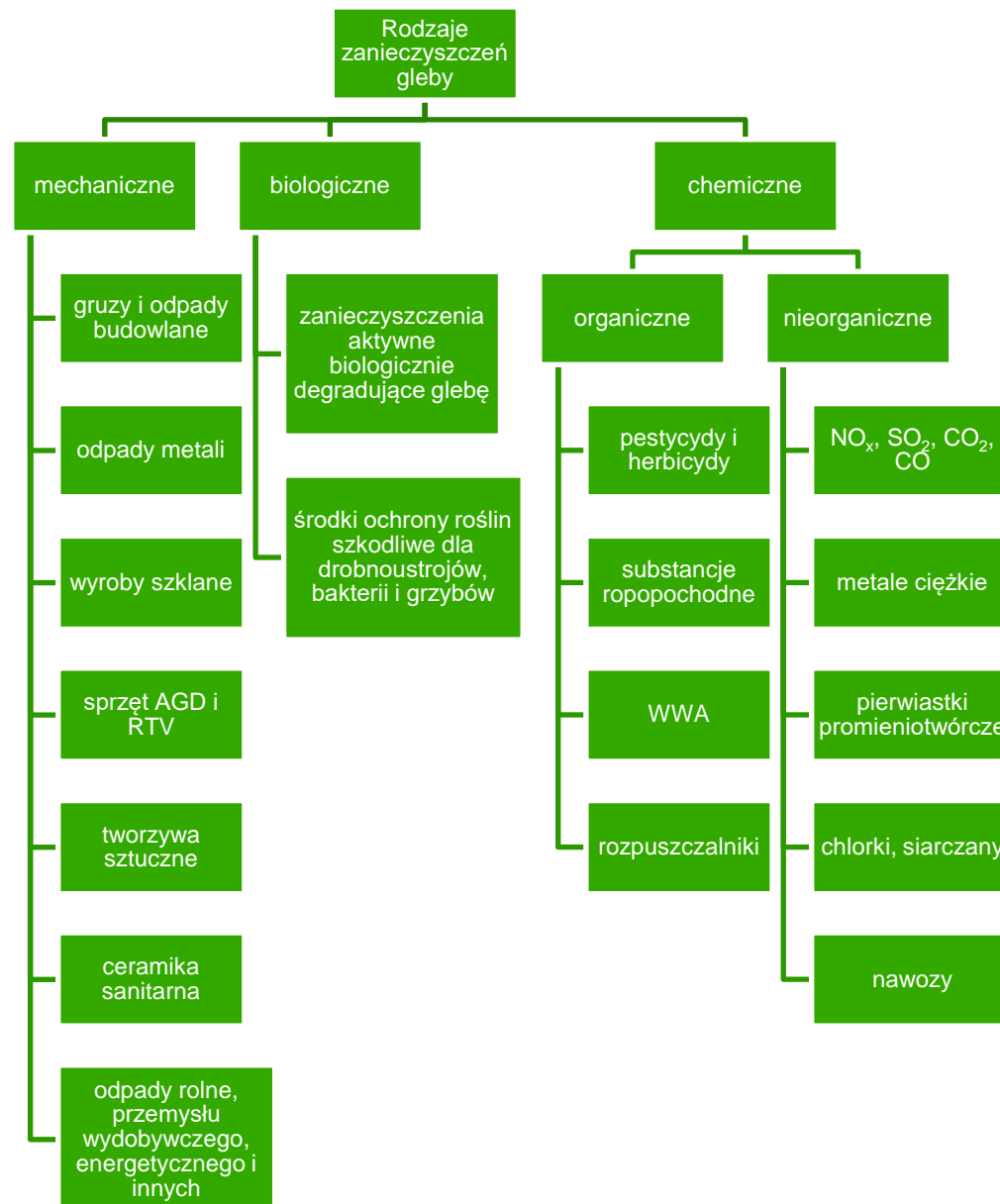


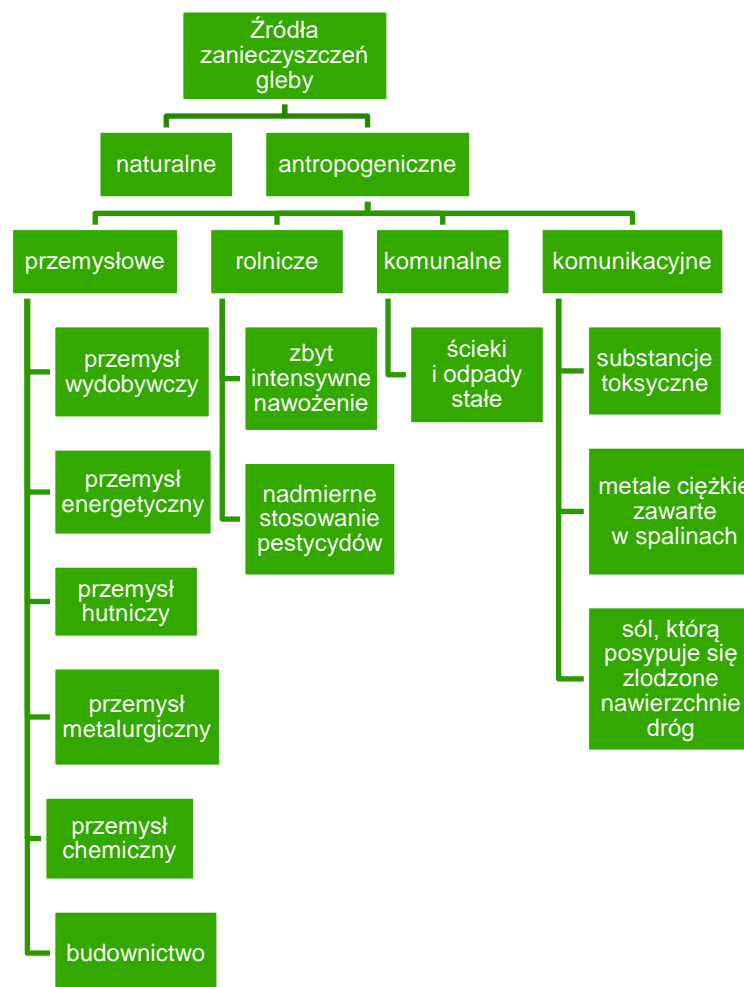
**Ochrona
środowiska
w technologii
chemicznej
(OŚTCh)**



Rodzaje zanieczyszczeń gleby



Źródła zanieczyszczeń gleby



Źródła i rodzaje zanieczyszczeń gleby

- rolnictwo i uprawa gruntów:
 - nawozy sztuczne zawierające śladowe ilości: np. As, Cd, Mn, U, V, i Zn
 - nawozy naturalne zawierające śladowe ilości, np. Zn, As i Cu – także w nawozach trzody chlewnej i drobiu
 - pestycydy zawierające śladowe ilości: As, Cu, Mn, Pb, Zn i trwałe substancje organiczne
 - korozja metali, np. blach i drutów ocynkowanych (ogrodzenia, rynny)
 - wycieki paliwa – związki z grupy węglowodorów aromatycznych i alifatycznych
 - cmentarzyska padłych zwierząt: mikroorganizmy patogenne



Źródła i rodzaje zanieczyszczeń gleby

- elektrownie:
 - popioły, opad pyłów – Si, SO_x, NO_x, metale ciężkie,
 - pył węglowy
- wydobywanie i przetwórstwo rud metali:
 - hałdy skały płonnej i odpadów – erozja wietrzna, zwietrzałe cząstki rudy
 - odpady zawieszane w rzekach – osadzone na glebie w wyniku powodzi, wydobyty muł rzeczny
 - przetwórstwo rud – cyjanki, metale
 - procesy wytopu – aerozole z pieców
- niszczenie/deponowanie odpadów:
 - muł ze ścieków: dioksyny, chlorofenole, NH₄⁺, związki z grupy WWA i PCB, metale (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn, itd.)
 - hałdy złomu – Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, V, W, związki z grupy WWA i PCB
 - ogniska, popiół węglowy – Cu, Pb, związki z grupy WWA
 - odpad ze spalania odpadów – Cd, związki z grupy PCB i WWA
 - ruchome hałdy odpadów przemysłowych; wycieki z zakopanych odpadów - Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Cd, związki z grupy PCB
 - mikroorganizmy



Źródła i rodzaje zanieczyszczeń gleby

- transport/ruch pojazdów mechanicznych:
 - cząstki (Pb, Br, Cl, związki z grupy WWA), osadzanie się kwasów, substancje odladzające
 - szeroka gama związków rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych na stacjach przeładunkowych i rozrządowych
 - osadzanie się produktów spalania paliwa, związki z grupy WWA, SO_x, NO_x
 - cząstki gumy z opon (zawierające Zn i Cd)
- źródła przypadkowe/nieprzewidywalne:
 - drewno impregnowane (np. związki z grupy PCB, krezot, As, Cr, Cu itd.)
 - zużyte ogniwa (Hg, Ni, Cd, Zn)
 - rybołówstwo i strzelectwo (Pb, Sb)
 - dachy i ogrodzenia ocynkowane
 - sprzęt wojskowy (np. paliwa, materiały wybuchowe, amunicja, elementy elektryczne, bojowe środki toksyczne, produkty spalania – związki z grupy WWA)

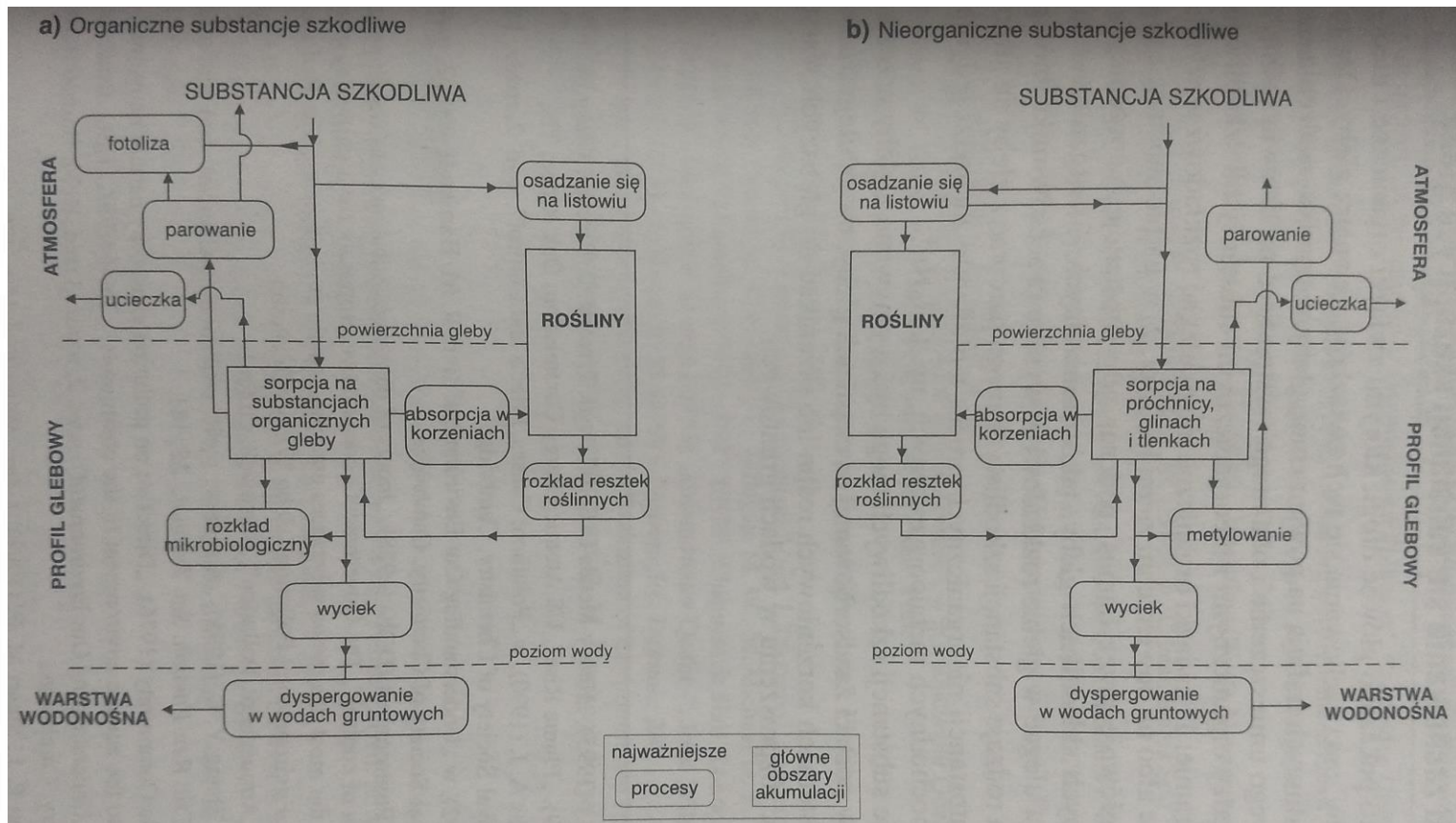


Chemiczne zanieczyszczenia gleby

Źródło zanieczyszczenia	Rodzaje zanieczyszczeń
przemysł	pyły i dymy (zawierające m.in. metale ciężkie – ołów, rtęć, kadm, trujące związki chemiczne), hałdy
	gazy – tlenki węgla i tlenki azotu
	ścieki i odpady poprodukcyjne
rolnictwo	pestycydy
	nawozy i ich zanieczyszczenia
transport	spaliny samochodowe – tlenki azotu, tlenki węgla
	węglowodory
	sól
gospodarstwa domowe	opakowania
	ścieki (w tym detergenty)



Losy organicznych i nieorganicznych substancji szkodliwych w glebie



Zanieczyszczenia gleby - **pestycydy**

Pestycydy - wszystkie substancje chemiczne lub mieszaniny substancji, które są przeznaczone do:

- zapobiegania rozwojowi lub zwalczania wszelkiego rodzaju organizmów roślinnych i zwierzęcych;
- zwalczania chorób roślin
- regulowania wzrostu roślin ich odlistnienia i wysuszenia



Zanieczyszczenia gleby - **pestycydy**

Grupy pestycydów:

- zoocydy - środki do zwalczania szkodników zwierzęcych:
 - insektycydy - środki owadobójcze
 - rodentycydy - środki gryzobójcze
 - moluskocydy - środki mięczakobójcze
 - nematocydy - środki nicieniobójcze
 - larwicydy - środki larwobójcze
 - aficydy - środki mszycobójcze
 - akarycydy - środki roztoczobójcze
 - owicydy - środki do niszczenia jaj owadów i roztoczy



Zanieczyszczenie gleby - pestycydy

- fungicydy i fungistatyki – środki grzybobójcze i grzybostatyczne wraz z bakterio- i wirowirycydami
- herbicydy – środki chwastobójcze
- regulatory wzrostu – środki stymulujące lub hamujące procesy życiowe roślin:
 - defolianty – środki do odlistniania roślin
 - desykanty – środki do wysuszania roślin
 - defloranty – środki do usuwania nadmiernej ilości kwiatów
- atraktanty – środki zwabiające
- repelenty – środki odstraszające



Zanieczyszczenie gleby - pestycydy

Pestycydy nieorganiczne:

- insektycydy arsenowe (zieleń paryska, arsenian ołowiany)
- insektycydy fluorkowe (kriolit, fluorokrzemian sodowy, fluorek sodowy)
- herbicydy nieorganiczne (boraks, chloran sodowy, amidosulfonian amonowy)
- fungicydy nieorganiczne (zasadowy chlorek miedziowy, siarka, ciecz bordoska)



Zanieczyszczenie gleby - pestycydy

Pestycydy organiczne:

- pestycydy chloroorganiczne (DDT, HCH, dieldryna, endryna, chlordan, aldryna, endosulfan, izobenzen, heptachlor, toksafen, mireks, metoksychlor)
- pestycydy fosforoorganiczne (monokrotofos, dimetoat, etion, fention, paration, malation, trition, fosdrin, dianyzon, fonofos i inne)
- pestycydy karbaminianowe (aminokarb, propoksur, karbaryl, sewin, dioksakarb, aldikarb)
- pochodne kwasu fenoksyoctowego (silweks, 1,4-D, 2,4-DB, 2,4,5-T, MCPA)
- pestycydy triazynowe (symazyna, propazyna, artrazyna)
- pestycydy mocznikowe (monofuron, fenaron, linuron)

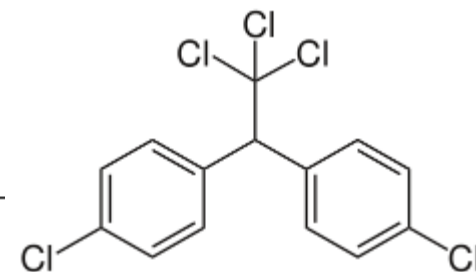




Właściwości pestycydu o nazwie DDT (dichlorodifenylotrchloroetan)

Krótką historia

1874	Synteza (O. Zeidler)
25.09.1939	Odkrycie właściwości owadobójczych (P.Müller) w laboratorium firmy J.R.Geigy (Szwajcaria). Został natychmiast wykorzystany w Szwajcarii do zwalczania stonki ziemniaczanej i innych owadów przynoszących straty w rolnictwie.
II wojna światowa	Wykorzystanie na masową skalę do ochrony żołnierzy i zwalczania: -komarów przenoszących malarię -wszy ludzkich przenoszących tyfus plamisty
1948	Nagroda Nobla dla prof. Müllera.
1962	Publikacja książki Rachel Carson SILENT SPRING (CICHA WIOSNA), USA Tytuł książki nawiązuje do informacji o śmierci wielu ptaków w związku z zanieczyszczeniem diety (insekty i dżdżownice) przez pestycydy i ostrzeżeniem, że jeśli poziom zanieczyszczeń środowiska przez pestycydy będzie rósł to nie usłyszymy już wiosennego śpiewu ptaków.
1969	Początek „ataku” na DDT. Skierowanie wniosku do Departamentu Rolnictwa USA (przez organizacje ekologiczne) w sprawie wprowadzenia zakazu stosowania DDT.
1972	Wydanie decyzji przez Dyrektora U.S.EPA (jednoosobowo) o zakresie stosowania DDT na terenie Stanów Zjednoczonych. Decyzja została wydana pomimo braku merytorycznych podstaw.



- DDT szeroko wykorzystywano w zwalczaniu takich chorób epidemicznych przenoszonych przez owady jako malaria, śpiączka, żółta febra
- po wielu latach stosowania DDT poznano obok tej korzystnej, drugą istotną cechę tego związku, a mianowicie jego praktycznie całkowitą odporność na rozkład biochemiczny
- DDT jest niebezpieczny dla roślin, zwierząt i ludzi i podlega kumulacji w organizmach żywych
- Do innych pestycydów najbardziej rozpowszechnionych zalicza się aldrynę, dieldrynę, endrynę, HCH, chlordan oraz heptachlor

Zanieczyszczenia gleby - metale ciężkie

- występowanie metali ciężkich w glebie na zdefiniowanym obszarze jest zjawiskiem naturalnym i wynika z zachodzenia procesów glebotwórczych m.in. poprzez wietrzenie skał
- najczęściej metale ciężkie występują w glebie w ilościach śladowych (nie przekraczających 1000 mg/kg)
- do najczęściej identyfikowanych i oznaczanych w glebie metali ciężkich należą: ołów, chrom, arsen, cynk, kadm, miedź, rtęć i nikiel
- metale ciężkie nie mogą ulegać procesom degradacji w wyniku aktywności mikroorganizmów czy przemian chemicznych i biochemicznych
- ponad 90% ogólnej zawartości kadmu, miedzi, cynku i ołowiu w glebach pochodzi ze źródeł antropogenicznych
- szczególnie dużą zawartość metali ciężkich w glebie stwierdzono w rejonach sąsiadujących z hutami, galwanizerniami i kopalniami
- metale ciężkie zanieczyszczające glebę kumulują się w tkankach roślin i wywołują w ich organizmach nieodwracalne zmiany; są także toksyczne dla konsumentów (mogą powodować wiele chorób, w tym nowotwory)



Zanieczyszczenia gleby - **metale ciężkie**

Drogi transportu metali ciężkich do gleby (źródła)

- geochemiczne
- rolnictwo:
 - zanieczyszczenia w nawozach mineralnych (Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn)
 - pestycydy (Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn) np. fungicydy, rtęciowe zaprawy do nasion, roztwory zawierające Pb i As
 - środki suszące (As)
 - środki konserwujące żywność (As, Cu, Cr)
 - odpady z intensywnej hodowli trzody chlewnej i drobiu (Cu, As, Zn)
- spalanie paliw kopalnych (Pb, Cd, Zn, As, Sb, Se, Ba, Mn i V, spalanie benzyny zawierającej dodatki ołowiane)
- dodatki do paliw i smarów (Se, Te, Pb, Mo, Li)
- katalizatory (Pt, Sm, Sb, Ru, Co, Rh, Re, Pd, Os, Ni, Mo, I)
- przemysł metalurgiczny - skażenie metali produkowanymi oraz ich domieszkami (As, Cu)
- produkcja i składowanie urządzeń elektronicznych (tzw. e-śmieci) i ich składników (Cu, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, Y, W, Cr, Se, Sm, Ir, In, Ge, Sn, Tb, Co, Mo, Hg, Sb, As, Gd)
- baterie i akumulatory (Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg, Pm)
- farby, lakiery oraz pigmenty (Pb, Cr, As, Sb, Se, Mo, Cd, Ba, Zn, Co, I, Ti)
- poligrafia (Se, Pb, Cd, Zn, Cr, Ba)
- stomatologia/stopy dentystyczne (Ag, Sn, Hg, Cu, Zn)
- przemysł medyczny (As, Bi, Sb, Se, Ba, Ta, Li, Pt)



Zanieczyszczenia gleby – substancje ropopochodne

Substancje ropopochodne – stanowią mieszaninę gazu naturalnego, kondensatu oraz ropy naftowej wraz z produktami jej rafinacji

Wśród związków organicznych mogących występować w ropie naftowej wyróżnia się następujące grupy związków chemicznych:

- alifatyczne (C_nH_{2n+2})
- naftalenowe (cykloalkany) zbudowane z pierścieni węglowych o pięciu lub sześciu atomach węgla
- aromatyczne, zawierające co najmniej jeden pierścień aromatyczny (C_6H_6)

Na szczególną uwagę ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne i oddziaływanie na środowisko zasługują węglowodory jedno- i wielopierścieniowe.

Węglowodory, których źródłem są m.in. ropa naftowa i produkty jej przeróbki, tj. benzyna, olej napędowy, gdy dostaną się w znacznych ilościach do gleby, mogą spowodować jej wyłączenie z aktywności biologicznej na 10–15 lat. Przesycenie gleb tymi produktami niszczy drobnoustroje glebowe i roślinne oraz powoduje niedobór tlenu.



Zanieczyszczenia gleby – sole nieorganiczne

Przenawożenie roślin może być przyczyną ich chorób fizjologicznych. Stosowanie nadmiernych ilości wysokoprocentowych nawozów mineralnych w wielu wypadkach może być bardziej szkodliwe niż niedobór składników pokarmowych w glebie. Nadmiar azotanów(V) w glebie powoduje zmniejszenie odporności roślin na choroby i działanie szkodników. Uprawiane na glebie zanieczyszczonej azotanami(V) rośliny mogą być ponadto szkodliwe dla konsumentów. W określonych warunkach gromadzone w tkankach roślin azotany(V) mogą ulegać przemianie na azotany(III), które mają właściwości kancerogenne (sprzyjają powstawaniu nowotworów).

Potrzebny do rozwoju roślin azot pobierany jest przez rośliny formie azotanowej(V) NO_3^- lub amonowej NH_4^+ . Może jednak występować w glebie także w formie toksycznych dla wielu roślin azotanów(III). Nie wszystkie warzywa w jednakowym stopniu kumulują azotany(V) i azotany(III). W stopniu wysokim kumulują te związki np.: rzodkiewka, buraki, pietruszka, w mniejszym stopniu – marchew, seler, ziemniaki, cebula.

Nadmierna koncentracja soli w roztworze glebowym utrudnia lub uniemożliwia pobieranie wody przez rośliny. Stopień zasolenia zależy od ilości wody w glebie. Negatywną reakcją roślin na nadmiar soli jest wędnięcie, a przy wyższych stężeniach – zamieranie (wyjątek stanowią słonorośla). Zasolenie wywołują: chlorki, siarczany(VI), węglany sodu i potasu.



Skutki zanieczyszczenia gleb

- zasolenie, niewłaściwy odczyn (alkalizacja lub zakwaszenie), którym towarzyszy wymywanie w głąb profilu składników pokarmowych, a zwłaszcza potasu
- pogorszenie się struktury gleby – przesuszenie lub zamulenie
- obniżenie urodzajności gleby w wyniku zmian jej właściwości fizycznych, chemicznych i mikrobiologicznych
- ujemny wpływ zanieczyszczeń gleby na rozwój roślin oraz organizmów na wyższych poziomach łańcucha troficznego (na zwierzęta i ludzi)

Degradacja gleb - niszczenie gleb powodujące pogorszenie ich wartości użytkowej i obniżenie możliwości produkcyjnych

Za degradację gleby odpowiedzialny jest przede wszystkim człowiek, ale też czynniki naturalne, np. erozja gleby, zmiany klimatyczne (susza), klęski żywiołowe (wybuchy wulkanów, trzęsienie ziemi).

Erozja gleby – przemieszczanie, sortowanie i osadzanie w innym rejonie cząstek gruntu powodowane wymywaniem powierzchniowej warstwy gleby przez wodę opadową lub wody rzek (erozja wodna) bądź wywiewanie – erozja wietrzna.

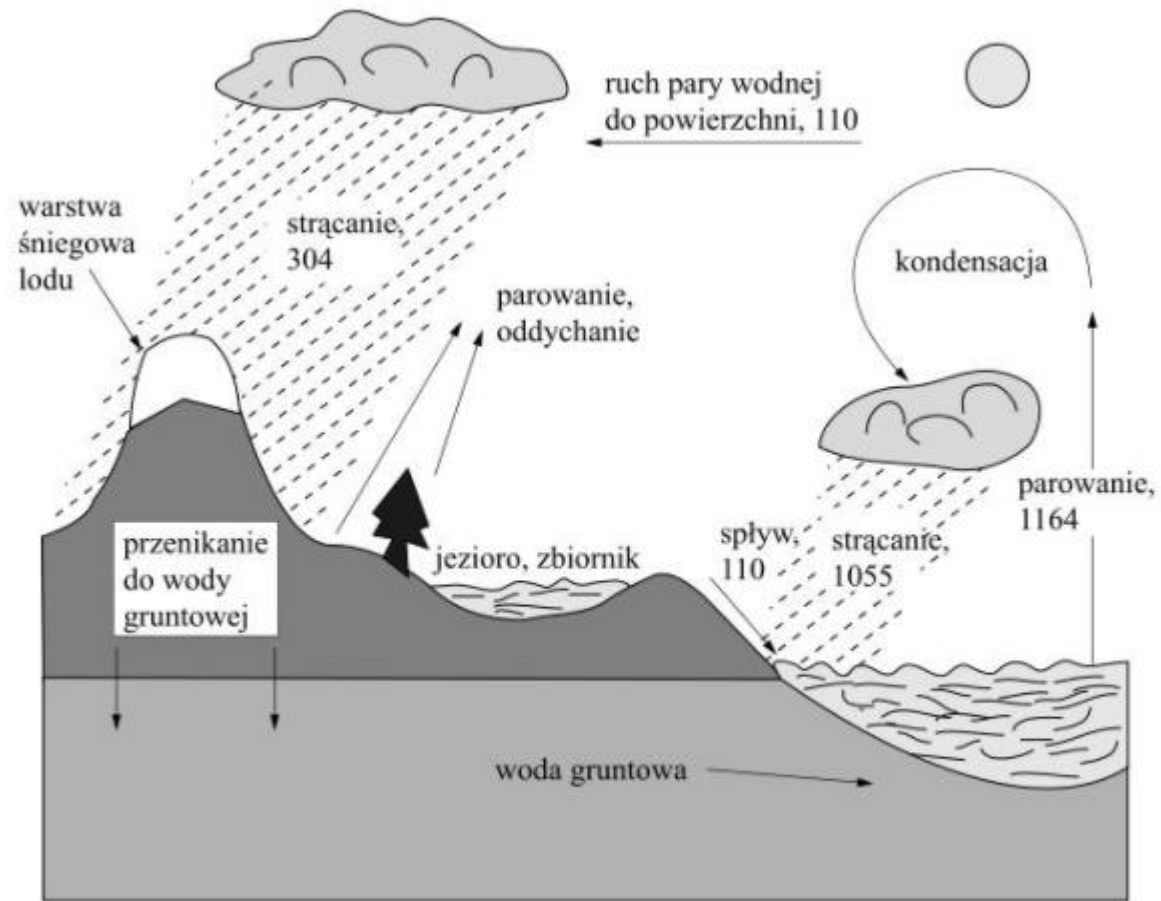
Erozja może być także wywołana działalnością człowieka, na przykład przez niewłaściwie wykonywane melioracje, wycinanie i wypalanie lasów i łąk, zbyt intensywny wypas zwierząt.

Dewastacja gleby - całkowita utrata wartości użytkowej gleby na danym terenie

Dewastacja gleby jest bardzo często procesem nieodwracalnym, któremu towarzyszą silne przekształcenie i spustoszenie terenu, np. poprzez budowę domów, kładzenie asfaltu, chodników oraz kopalnie odkrywkowe, które są przykładem działalności ludzkiej doszczętnie niszczącej pewne elementy środowiska.



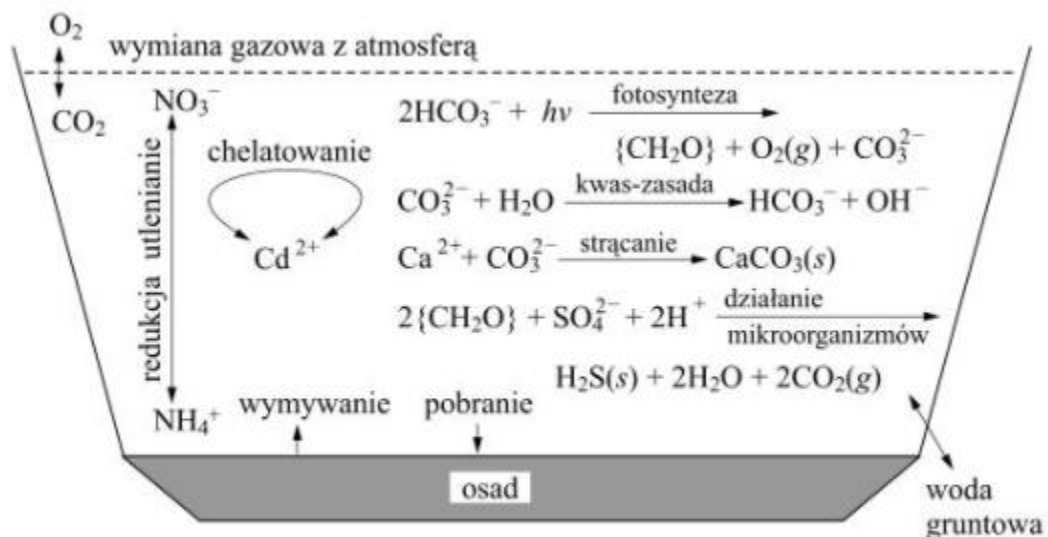
Woda



Cykl hydrologiczny, woda w ilości trylionów litrów na dzień (10^{12} l/dzień)



Chemia ekosystemów wodnych



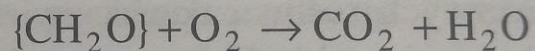
Główne procesy chemiczne zachodzące w wodach



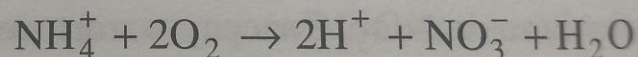
Procesy biochemiczne w wodzie (uwzględniające rolę mikroorganizmów)

Utlenianie

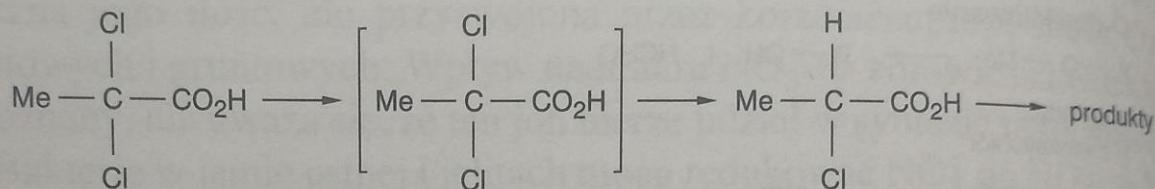
Utlenianie związków organicznych



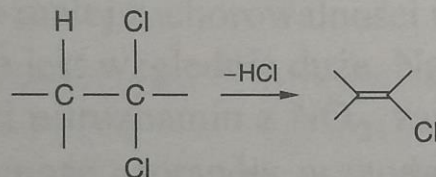
Utlenianie amoniaku



Dehalogenacja w wyniku hydrolizy

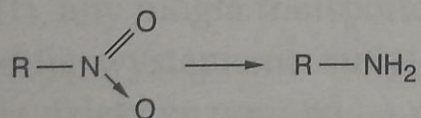


Dehalogenacja redukcyjna



Przykłady: *p, p'*-DDT (lindan) \longrightarrow DDE

Redukcja związków nitrowych

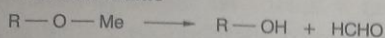


Przykład: paration



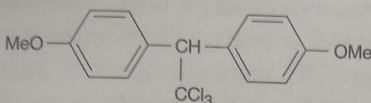
Procesy biochemiczne w wodzie (uwzględniające rolę mikroorganizmów)

O-dealkilowanie



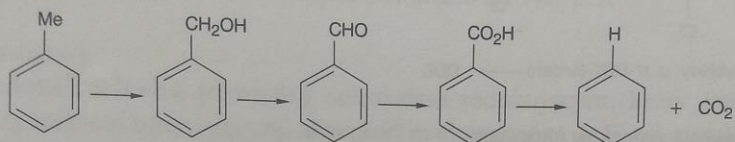
Przykłady:

1) metoksychlor

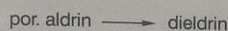


2) insektycydy fosforoorganiczne

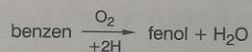
C-dealkilowanie



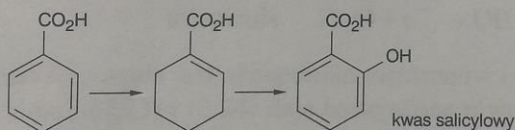
Utlenianie



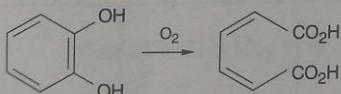
Hydroksylowanie w obecności tlenu



Hydroksylowanie w warunkach beztlenowych

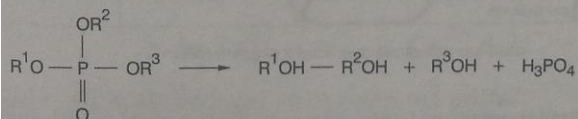
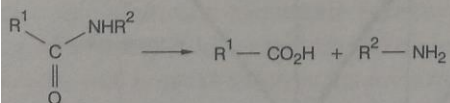


Rozszczepienie (otwarcie pierścienia)



Przykłady: karbaryl, herbicydy zamierające karboksylany

Hydroliza herbicydów karbaminianowych, fosforoorganicznych i anilidowych

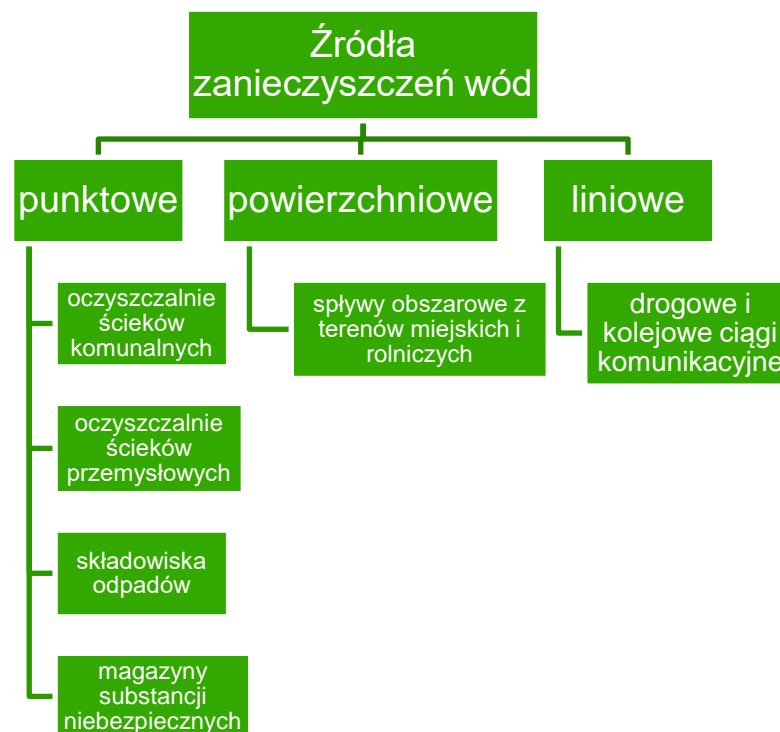
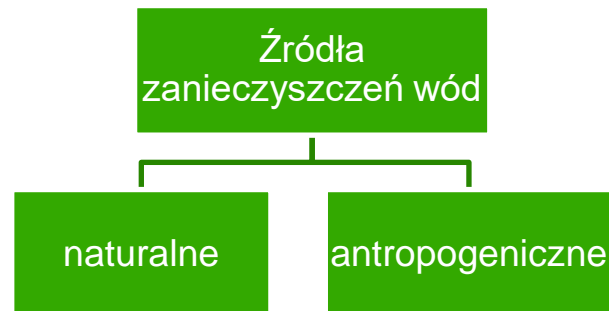


Zanieczyszczenia wód

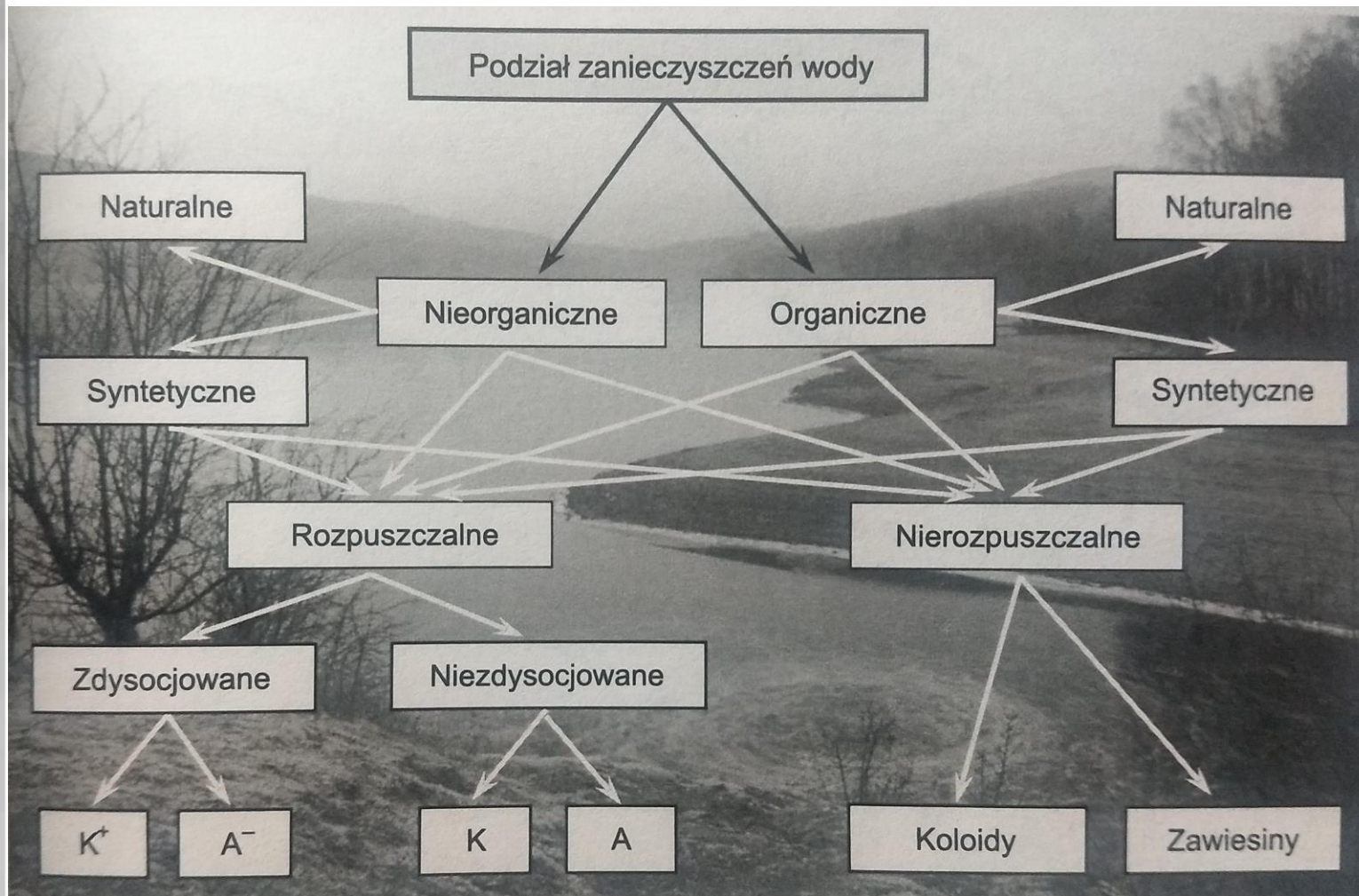
Zanieczyszczenie wód - się wszelkie niekorzystne zmiany: fizyczne, chemiczne, jak i biologiczne, obniżające ich walory jakościowe.



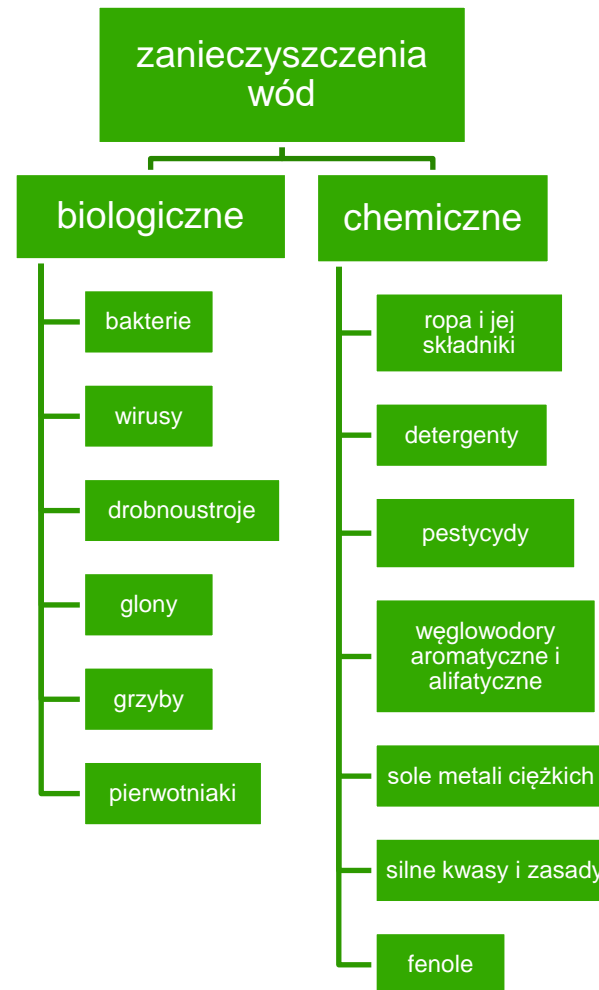
Podział źródeł zanieczyszczenia wód



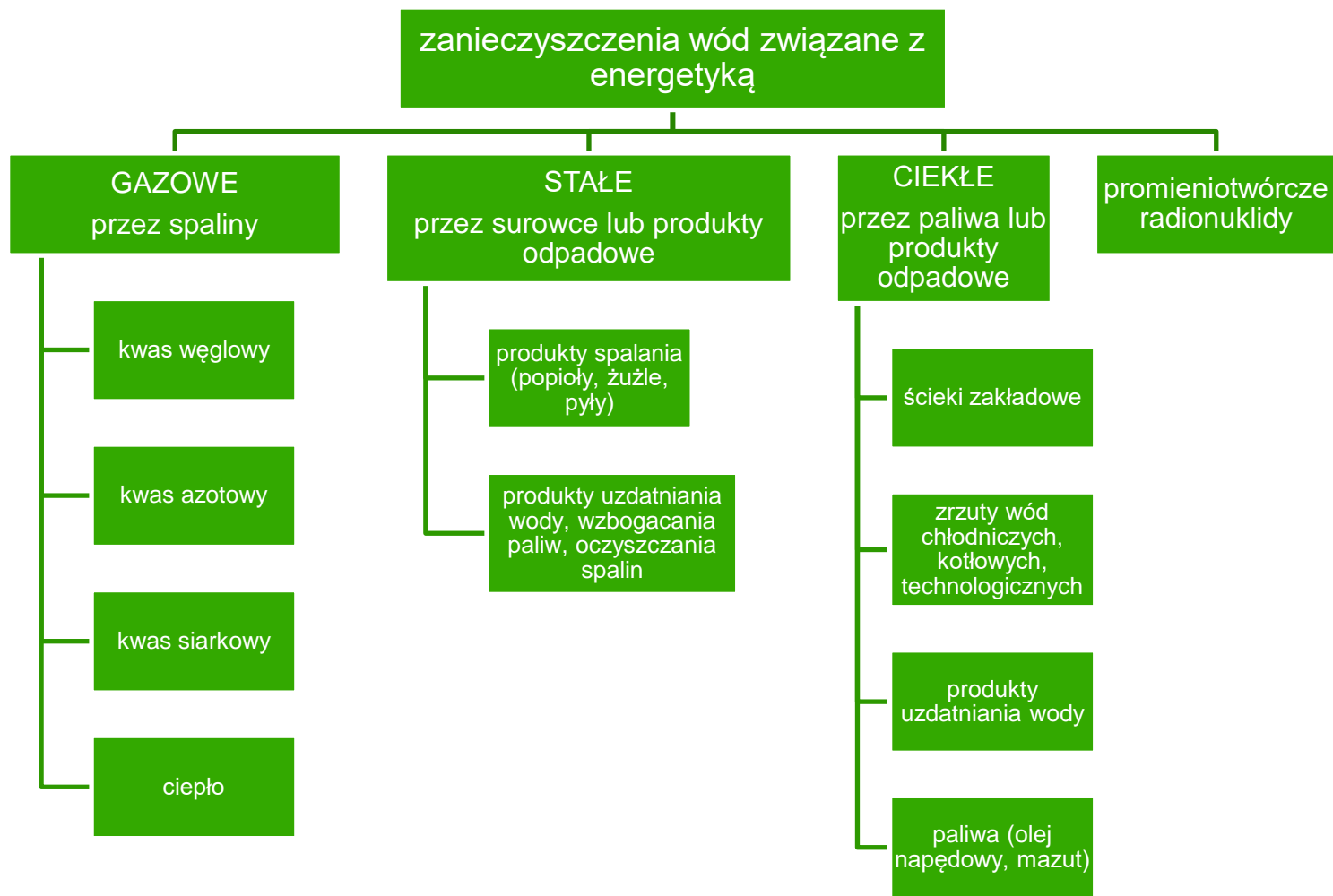
Podział zanieczyszczeń wód



Podział zanieczyszczeń wód



Zanieczyszczenia wody związane z energetyką

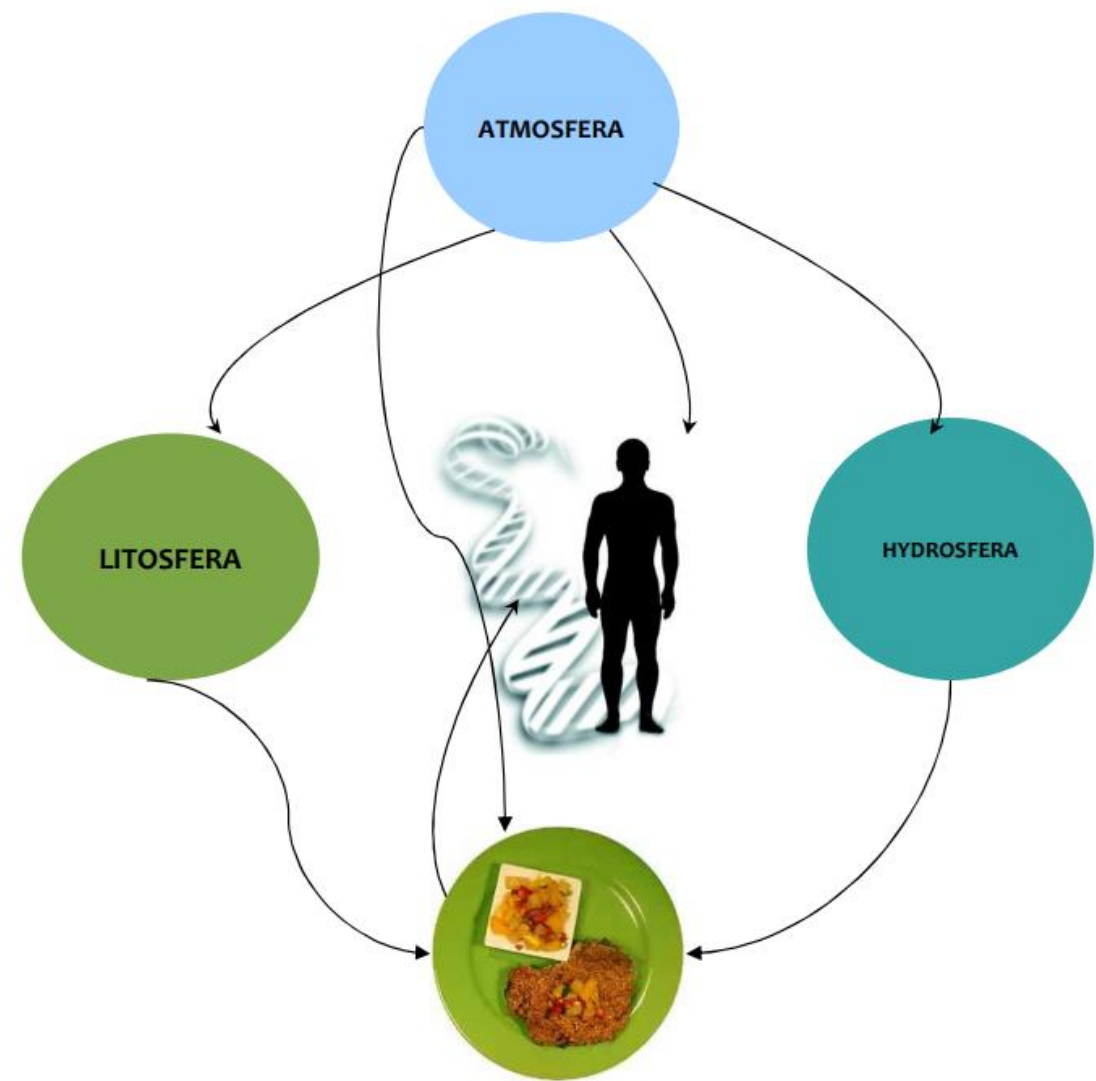


Skutki zanieczyszczenia wód

- pogorszenie jakości wody pitnej, nadmierny rozwój planktonu w wodach powierzchniowych, zakwity wód
- skażenie wód, zagrożenie dla życia biologicznego w wodach, wyłączenie wód z rekreacji
- trudny przesył wody



Zanieczyszczenia żywności



Zanieczyszczenia żywności



Rodzaje zanieczyszczeń żywności

- zanieczyszczenia fizyczne
 - mają charakter mechaniczny, obecność fragmentów owadów, włosów, gryzoni
- zanieczyszczenia chemiczne
 - związki metali, pestycydy, PCB, dioksyne, WWA, azotany(III), azotany(V), związki N-nitrozowe, farmaceutyki, hormony
- zanieczyszczenia biologiczne
 - (bakterie z rodzaju Salmonella ~ 75% rejestrowanych zatruc i zakażeń pokarmowych)

