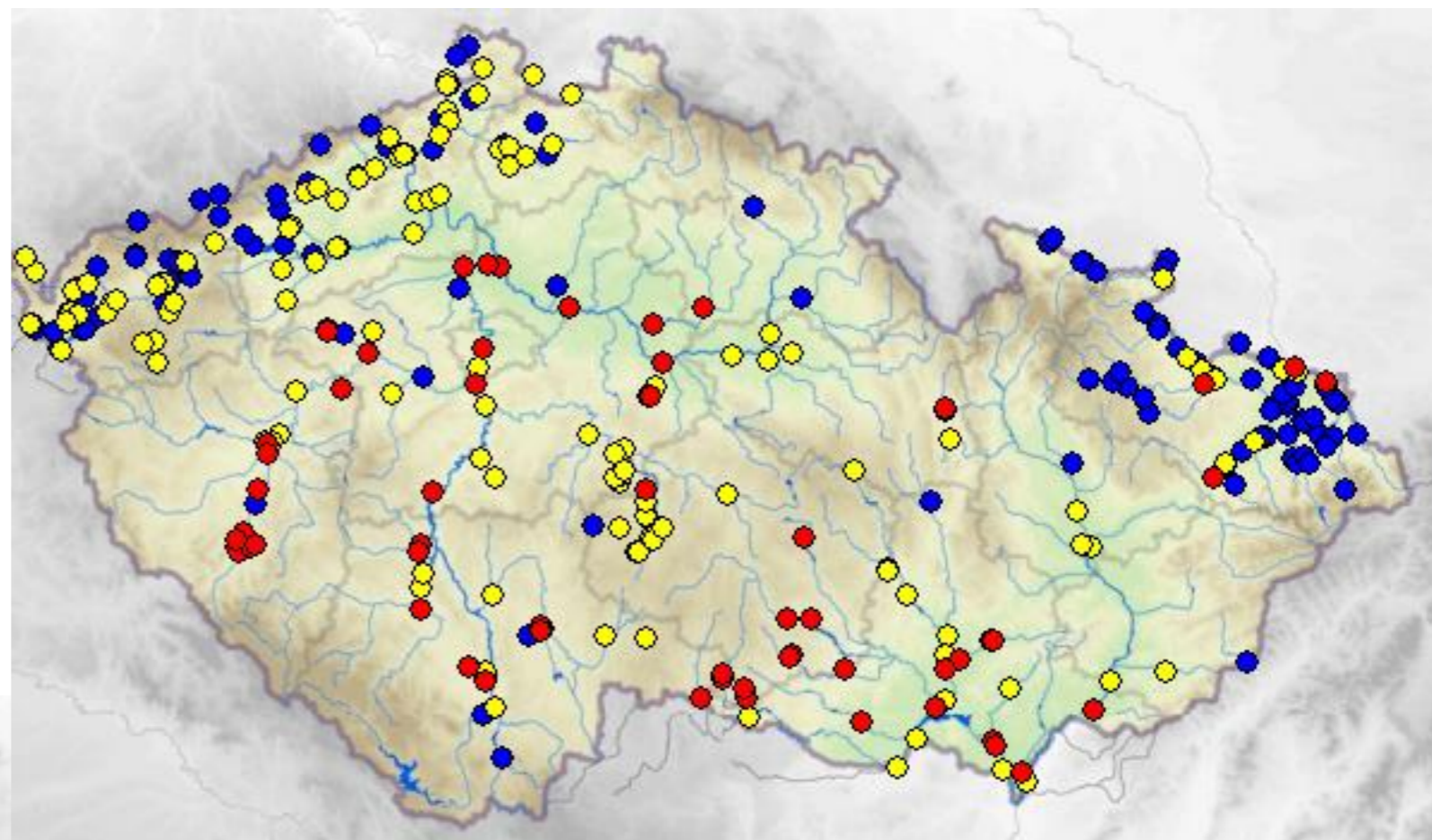


Příklady neúspěšného managementu Pesticidy a jejich metabolity

Acetochlor OA



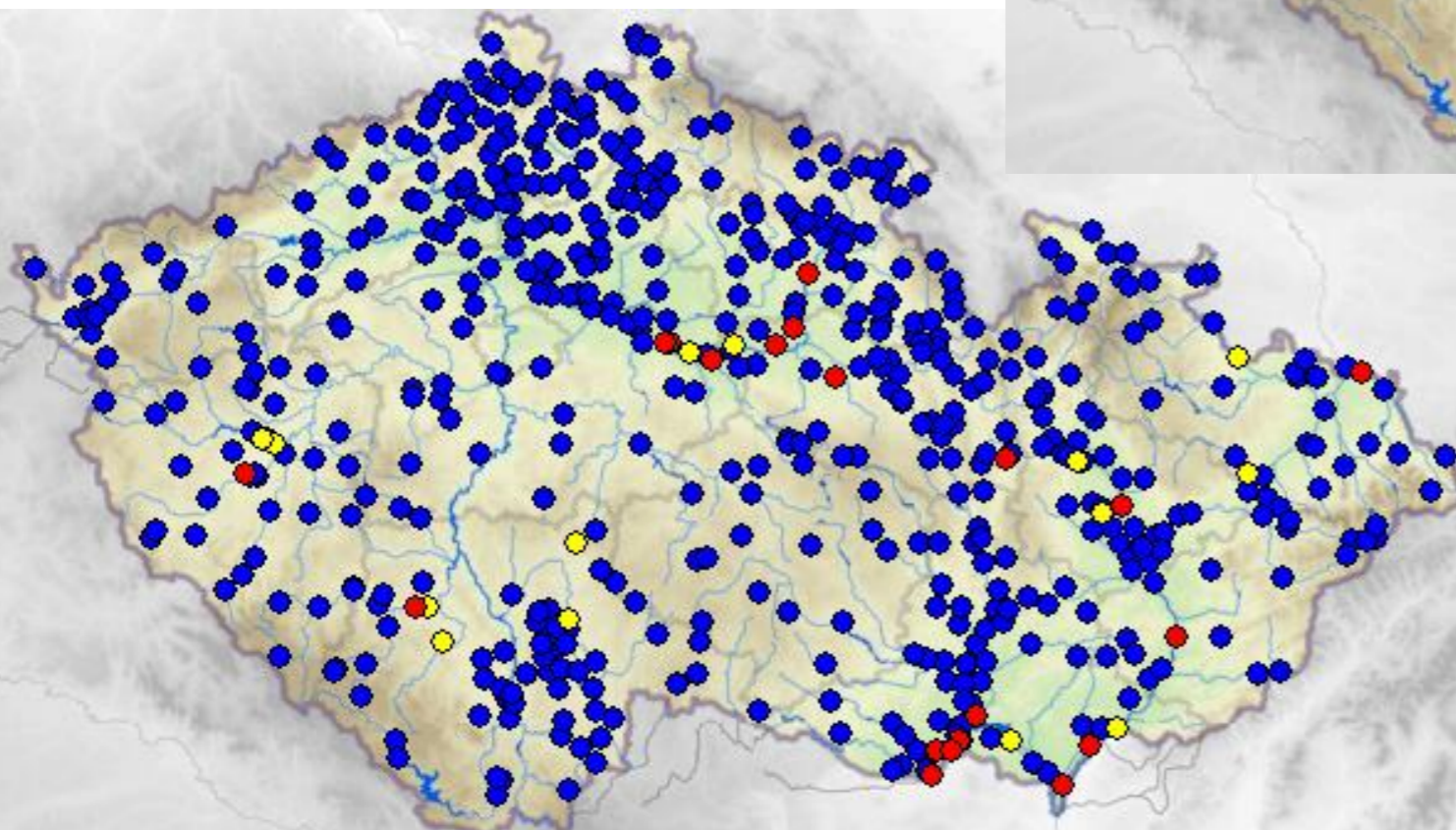
Poločas rozpadu v půdě min. 59 dnů
 K_{OC} 24,3



Povrchové vody

- 1- koncentrace pod mezí stanovitelnosti
- 2 - koncentrace nad mezí stanovitelnosti
- 3 - koncentrace nad 0,1 µg/l

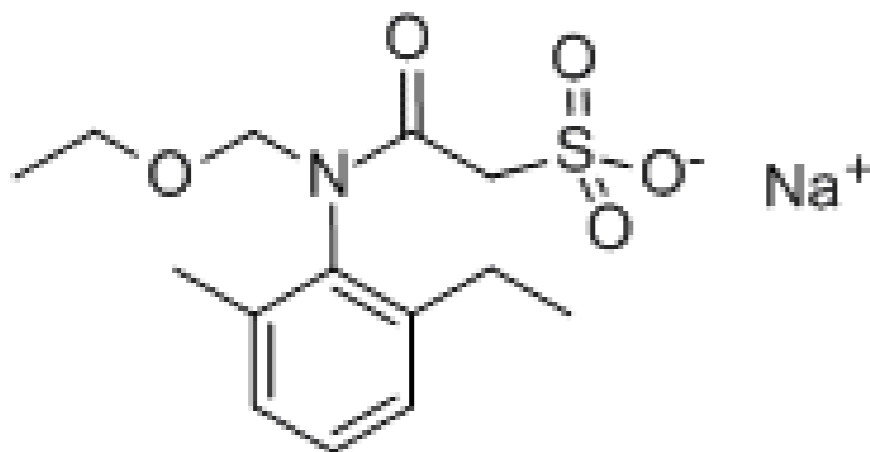
Podzemní vody



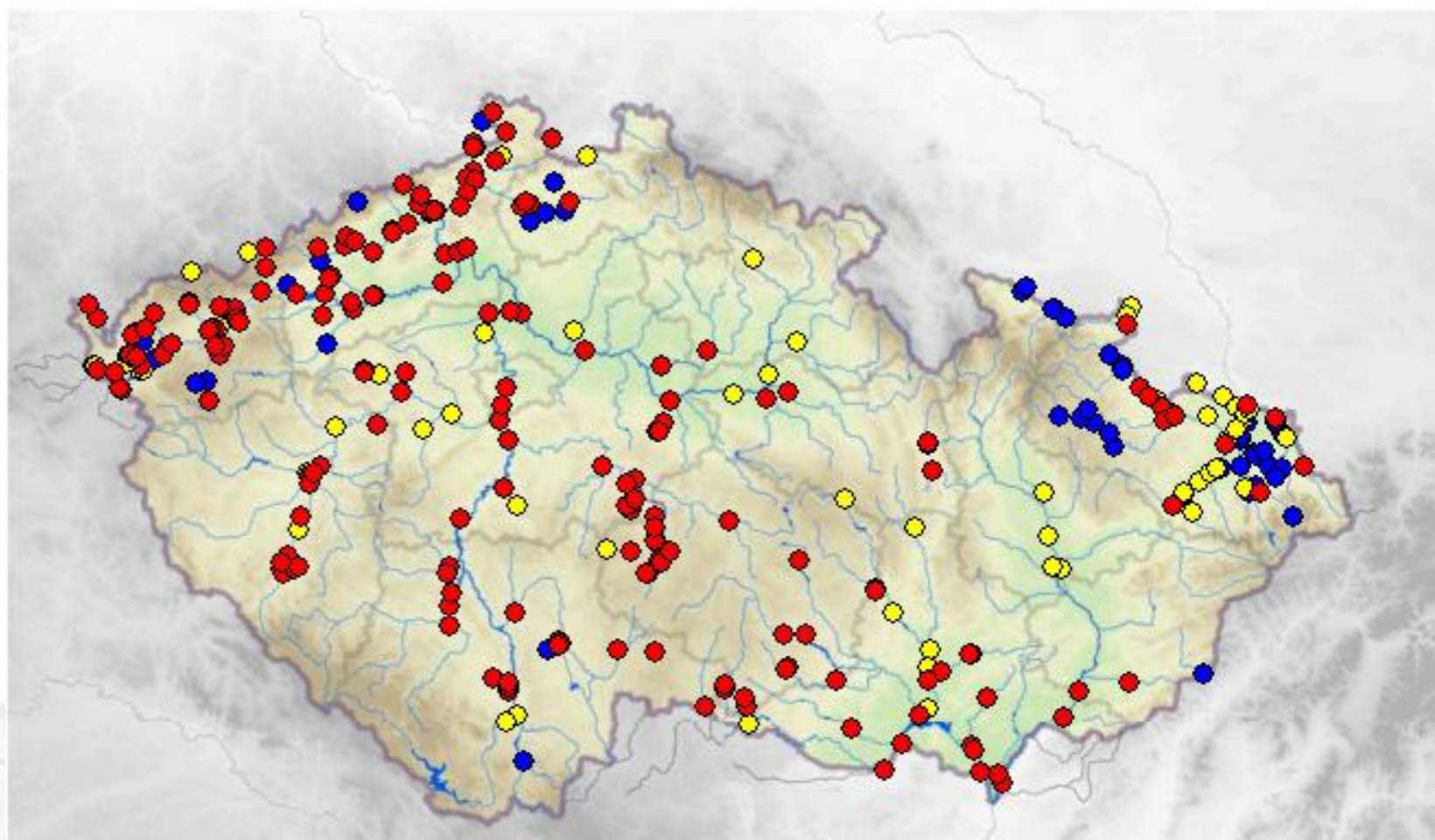


Příklady neúspěšného managementu Pesticidy a jejich metabolity

Acetochlor ESA

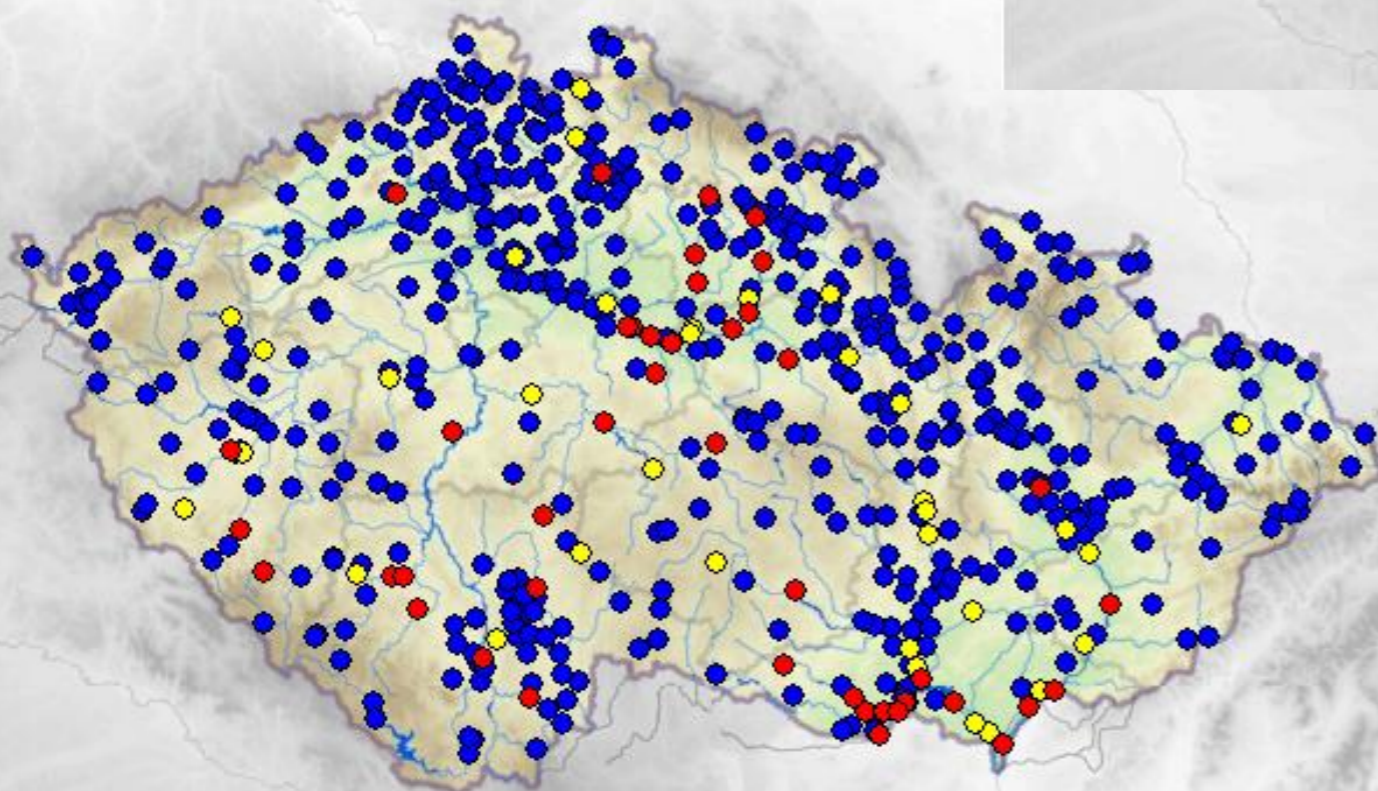


Poločas rozpadu v půdě min. 90 dnů
 K_{oc} 28



Povrchové vody

- 1- koncentrace pod mezí stanovitelnosti
- 2 - koncentrace nad mezí stanovitelnosti
- 3 - koncentrace nad 0,1 µg/l



Podzemní vody

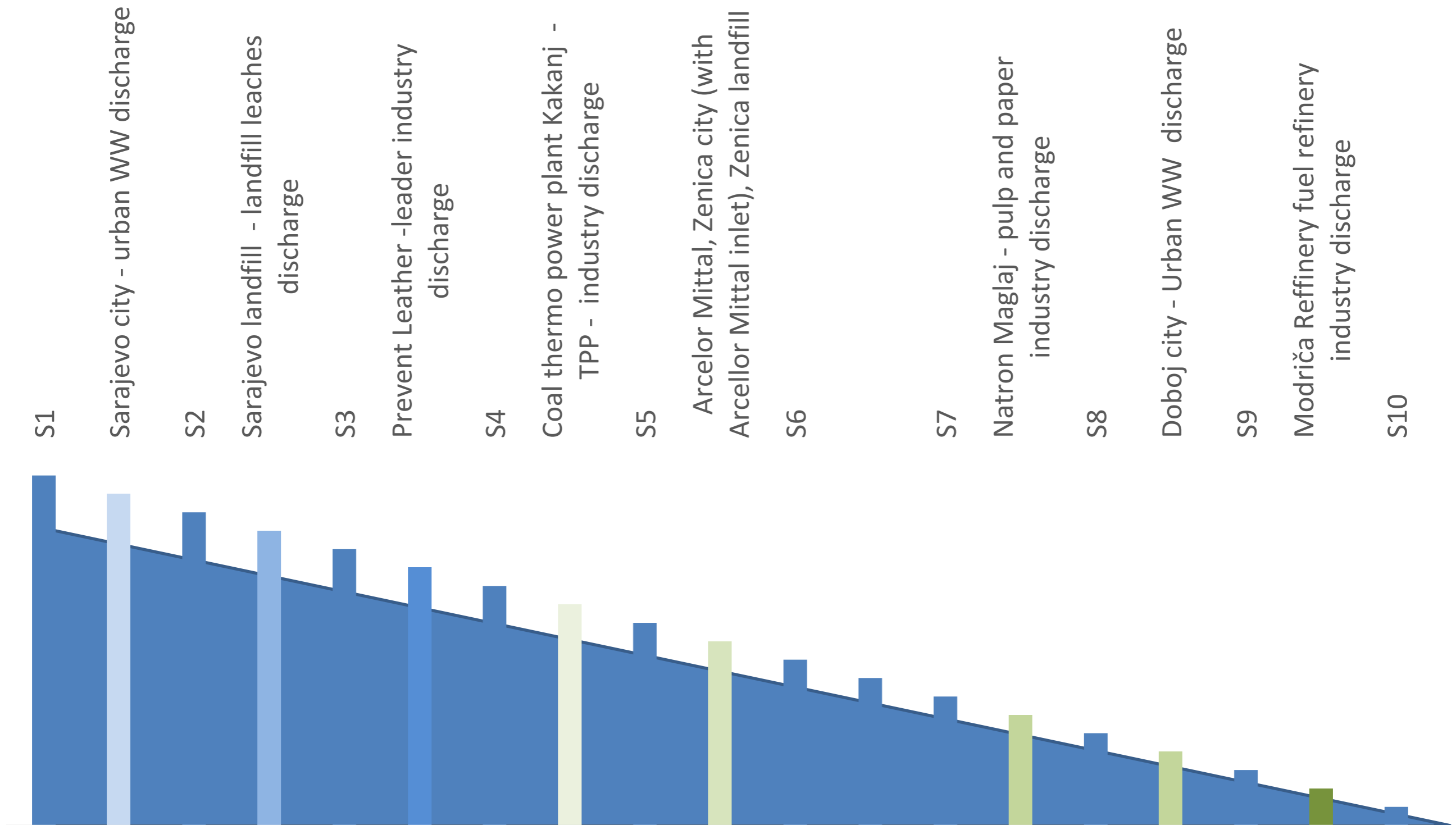


Screening neznámých polutantů



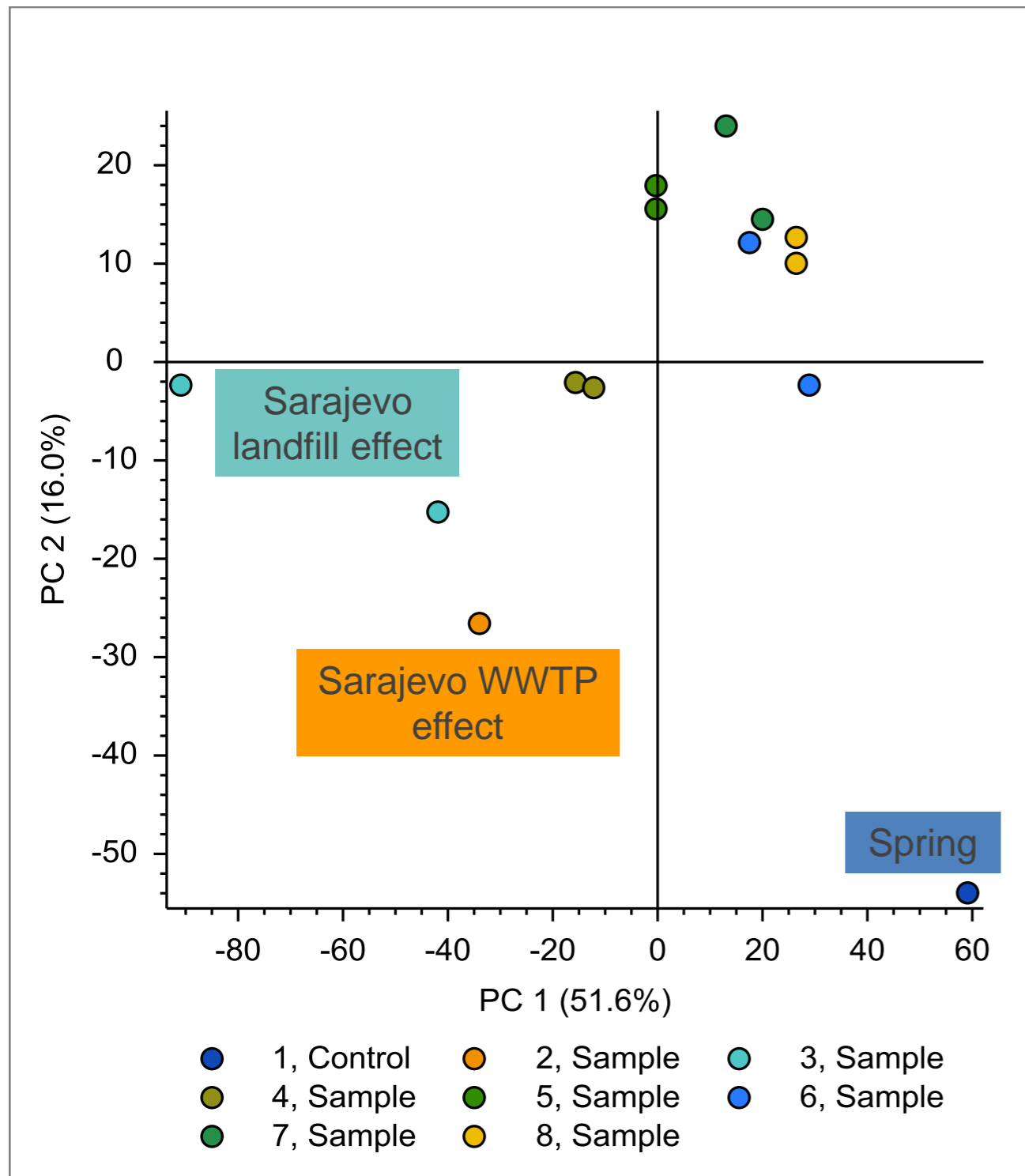


Screening neznámých polutantů



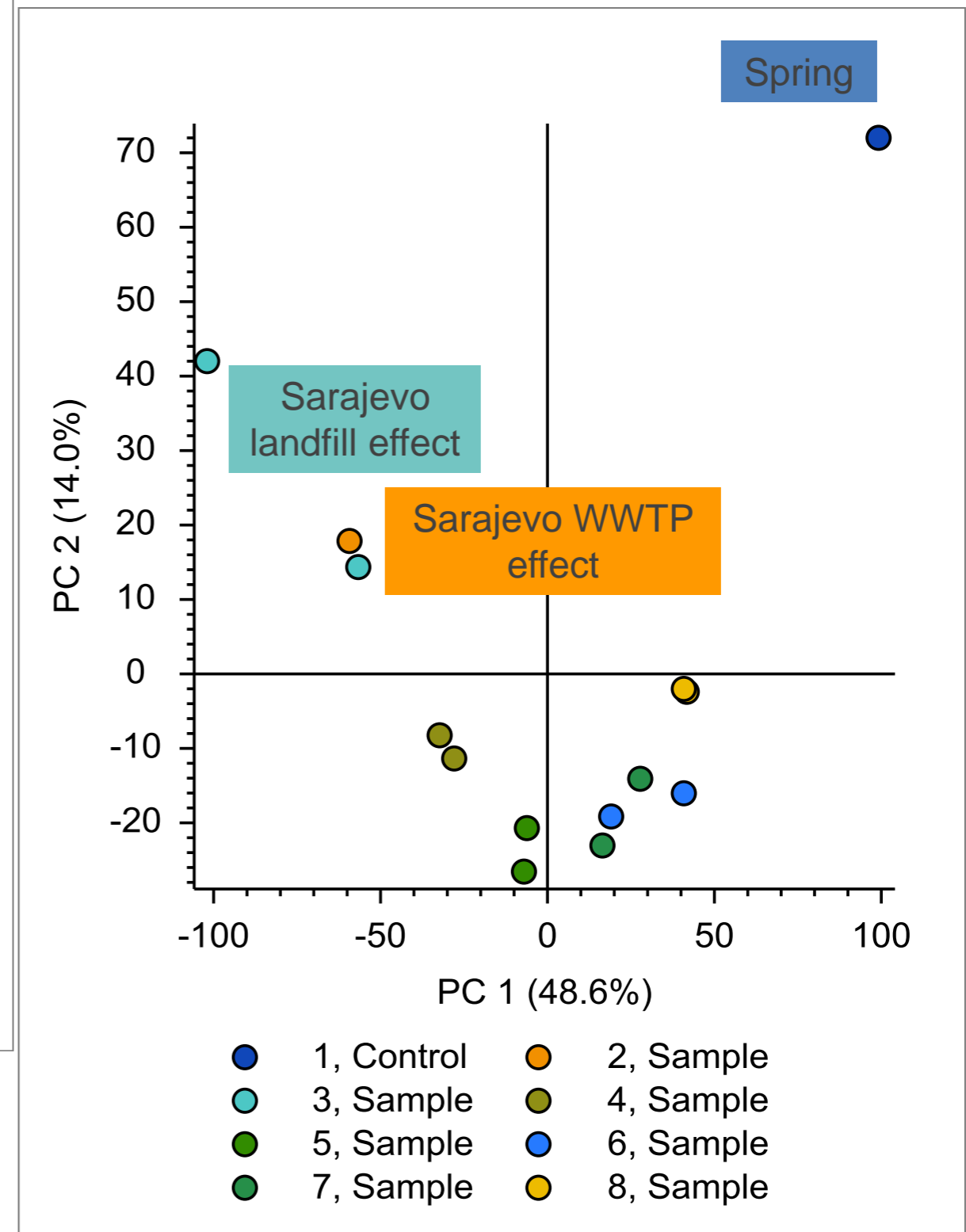


Screening neznámých polutantů



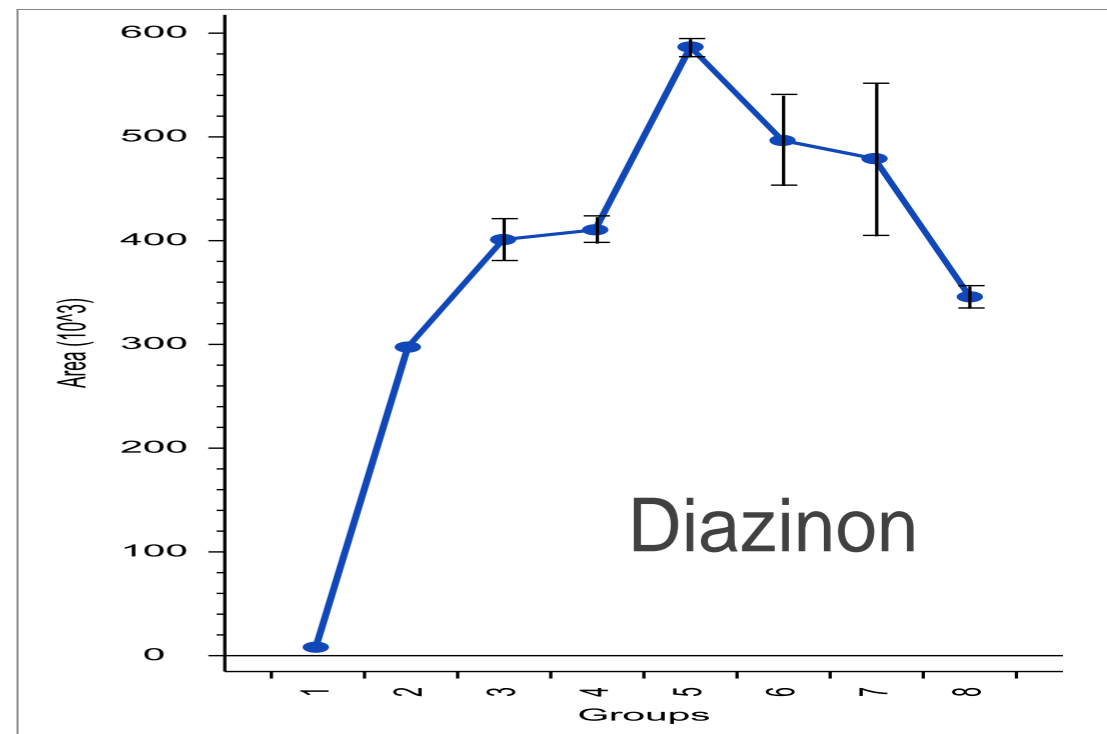
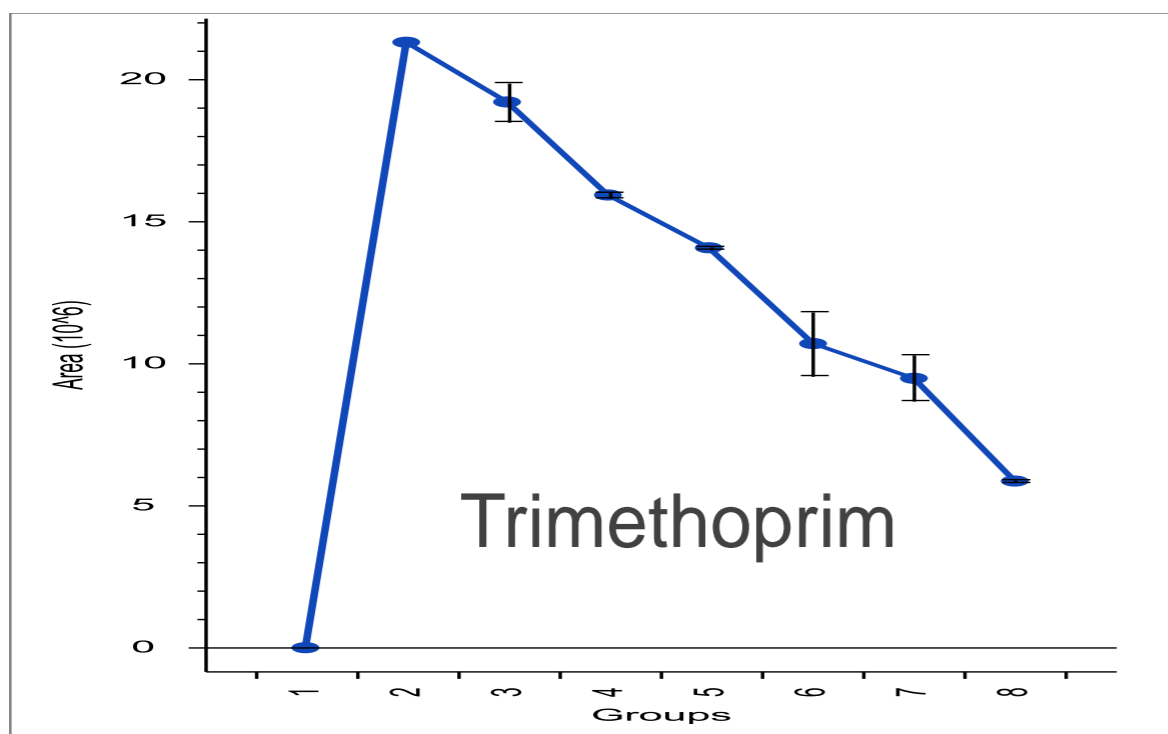
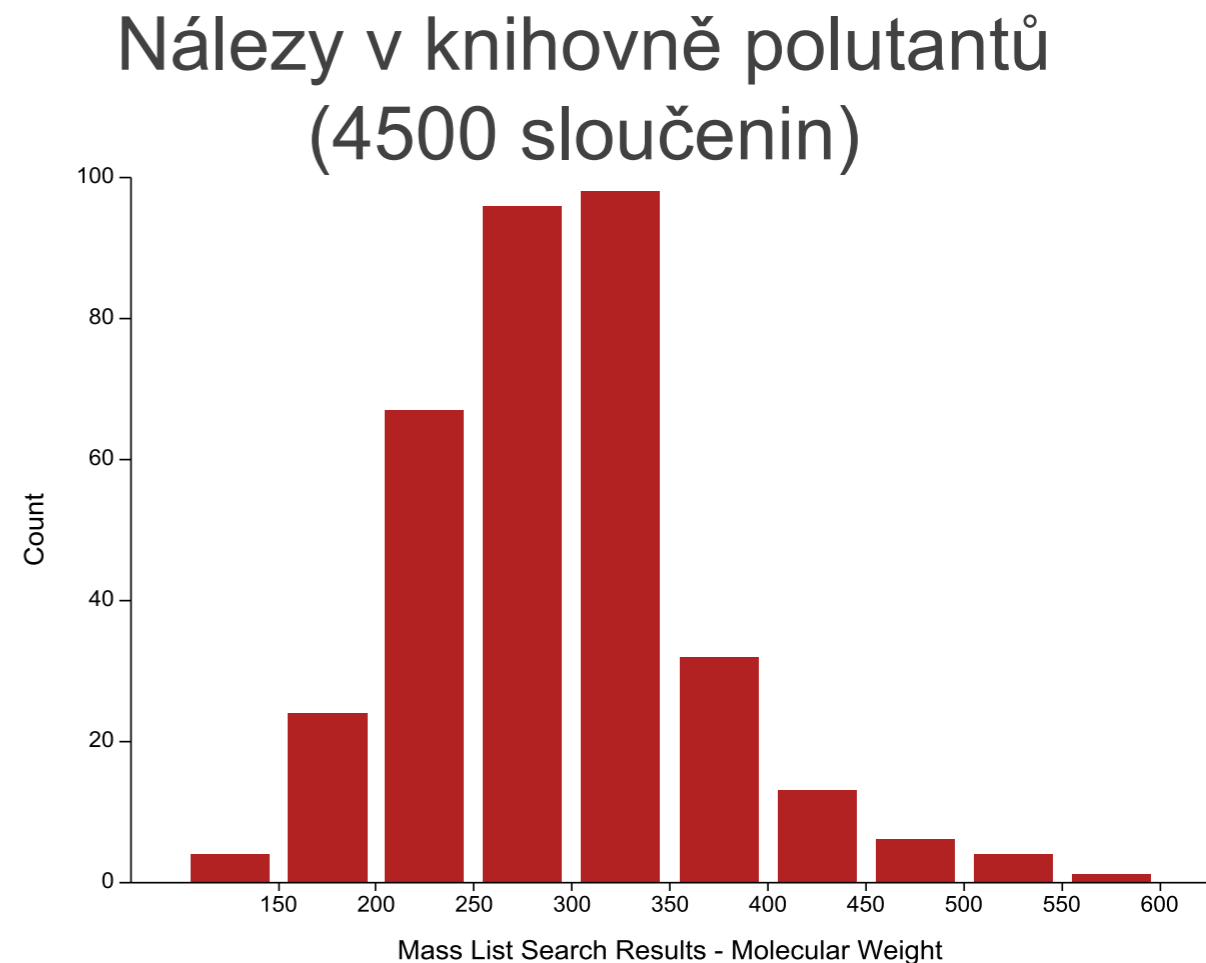
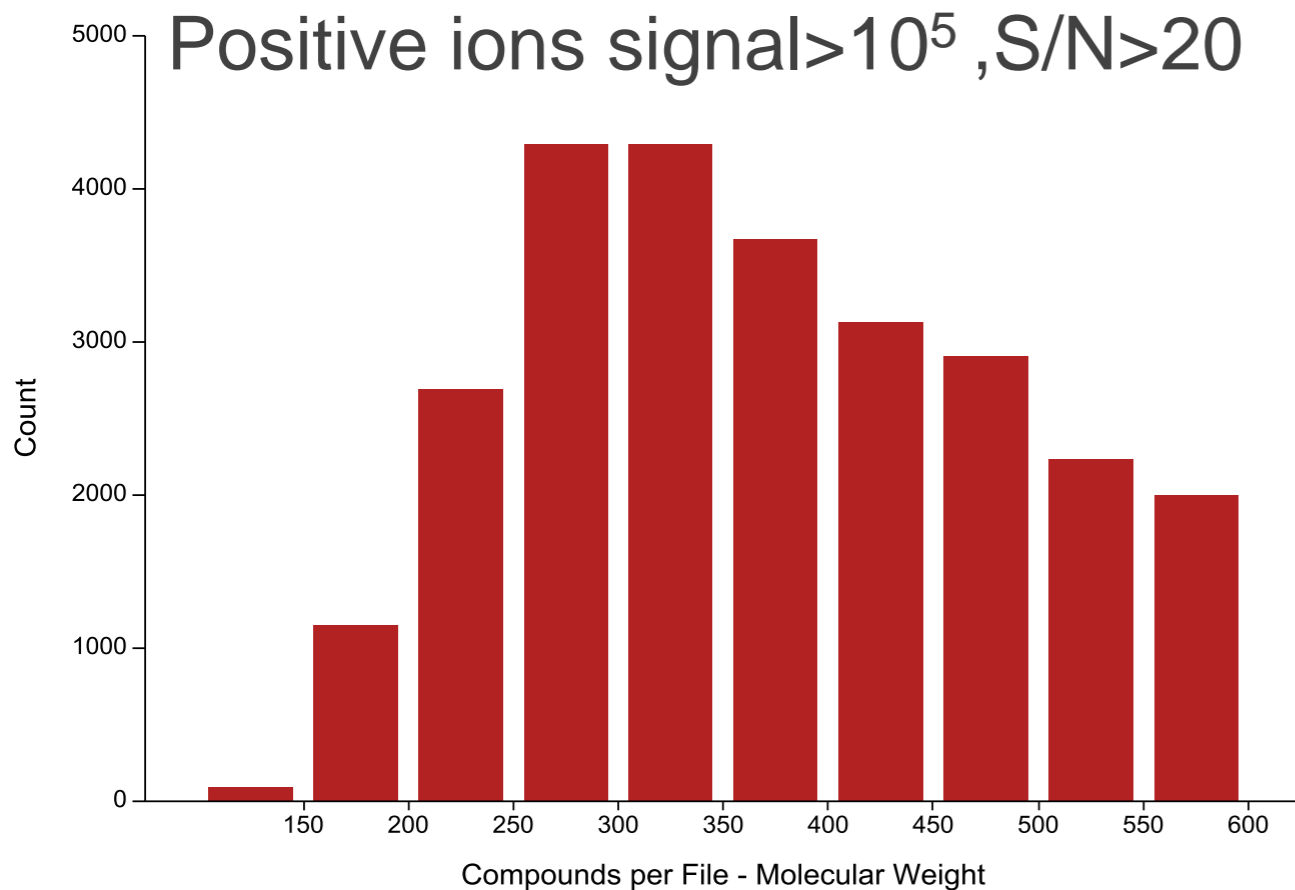
Positive ions signal

Negative ions signal





Screening neznámých polutantů



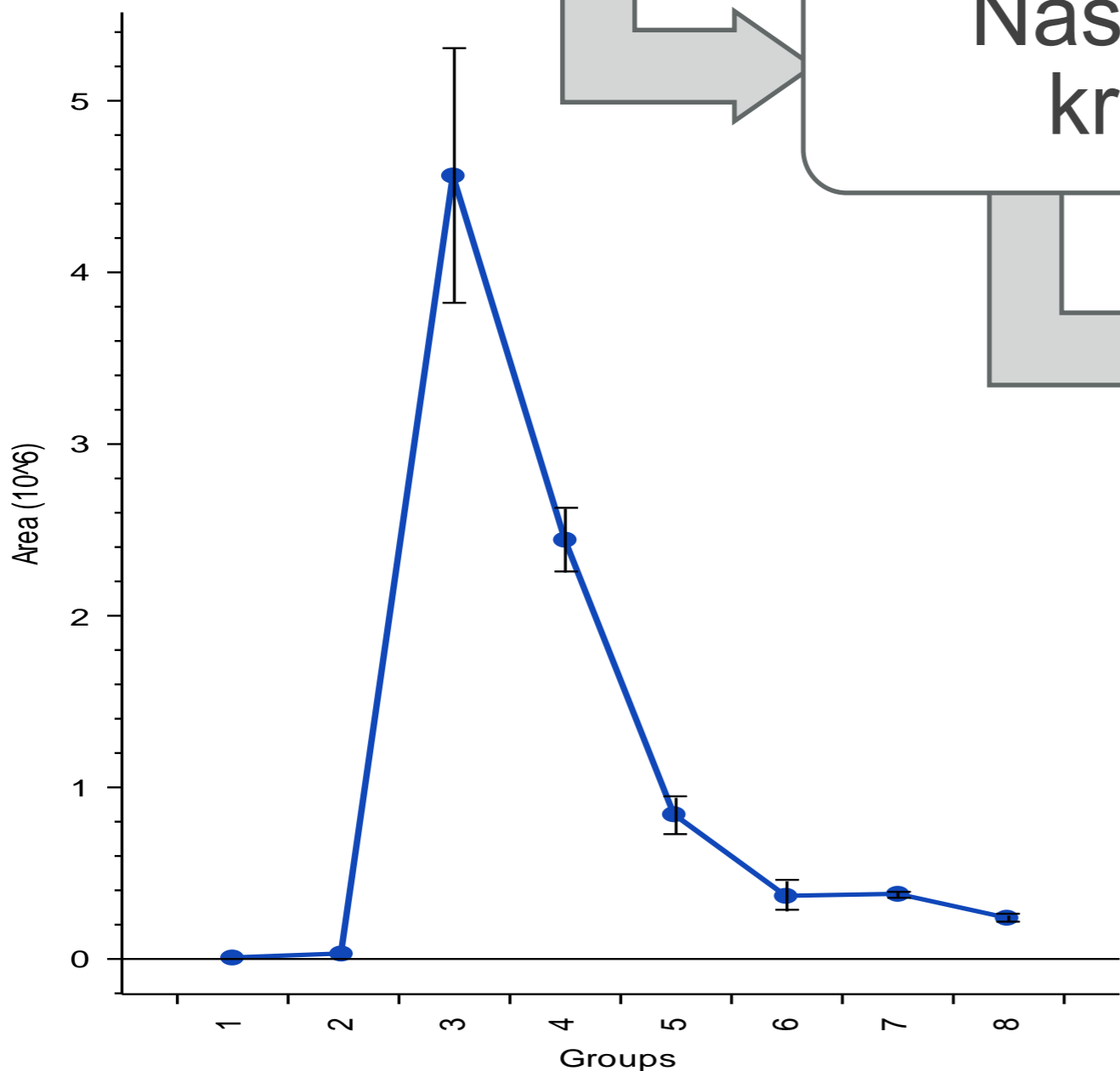


Screening neznámých polutantů

Filtrace výsledného
souboru výsledků

Nastavení
kritérií

Nastavení priorit





Screening neznámých polutantů

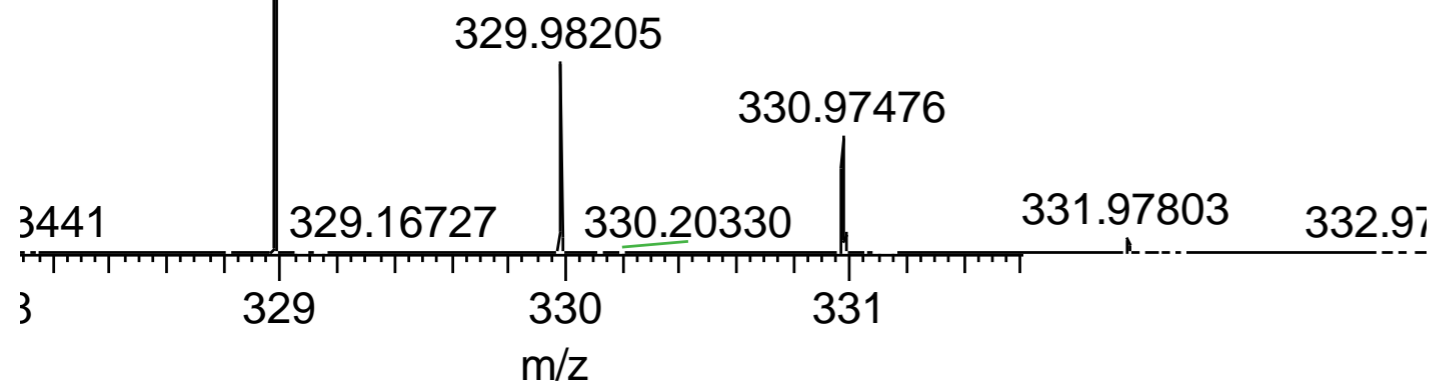
7.75 NL: 2.75E7

328.979

Formula	Molecular Weight	DeltaMass [Da]	DeltaMass [ppm]	SFit [%]	# MI	RDBE	Checked	Is known to ChemSpider
C12 H10 O7 S2	329.98679	-0.00025	-0.75	65.6601	5	8	TRUE	FALSE
C13 H13 F O P2 S2	329.98671	-0.00016	-0.48	56.96969	5	8	TRUE	FALSE
C16 H12 P2 S2	329.98556	0.00098	2.98	54.6768	5	12	TRUE	FALSE
C15 H8 F N2 P S2	329.98505	0.00149	4.53	45.13492	5	13	TRUE	FALSE
C6 H6 Br2 O2 P2	329.82098	-0.00131	-3.96	38.59896	5	4	TRUE	FALSE
C12 H9 F O6 P2	329.98584	0.00071	2.15	73.39192	4	9	TRUE	FALSE
C12 H9 F2 N2 O P S2	329.9862	0.00035	1.06	62.47604	4	9	TRUE	FALSE
C10 H12 F2 O4 S3	329.98658	-0.00003	-0.09	53.35583	4	4	TRUE	FALSE
C8 H6 F4 N4 O2 S2	329.98683	-0.00028	-0.85	48.75294	4	6	TRUE	FALSE
C7 H7 N8 O2 P S2	329.9871	-0.00055	-1.67	39.26764	4	9	TRUE	FALSE
C9 H10 F3 N2 O2 P S2	329.98734	-0.00079	-2.4	37.57572	4	5	TRUE	FALSE

Checked	CSID	Formula	Molecular Weight	Name	DeltaMass [ppm]	# References
TRUE	70303	C6 H4 Br2 O4 S	329.8197	2,6-dibromophenol-4-sulfonic acid	> 5	17
TRUE	2289911	C6 H4 Br2 O4 S	329.8197	3,5-Dibromo-2-hydroxybenzenesulfonic acid	> 5	4
TRUE	117728	C11 H11 Br N2 O5	329.9851	5-(Bromoethynyl)-2'-deoxyuridine	-4.27	7

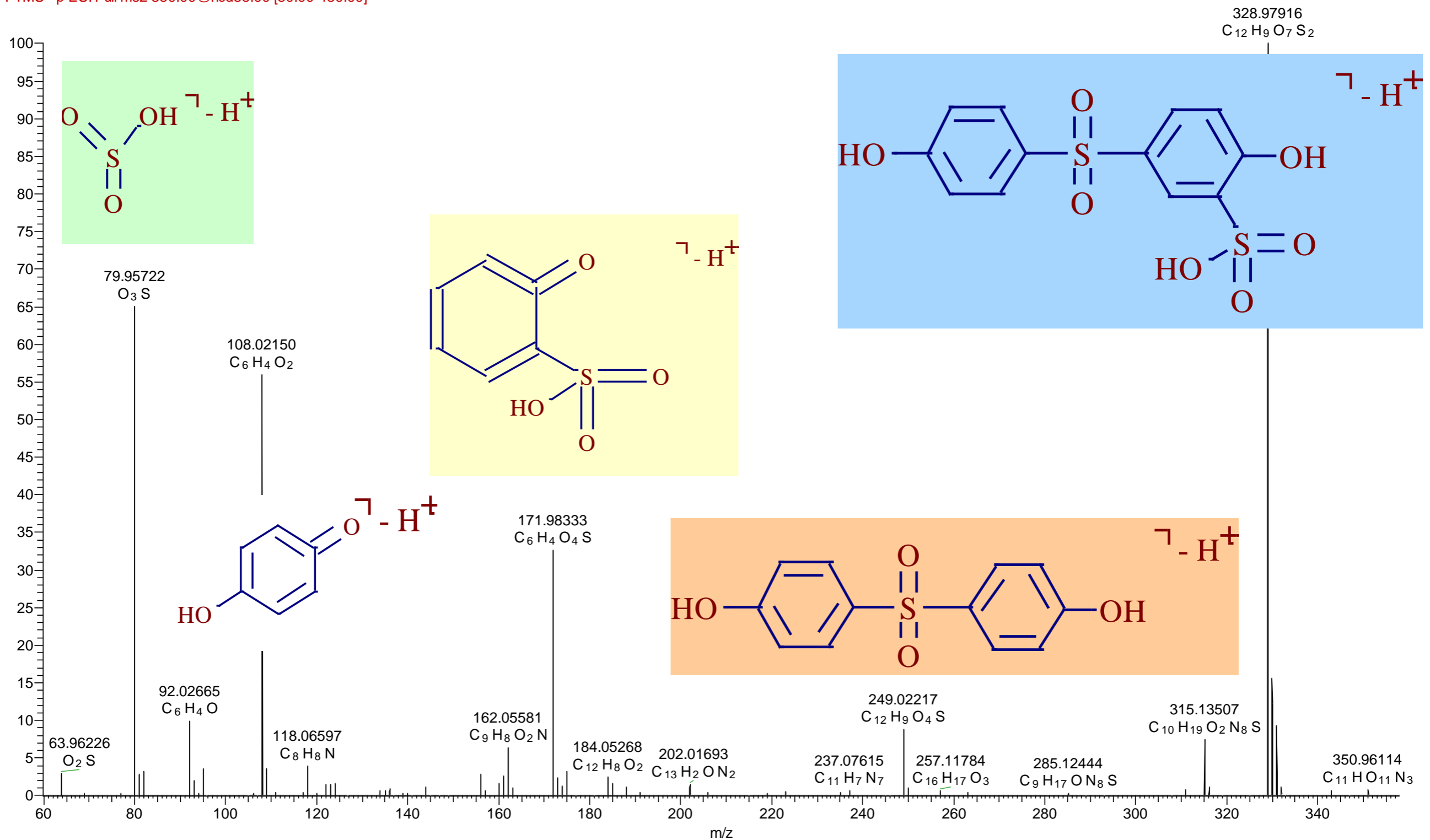
C12 H10 O7 S2





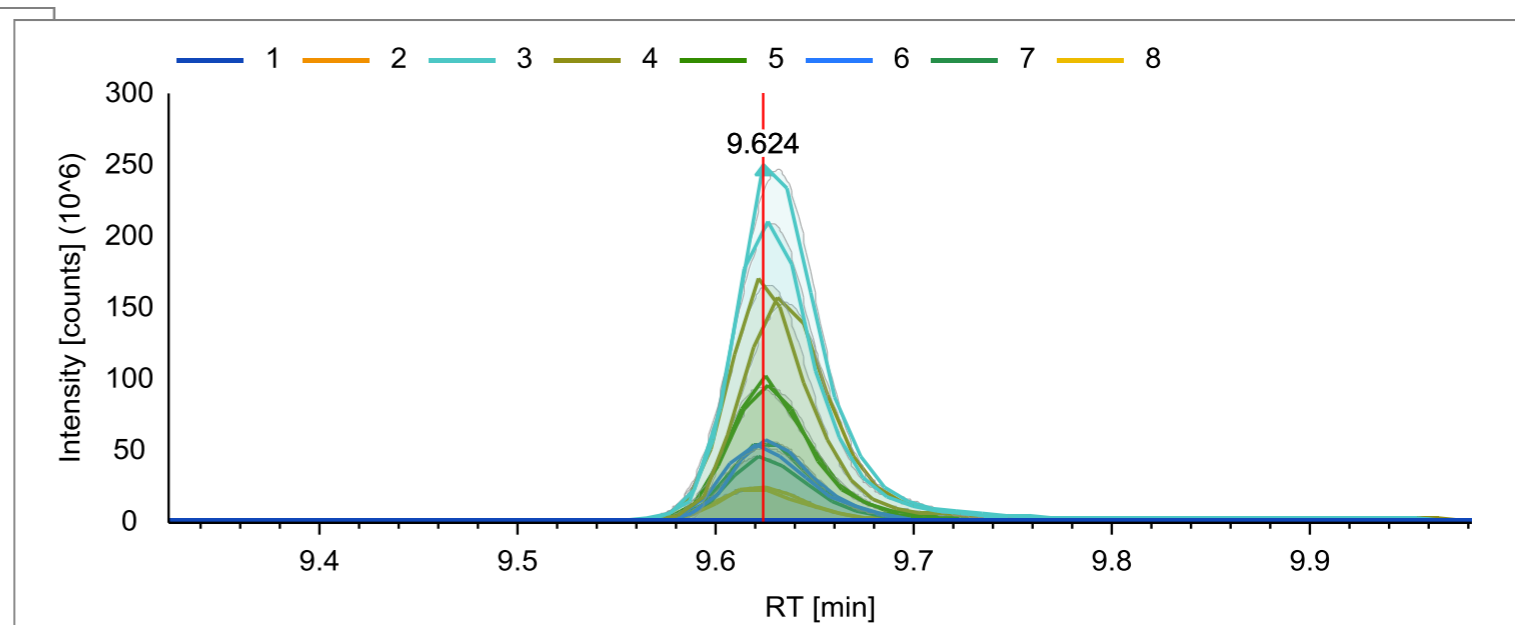
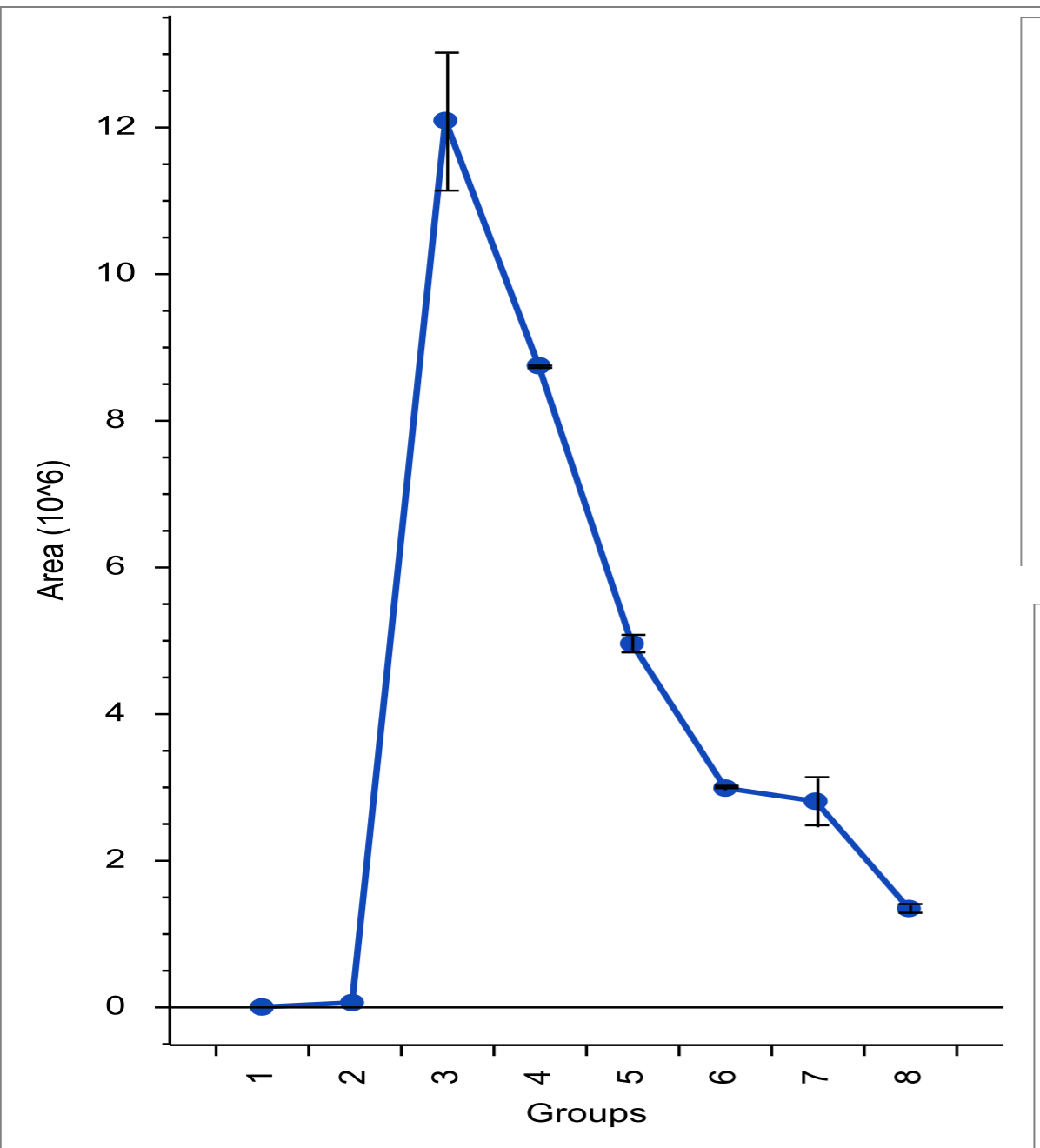
Screening neznámých polutantů

Screen_03_032 #2356 RT: 6.58 AV: 1 SB: 26 6.37-6.47 , 6.80-7.02 NL: 2.66E6
F: FTMS - p ESI Full ms2 350.00@hcd55.00 [50.00-430.00]

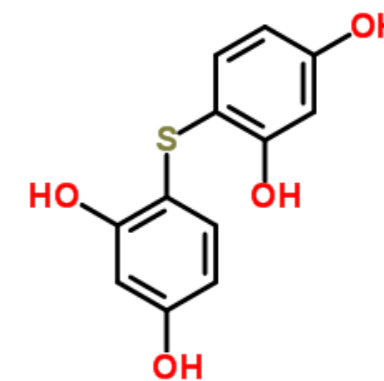
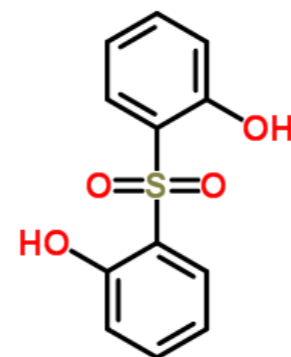
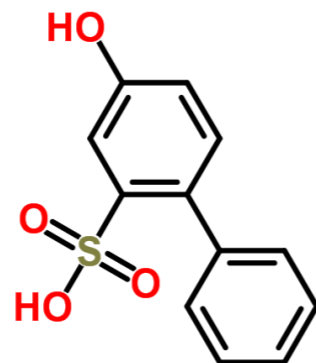
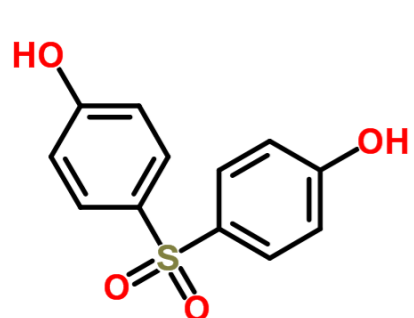
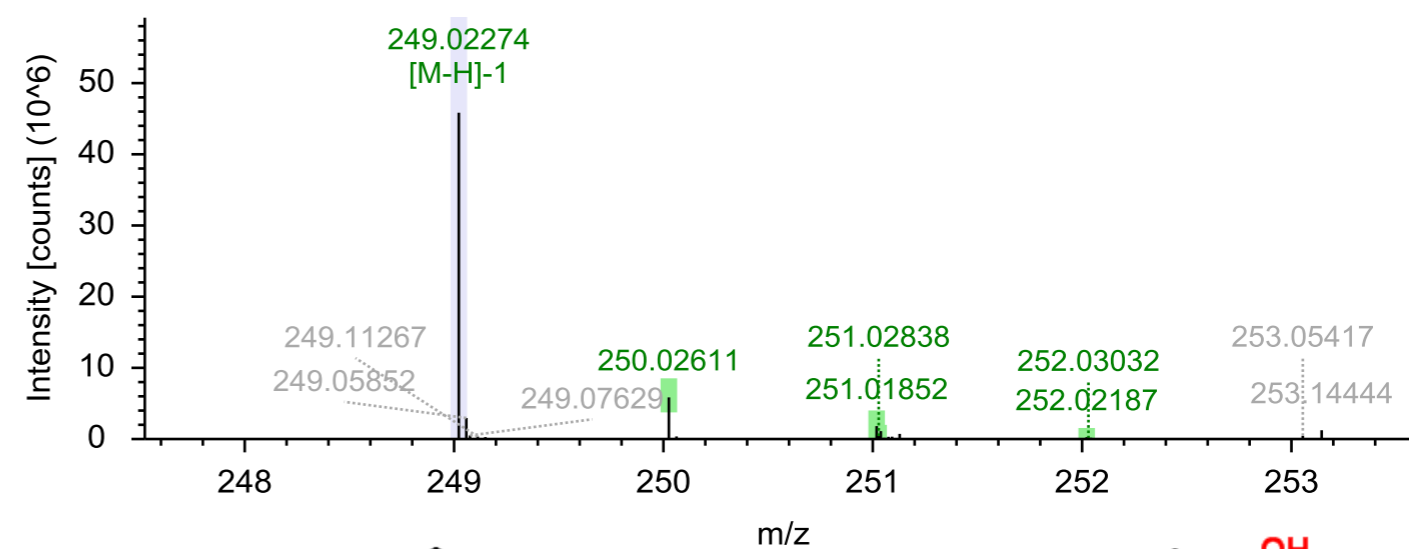




Example of DIA identification troubles in screening



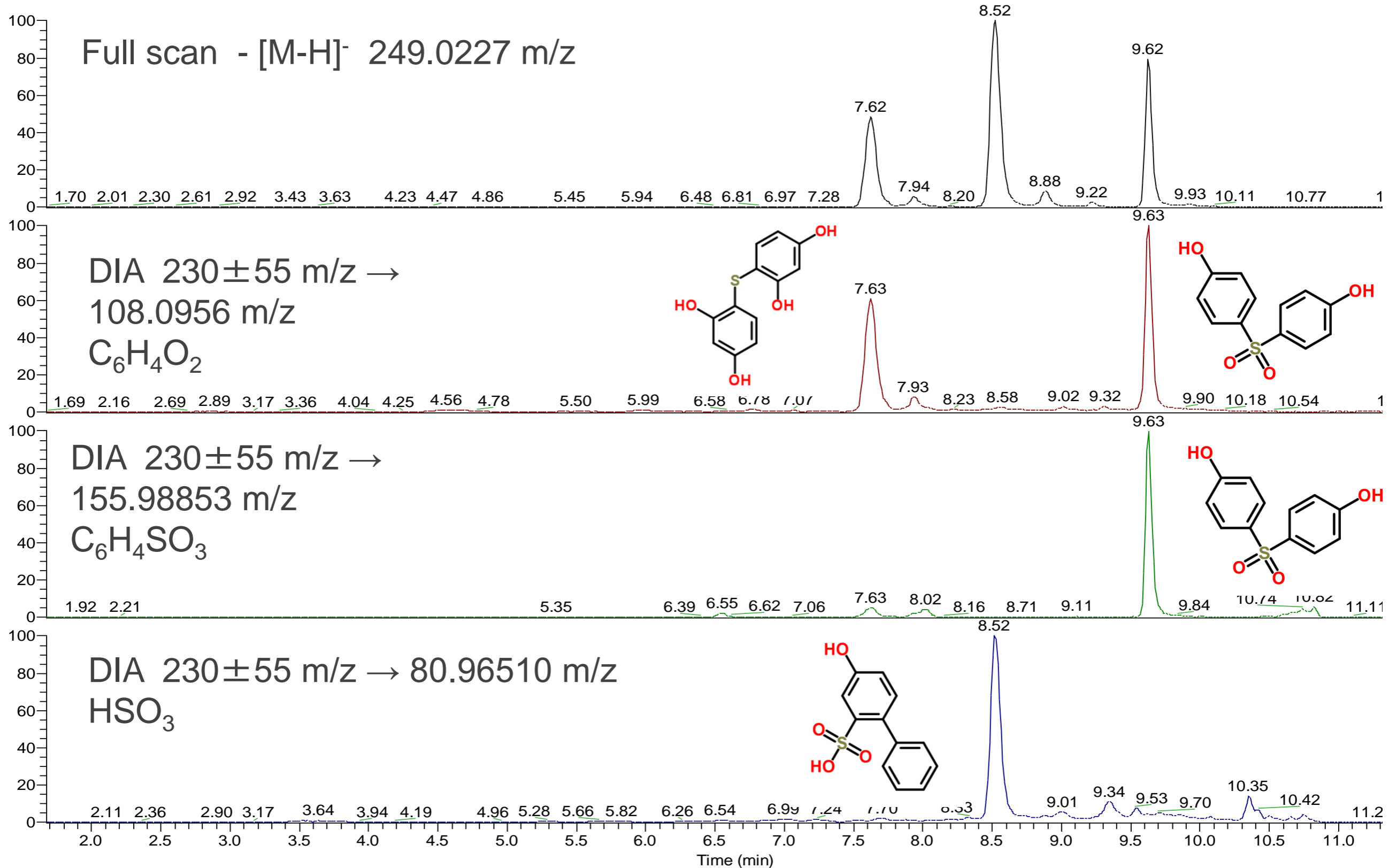
Screen_03_041, #3841, RT=9.632 min, FTMS (-)
C₁₂H₁₀O₄S as [M-H]⁻1





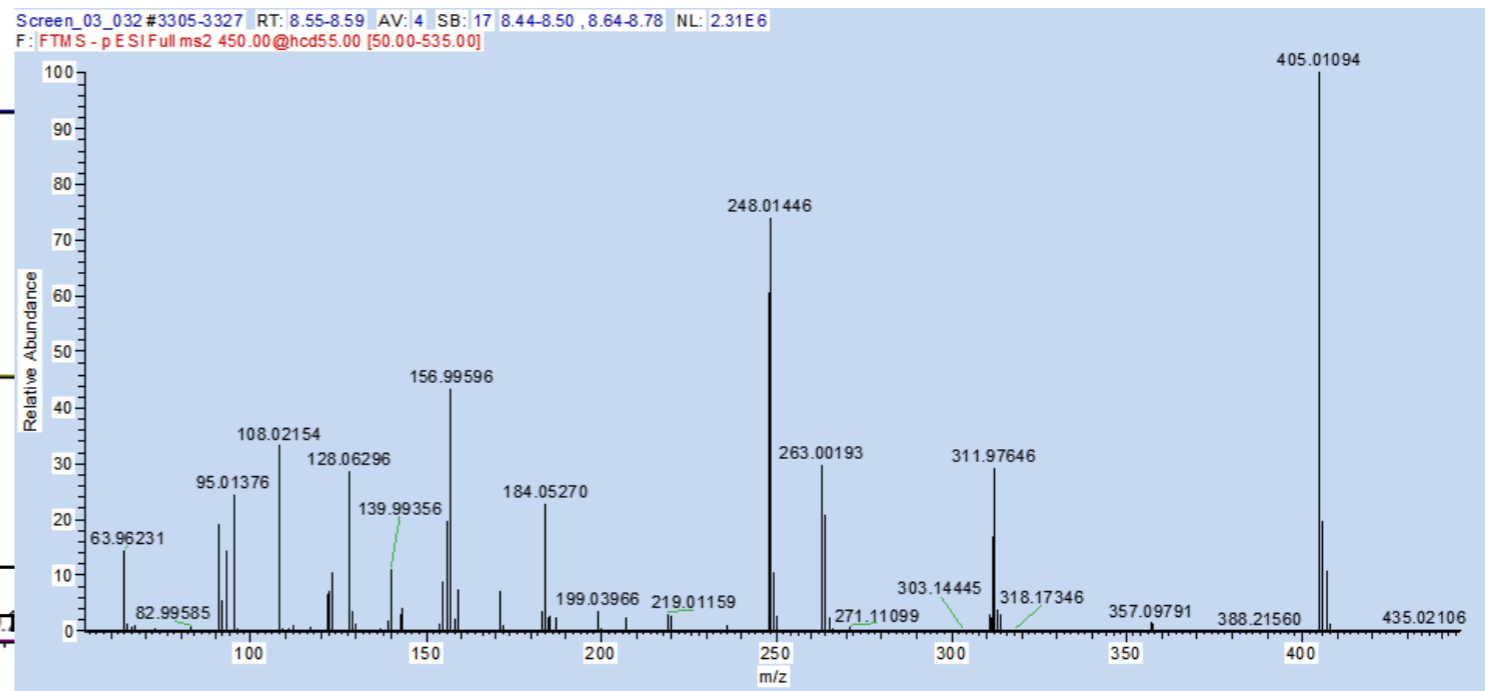
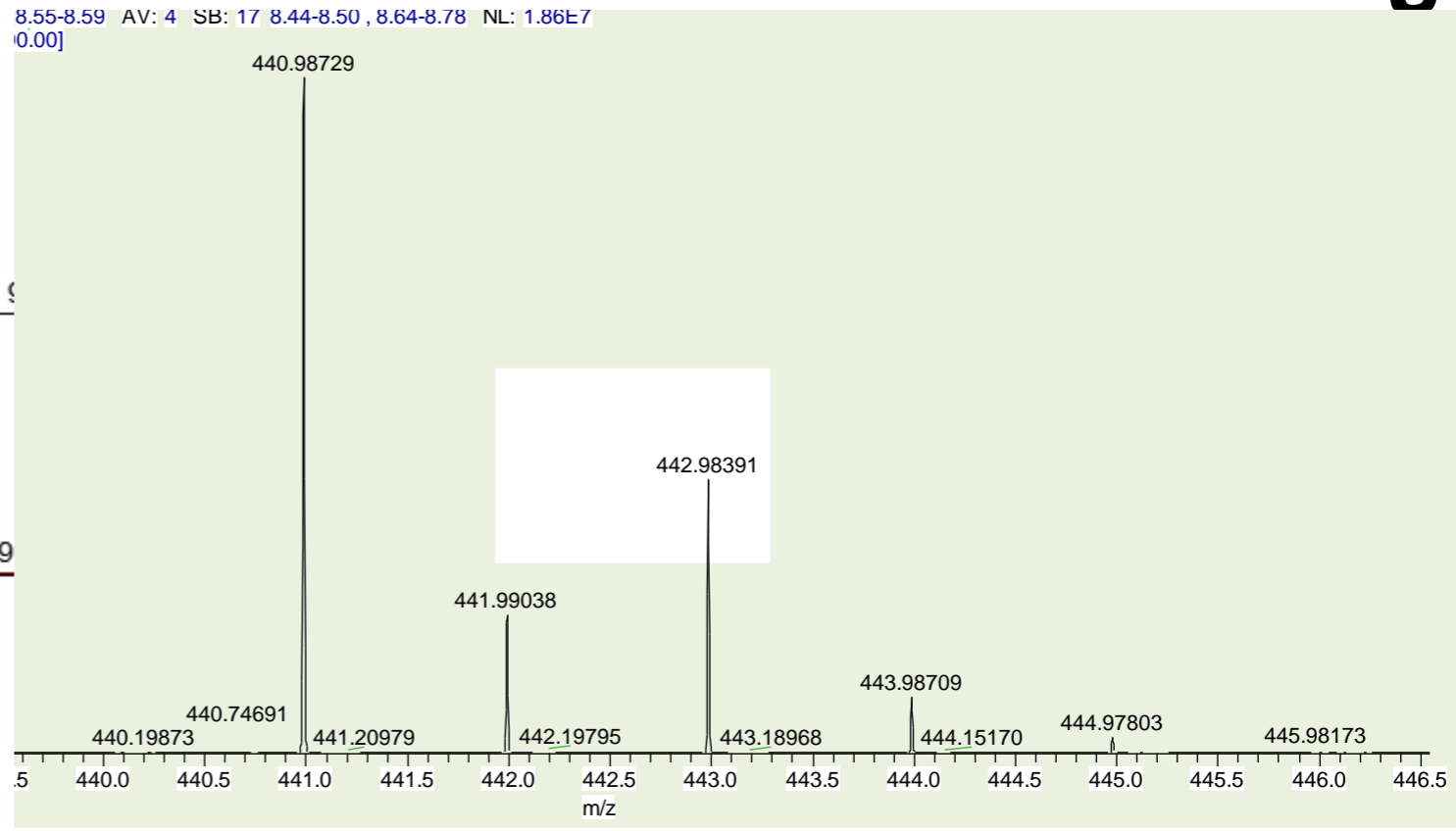
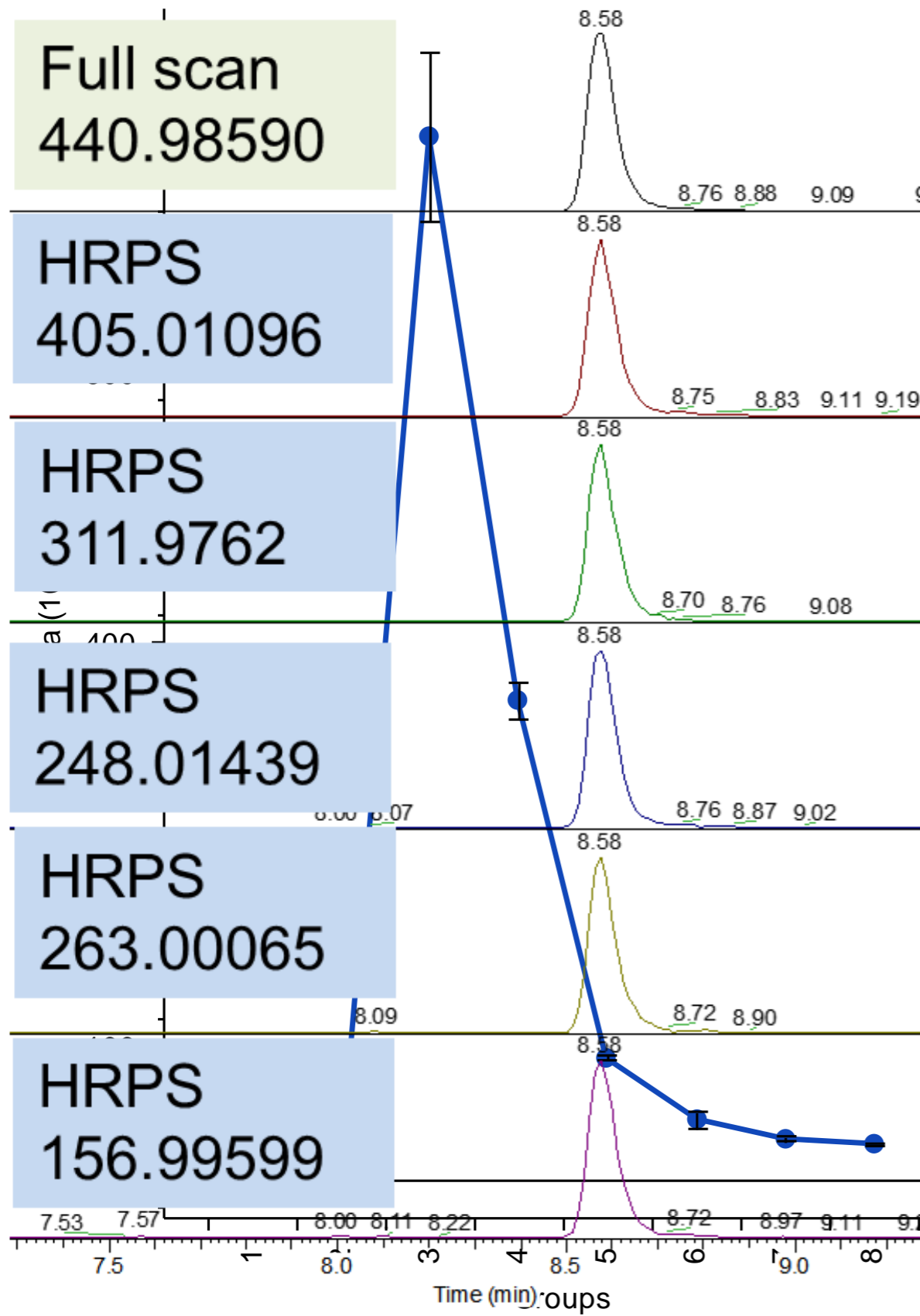
Example of DIA tentative identification in screening

RT: 1.67 - 11.62 SM: 5G



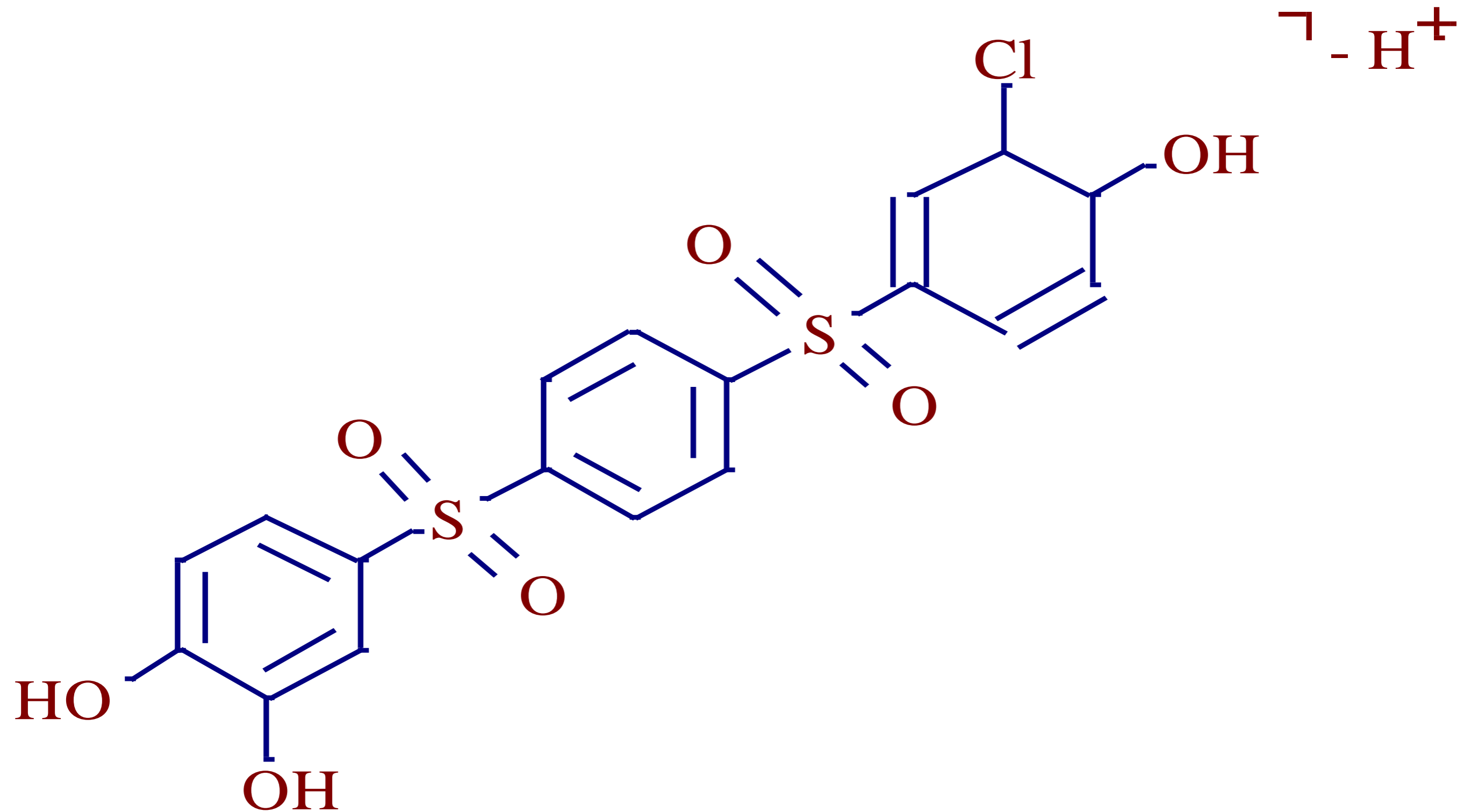


Example of DIA tentative identification in screening





Example of DIA tentative identification in screening





- ❖ Procesy managementu chemických látek v EU jsou nastaveny, ale....
 - ❖ Příliš mnoho cílových sloučenin
 - ❖ Nákladné testovací procedury
 - ❖ Omezená kapacita pracovišť
 - ❖ Silný protitlak ze strany průmyslu, farmaceutických firem atd.
- ❖ Evidovány jsou pouze známé sloučeniny (vyráběné známé metabolity)
- ❖ Existuje mnohem větší množství nepopsaných metabolitů a degradačních produktů
- ❖ Existence zákonů a legislativy nezaručuje jejich automatické dodržování - vymahatelnost práva je silně odlišná i mezi zeměmi EU