



CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

Vybrané typy environmentálních polutantů

(05/01)

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU, PAH, PAHs)

Polykondenzované aromatické uhlovodíky

Polycyklická aromatická hmota (POH, POM)

Jestliže mezi polyaromáty řadíme též polycyklické heteroaromatické deriváty, hovoříme o polycyklické organické hmotě (Polycyclic Organic Matter - POM).

V některých studiích se lze rovněž setkat s označením PNA - Polynuclear Aromatics nebo PAC - Polycyclic Aromatic Compounds.

Polycyklické aromatické uhlovodíky

Jsou tvořeny dvěma nebo více kondenzovanými benzenovými jádry v lineárním, angulárním nebo klastrovém uspořádání, které mohou být různě substituovány, což vede k nesmírné rozmanitosti forem.

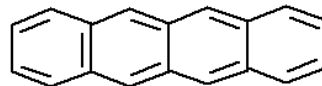
Nejčastěji se vyskytující deriváty jsou halogen-, amino-, sulfo-, nitroderiváty, ale vyskytují se často i hydroxyderiváty, různé formy karbonylových a karboxylových derivátů, chinony a další.

Dalšími velkými skupinami jsou sloučeniny tvořené kombinací aromatických a nenasycených či nasycených kruhů a heterocyklické aromatické sloučeniny a jejich deriváty.

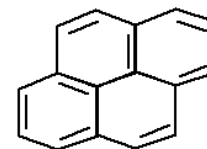
Klasifikace PAHs

Podle typu uspořádání kondenzovaných benzenových jader v molekule dělí tyto látky na:

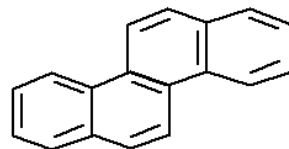
- ↪ lineárně anelované
- ↪ klastrově (minimálně jedno jádro je obklopeno alespoň třemi jinými kondenzovanými jádry)
- ↪ angulárně uspořádané



lineárně anelované (tetracen)



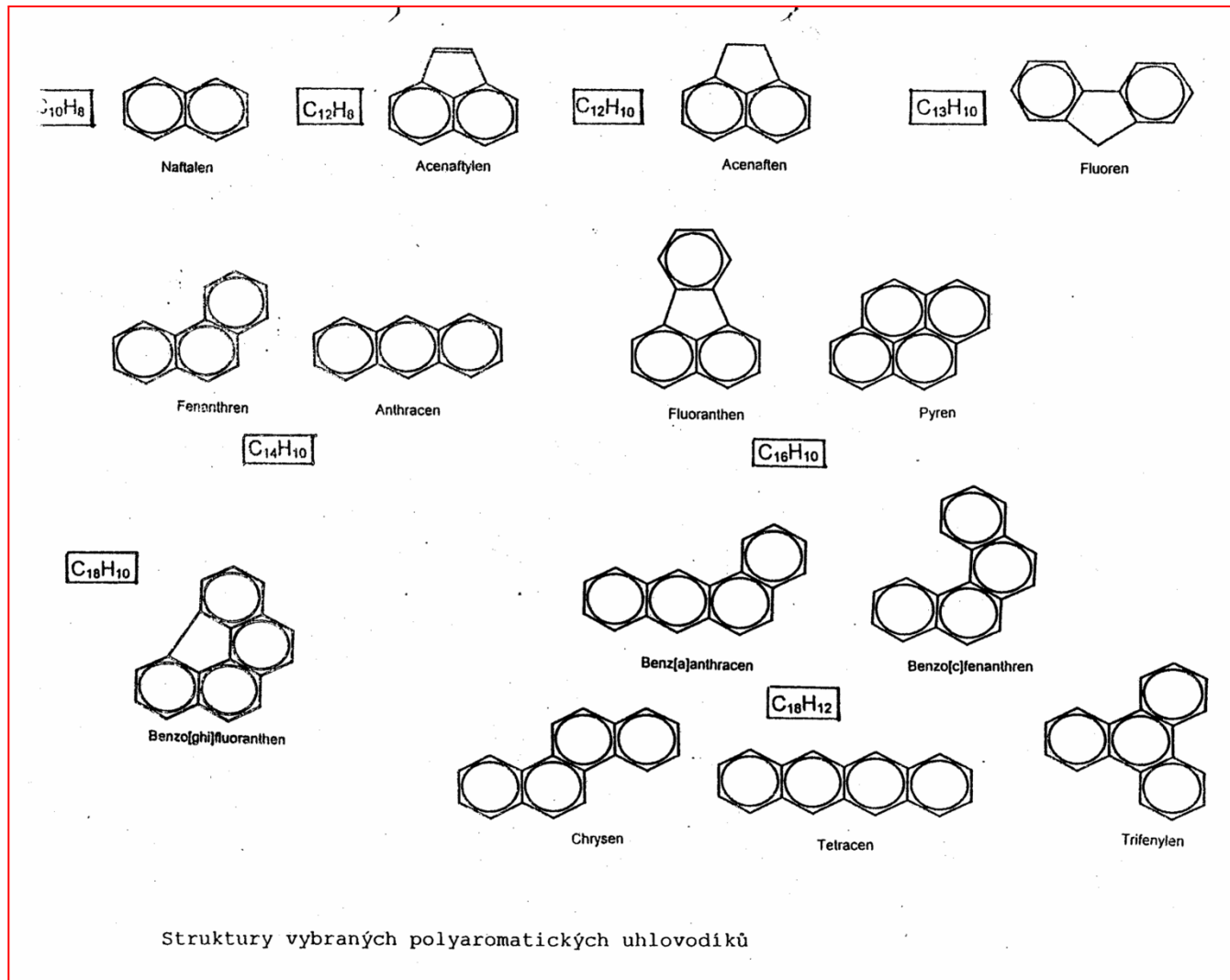
klastrové (pyren)



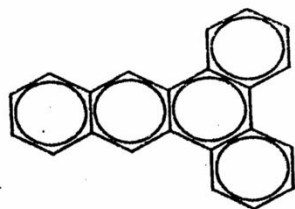
angulární (chrysen)

Toto uspořádání také predikuje jejich stabilitu, která roste od lineárních k angulárním.

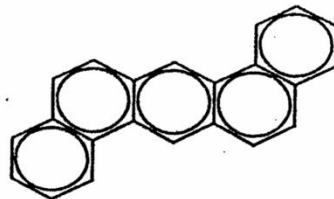
Klasifikace PAHs



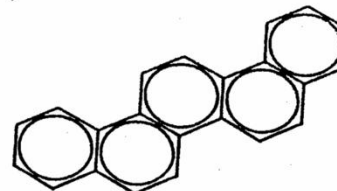
Klasifikace PAHs



Dibenzo[a,c]anthracen

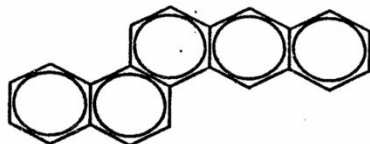


Dibenzo[a,h]anthracen

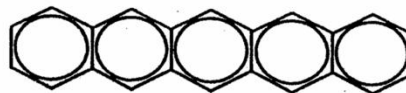


Picen

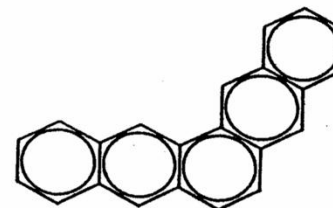
$C_{22}H_{14}$



Benzo[b]chrysen

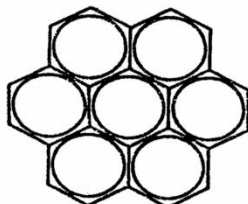


Pentacen



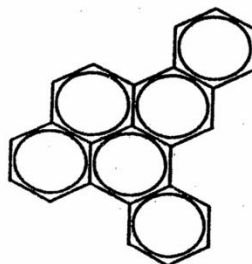
Pentafen

$C_{24}H_{12}$

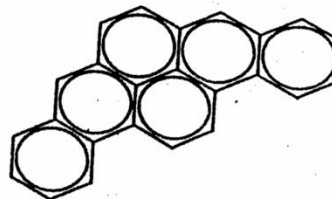


Koronen

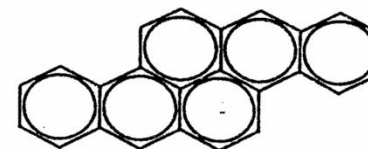
$C_{24}H_{14}$



Dibenzo[a,e]pyren

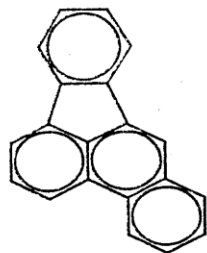


Dibenzo[a,i]pyren

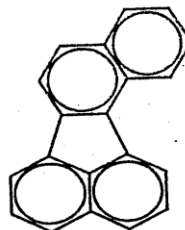


Dibenzo[a,h]pyren

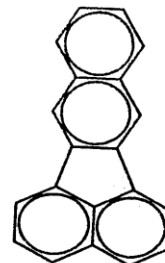
Klasifikace PAHs



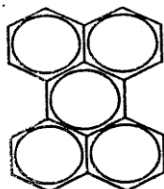
Benzo[b]fluoranthen



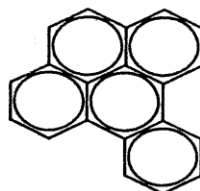
Benzo[j]fluoranthen



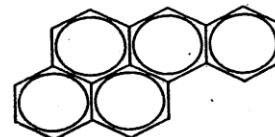
Benzo[k]fluoranthen



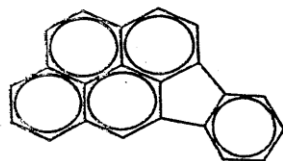
Perylen



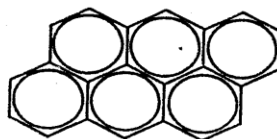
Benzo[e]pyren



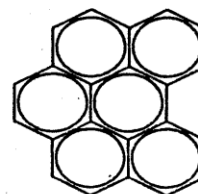
Benzo[a]pyren



Indeno[1,2,3-cd]pyren



Anthren



Benzo[ghi]perylen

Polycyklické aromatické uhlovodíky

PAHs jsou sloučeniny s **velice rozmanitými rizikovými vlastnostmi**, řada z nich jsou potenciální karcinogeny a mutageny, mnohé mají toxické vlastnosti.

Představují nebezpečí jak pro žijící organismy, tak i pro následné generace.

Vyznačují se **značnou variabilitou v toxických, fyzikálně-chemických či environmentálně chemických vlastnostech a různými vlivy na jednotlivé organismy.**

Představují dnes **největší skupinu chemických karcinogenů** produkovaných během spalování, pyrolýzy a pyrosyntézy organické hmoty.

Polycyklické aromatické uhlovodíky

PAHs jsou široce rozšířeny v prostředí, byly detekovány prakticky ve všech částech prostředí, biotických i abiotických, v průmyslových oblastech i v oblastech vzdálených od průmyslových a městských center.

PAHs jsou geochemicky stabilní sloučeniny, které mají tendenci ke kumulaci v sedimentech a sedimentovaných horninách.

Člověk je exponován těmito polutanty jednak z přírodního pozadí v půdách a rostlinách, jednak ovzduším a vodou kontaminovanými nejrůznějšími druhy lidské činnosti, potravou.

Deriváty PAHs

Nitroderiváty jsou předmětem zájmu zejména pro svoje mutagenní a karcinogenní účinky.

Tyto látky vznikají interakcí PAHs s oxidy dusíku přítomnými v atmosféře.

Koncentrace 1 ppm NO_2 ve vzduchu už dokáže měnit PAHs na nitroderiváty.

Sírné polyaromatické heterocykly.

Jeich molekuly se třemi a více kondenzovanými kruhy byly detekovány v různých typech vzorků a některé z těchto sloučenin vykazují silné mutagenní účinky.

Deriváty PAHs

Substituce na jádře obecně významně ovlivňuje genotoxické vlastnosti PAHs.

Například pyren je běžně považován za nekarcinogenní a nemutagenní sloučeninu, jeho deriváty 1-nitro- a 1,8-dinitro- však vykazují vysoký mutagenní potenciál; podobně je tomu i u chlorderivátů 1-chlor a zejména 4-chlorpyrenu.

Toxikologické účinky PAHs

Ochrana organismů proti cizorodým látkám není dokonalá, dokonce mnoho adaptačních odpovědí může vést u některých organismů k nežádoucím efektům.

Jednou ze základních adaptačních odpovědí organismu na xenobiotickou expozici je indukce enzymového systému, který je zapojen do metabolismu a detoxikace xenobiotika.

Avšak právě tyto detoxikační mechanismy často vedou ke vzniku elektrofilních meziproduktů, které interagují s DNA nebo jinými endogenními makromolekulami za vzniku kovalentních aduktů.

Toxikologické účinky PAHs

Předpokládá se, že vznik DNA aduktů je příčinou následných mutací a neoplastických transformací cílových tkání a orgánů.

Úplnější pochopení mechanismu a působení genotoxických látek vyžaduje komplexní přístup a široké spektrum metod pro detekci genetických změn.

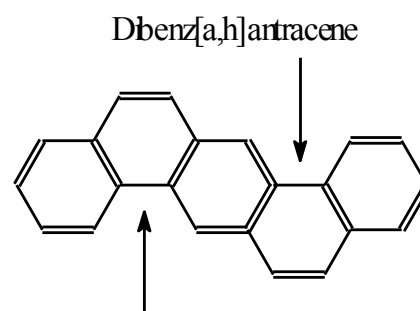
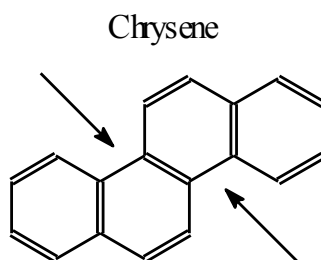
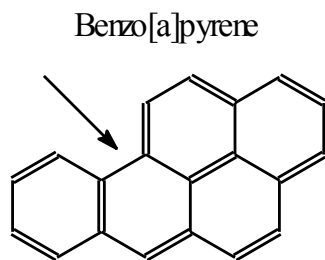
Proto se často používají *in vivo* testy s příslušnými zvířecími systémy ke studiu mechanismu a působení xenobiotik, které se poté extrapolují na expozici lidské populace.

In vitro testy mají naopak obrovské využití pro studium již specifických efektů, metabolických drah, ap.

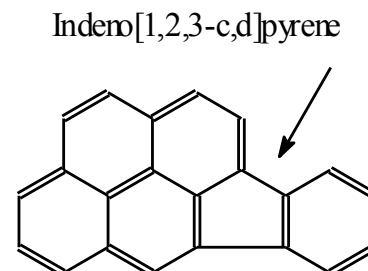
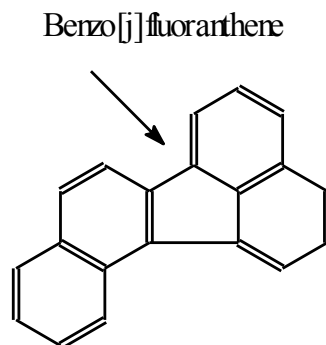
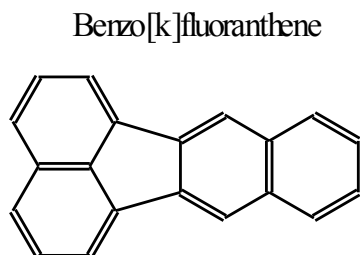
Strukturní podobnosti PAHs přispívající k podobnostem v mechanismu biotransformací

BaP metabolismus může být využit jako model pro alternativní PAHs (jako jsou benz[a]anthracen, chrysen a dibenz[a,h]anthracen) a metabolismus benzo[b]fluoranthenu jako model non-alternativní PAHs (jako jsou benzo[k]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene a indeno[1,2,3-c,d]pyrene)

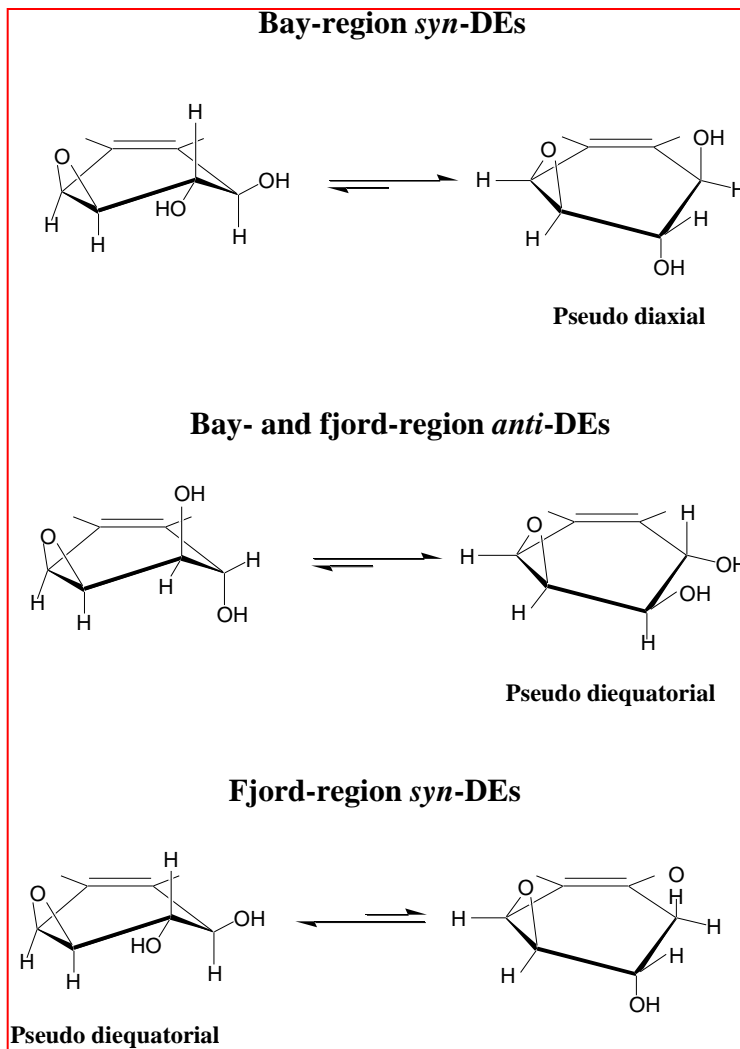
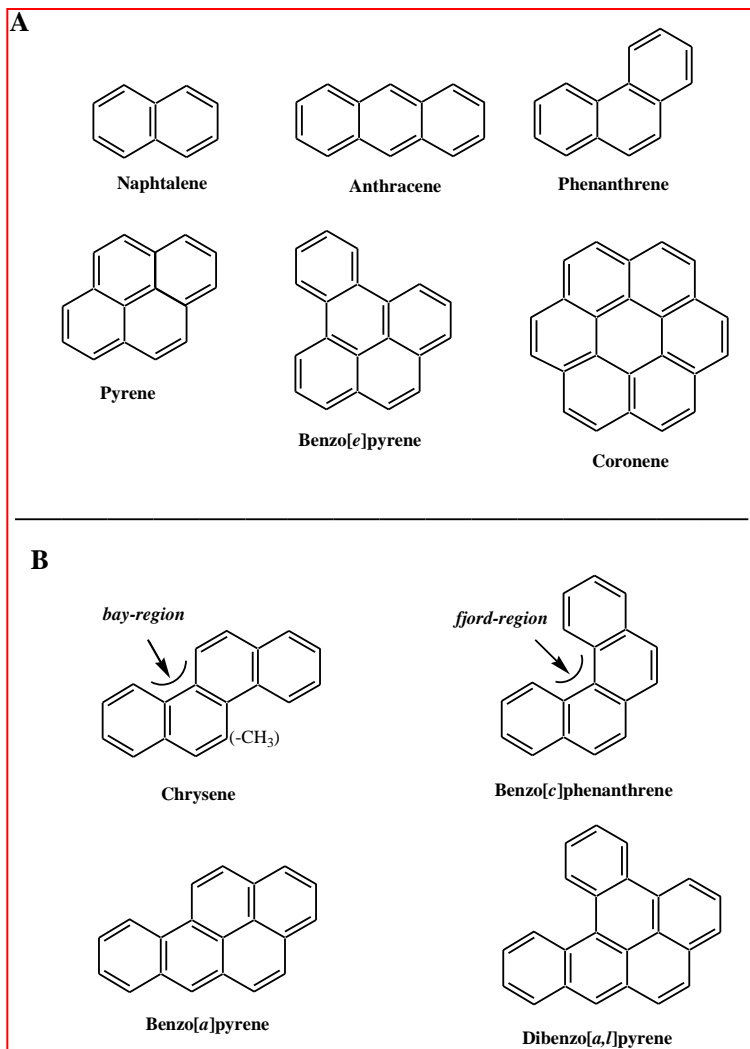
Alternant PAH



Nonalternant PAH



Strukturní podobnosti PAHs přispívající k podobnostem v mechanismu biotransformací



Toxikologické účinky PAHs

Toxikologie PAHs

Již počátkem 20. století prokázali japonští vědci souvislost mezi aplikací extraktu z uhlénoho dehtu na králičí kůži a frekvencí výskytu rakoviny kůže.

Později byl ze surovin jako dehet, saze apod. izolován a identifikován benzo[a]pyren jako hlavní nositel karcinogenity.

Indukce nádorových onemocnění je nejzávažnějším toxikologickým aspektem PAHs.

Ne všechny látky z této rozsáhlé skupiny však vykazují takovéto negativní účinky.

Toxikologické účinky PAHs

Metabolismus, mutagenita a případná kancerogenita polycyklických aromatických uhlovodíků z velké části závisí na jejich **struktuře**.

Obecně platí, že **mutagenita PAHs se vzrůstajícím počtem kondenzovaných aromatických jader stoupá, nejvyšší mutagenitu vykazují uhlovodíky s pěti aromatickými kruhy.**

Vzájemné postavení aromatických kruhů, přítomnost různých substitučních skupin či heterocyklického prvku, prostorová orientace substitučních skupin - to vše ovlivňuje metabolismus a následné nežádoucí efekty PAHs v exponovaném organismu.

Toxikologické účinky PAHs

Podobně u **karcinogenity** z toxikologických studií vyplývá, že u PAHs se vzrůstajícím počtem jader stoupá, až dosáhne maxima pro uhlovodíky s pěti kondenzovanými benzenovými jádry.

Pro PAHs s vyšším počtem jader tato aktivita postupně klesá, což je zřejmě způsobeno již relativně velkým rozměrem molekuly, resp. nižší intercelulární pohyblivostí, takže existuje menší pravděpodobnost vazby na akceptor.

Jednotlivé izomery se mohou karcinogenními účinky značně lišit.

Polyaromáty vykazující **karcinogenní aktivitu** obsahují ve skeletu molekuly oblast tzv. **zátoky (Bay region)** nebo tzv. **fjordu**.

Toxikologické účinky PAHs

V protilehlé oblasti molekuly lze najít oblast s vyšší elektronovou hustotou, tzv. oblast K, která je velmi reaktivní, na vazbě dochází snadno k adici řady sloučenin.

Zde také přednostně probíhá oxidace (*in vitro*).

Při oxidacích *in vivo* k ní dochází na uhlících aromatického jádra v sousedství oblasti "zátoky", zatímco K oblast je blokována primární reakcí s akceptorem.

Toxikologické účinky PAHs

Při odhadu karcinogenity na základě hodnocení struktury je důležitá též dvojice uhlíků v poloze para- na benzenovém jádru, tzv. oblast L.

K vyvolání karcinogenního účinku je nutné, aby elektronová hustota, resp. reaktivita v oblasti L byla malá, tj. aby uhlovodík nebyl v organismu rychle deaktivován a aby reaktivita oblasti K byla dostatečně vysoká, což je předpokladem pevné vazby uhlovodíku s akceptorem.

Substitucí aromatického jádra se reaktivita oblastí K a L, resp. "Bay region" mění v souladu s posuny elektronů vyvolanými působením substituentu.

Toxikologické účinky PAHs

Tím lze vysvětlit např. zvýšení karcinogenní aktivity mnohých di- a trimethylderivátů.

Reaktivitu oblasti L lze snížit i sterickou zábranou, např. u cholanthrenů je tato oblast "bráněna" ethylenovým můstkem.

Naopak u např. 2-, resp. 3-methyl- benzo[a]pyrenu lze vysvětlit vymizení karcinogenity přítomností nové oblasti L v poloze 1 a 4.

Tvorba diolepoxidů v oblasti "zátoky" představuje proces aktivace PAHs na karcinogenní sloučeninu.

Toxikologické účinky PAHs

Dihydrodioly a epoxidy jsou na rozdíl od nesubstituovaných derivátů považovány za přímé, tzv. ultimativní karcinogeny.

Mohou reagovat totiž přímo s DNA v jádře buňky a tím ji transformovat na buňku rakovinnou.

V živočišných organismech jsou PAHs metabolizovány indukovanými jaterními tzv. mixed function oxidasami (MFO) právě na epoxidy a dihydrodioly a dále na fenoly a chinony.

Po vstupu do organismu dochází k metabolismu PAHs především jaterními mikrosomálními enzymy, cytochromy P450, v tzv. I. fázi detoxikačního cyklu.

Toxikologické účinky PAHs

Primární funkcí těchto enzymů je přeměna cizorodých lipofilních látek na látky hydrofilní, tedy schopné exkrece z organismu.

Exkrece se zpravidla uskutečňuje v II. fázi detoxikačního cyklu po konjugaci hydrofilního produktu I. fáze s endogenními molekulami, např. glutathionem, kyselinou glukuronovou, sulfonovou, ap.

Polycyklické aromatické uhlovodíky mohou být cytochromy P450 metabolizovány na vícefunkční alkoholy (dioly, trioly, tetraoly), ale i na epoxidy, arenoxidy, případně na volné radikály.

Toxikologické účinky PAHs

Pouze alkoholické produkty jsou schopné následné exkrece z organismu.

Epoxidy, arenoxidy a volné radikály další detoxikační enzymy nedokáží metabolizovat.

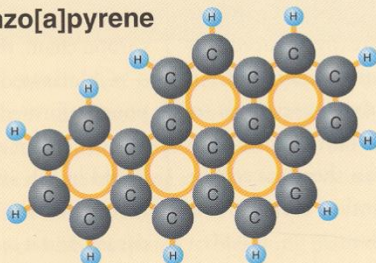
Jsou vysoce reaktivní, mohou se vázat a vytvářet kovalentní adukty s životně důležitými makromolekulami, jako jsou celulární proteiny, DNA ap., nebo mohou způsobit peroxidaci membránových lipidů.

Z jednoho zástupce PAHs může vznikat několik různých metabolitů.

Např. dibenzo[a,h]anthracen je metabolizován na 27 metabolitů, přitom více jak polovina těchto metabolitů jsou dihydrodioly.

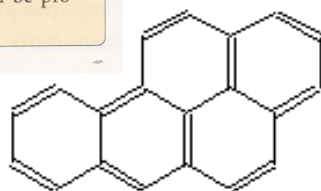
Toxikologické účinky PAHs

Benzo[a]pyrene



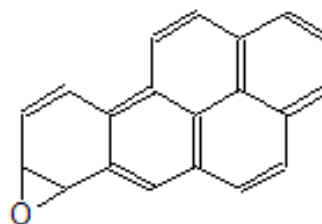
Benzo[a]pyrene is one example of a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) that can be produced by incomplete combustion.

Mechanismus karcinogenní aktivity BaP u savců podle současných znalostí je následující:



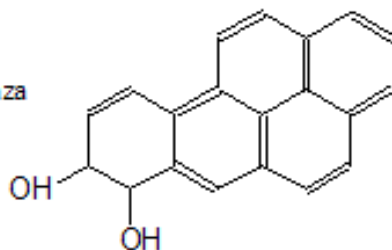
benzo[a]pyren

oxygenáza



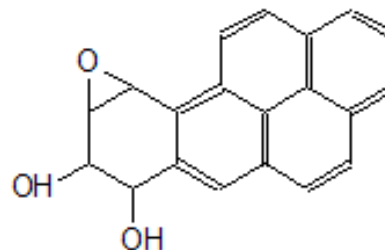
7,8-epoxy-benzo[a]pyren

epoxid - hydratáza



benzo[a]pyren-7,8-diol

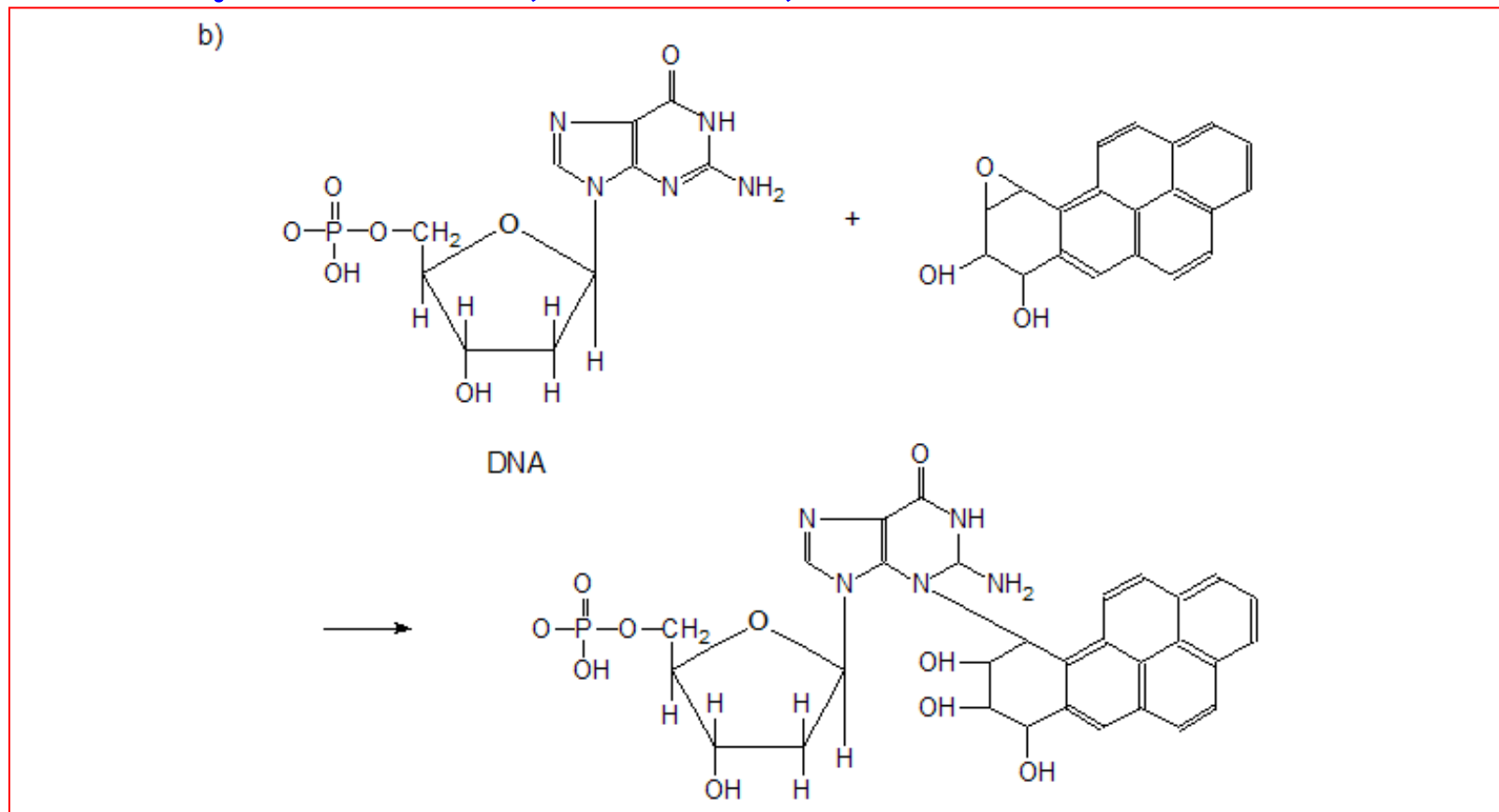
oxygenáza



9,10-epoxy-benzo[a]pyren-7,8-diol

Toxikologické účinky PAHs

Mechanismus karcinogenní aktivity BaP u savců podle současných znalostí je následující:



Metabolismus benzo(a)pyrenu

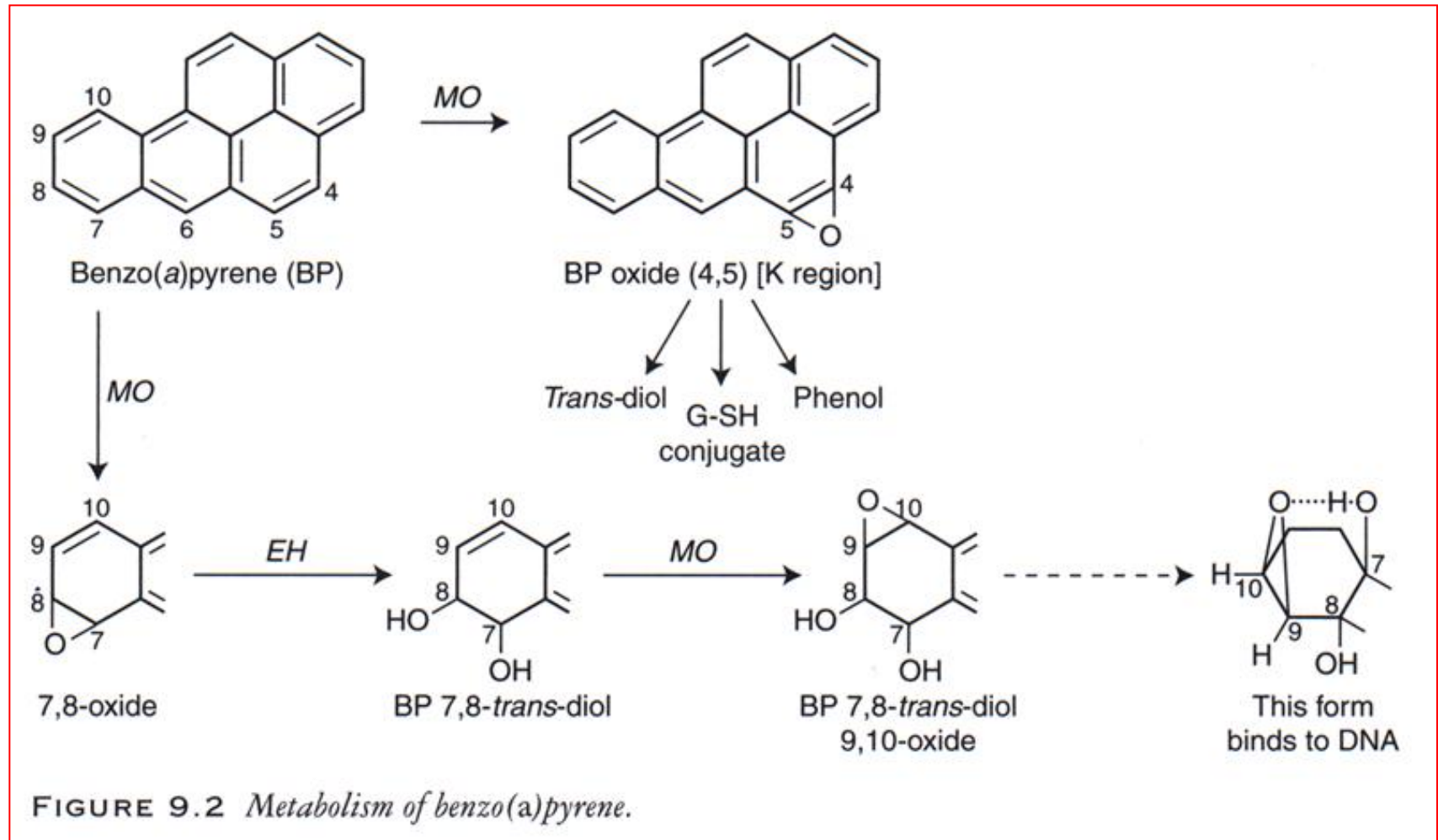
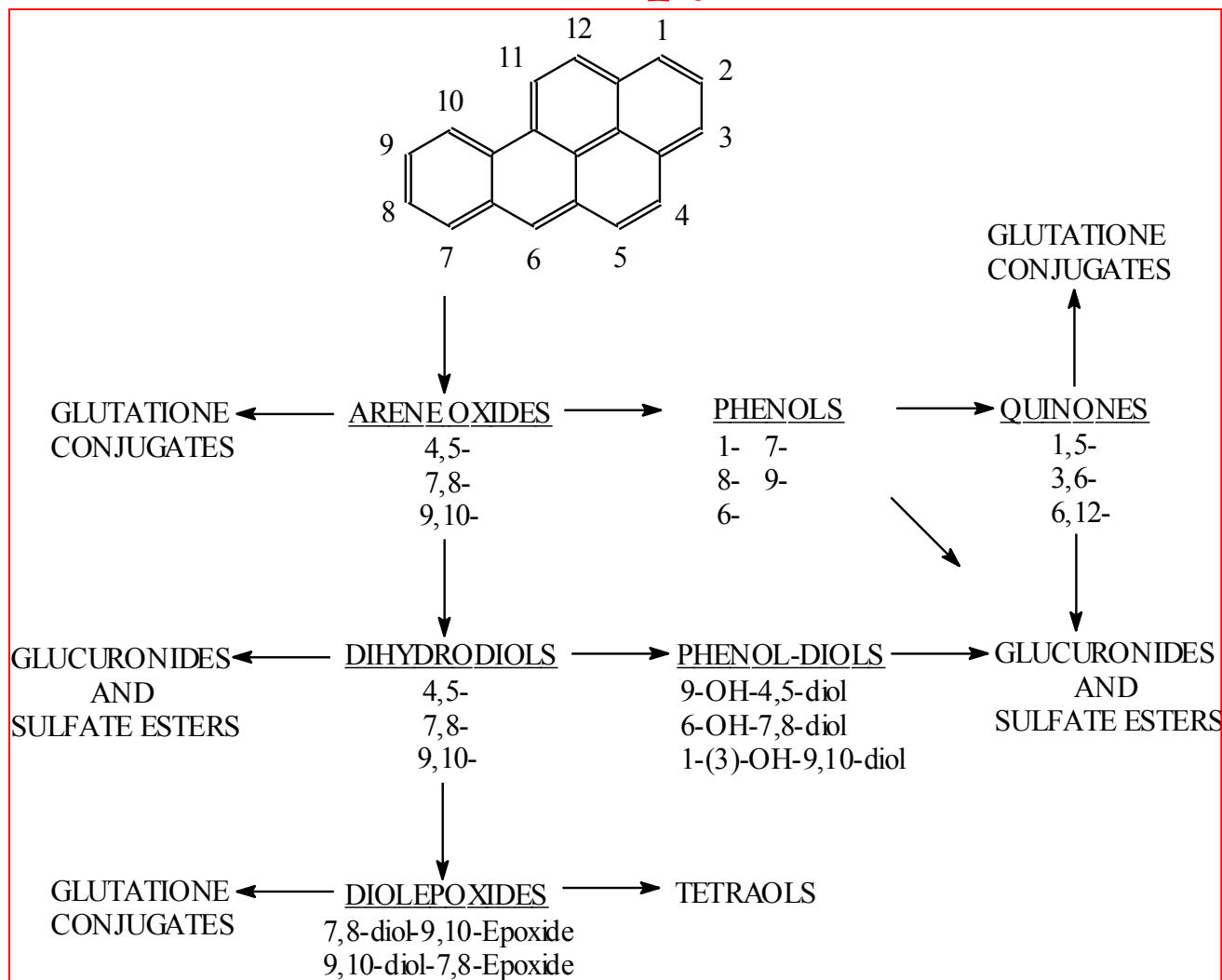
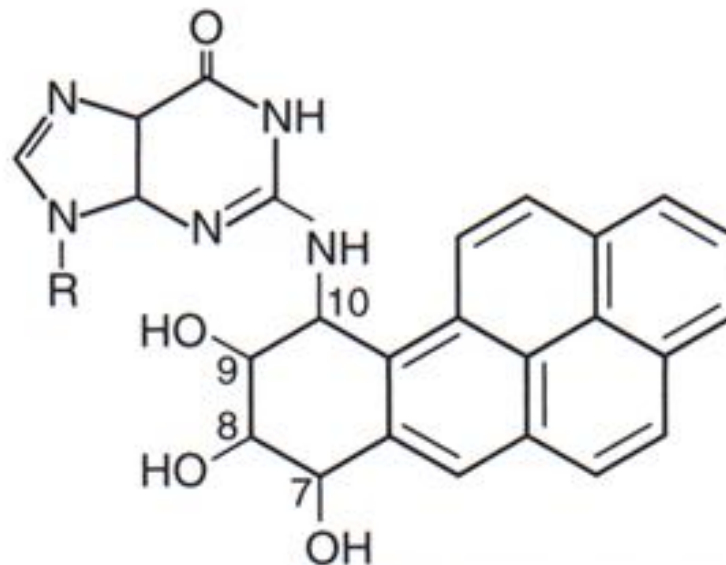


FIGURE 9.2 Metabolism of benzo(a)pyrene.

Předpokládané schéma metabolismu benzo[a]pyrenu



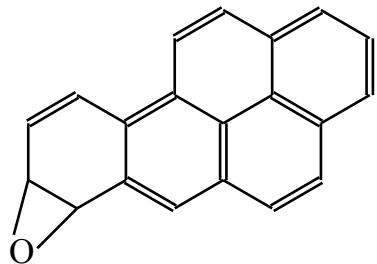
Vznik DNA aduktu



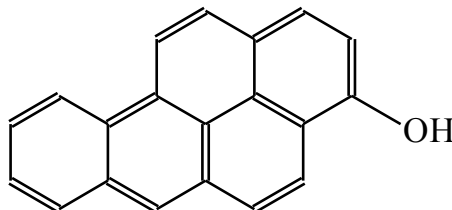
Attachment of BP 7,8-diol 9,10-oxide
to guanine residue of DNA

FIGURE 9.3 *DNA adduct formation.*

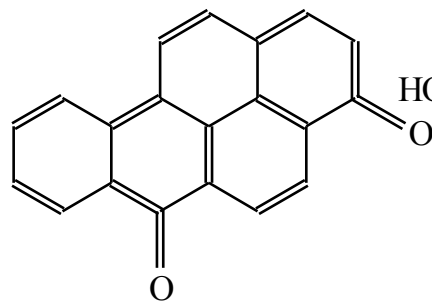
Struktury některých typů metabolitů benzo[a]pyrenu



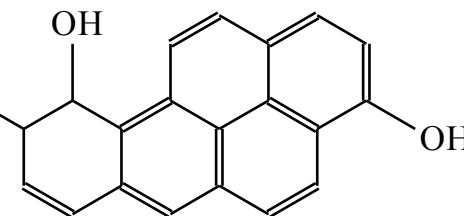
epoxide



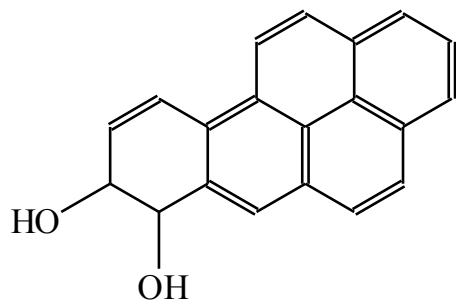
phenol



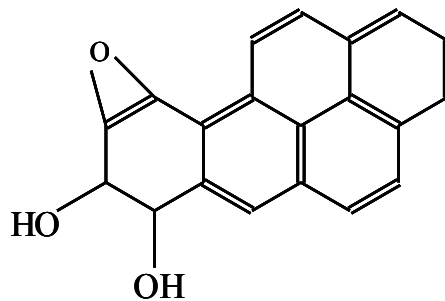
quinone



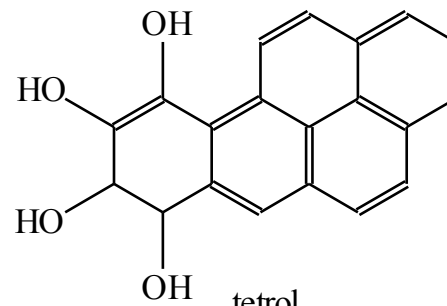
triol



dihydrodiol



diol-epoxide



tetrol

Předpokládané schéma metabolismu benzo[b]fluoranthenu

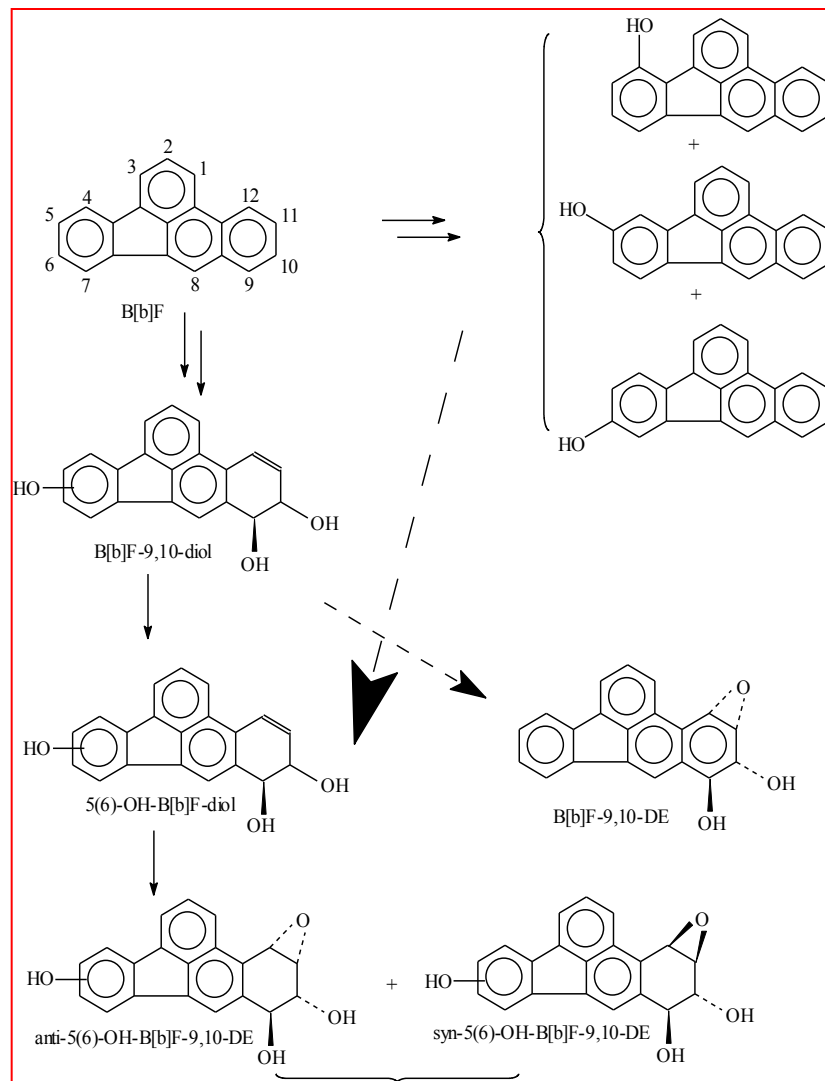
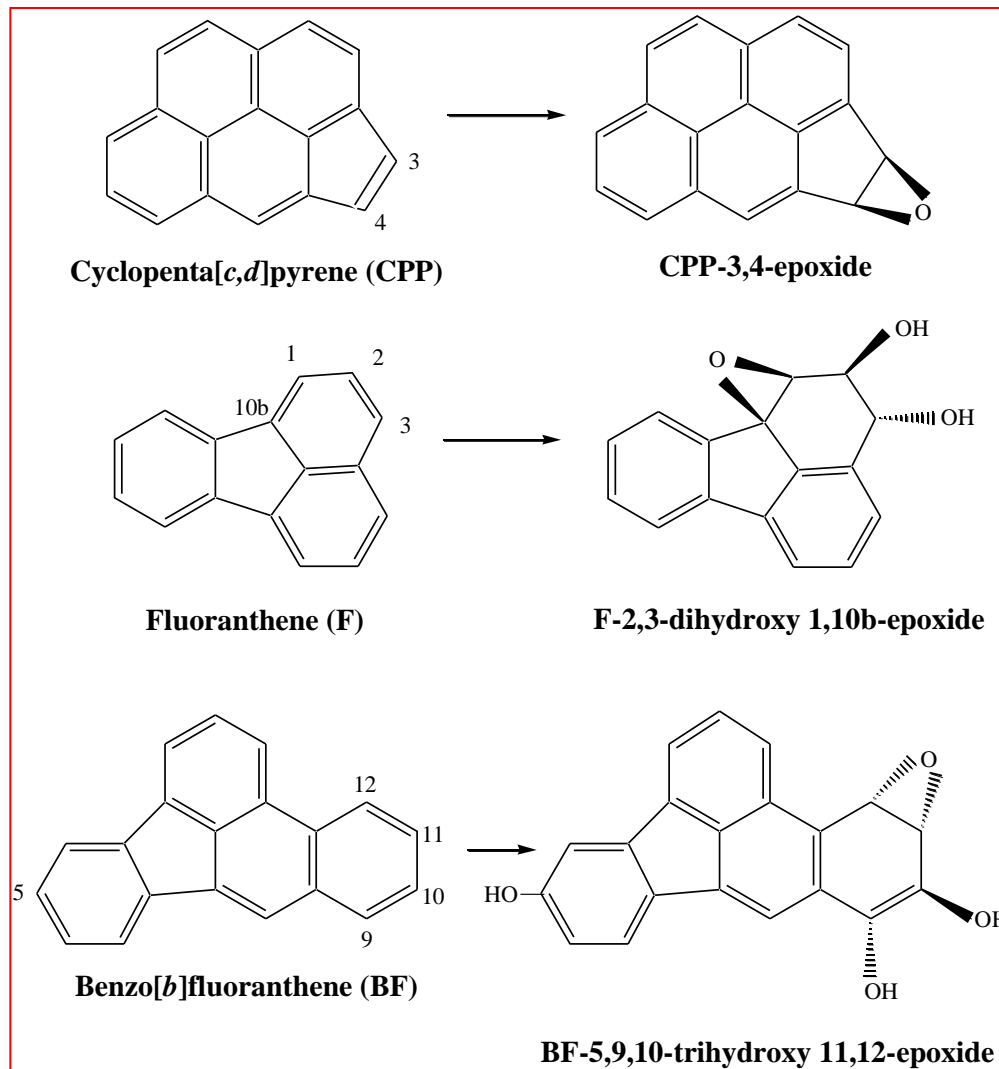


Schéma metabolismu (benzo [b]fluoranthenu), cyklopenta[c,d]pyrenu a fluorantenu



Toxikologické účinky PAHs

S účastí cytochromu P 450, který je přítomný v endoplasmatickém retikulu buněk, je BaP oxidován na arenoxid (epoxid).

Během dalšího kroku enzym epoxid-hydratasa transformuje tento metabolit na trans-dihydrodiol, který pak podléhá epoxidaci za účasti cytochromu P 450 za vzniku ultimativního (přímého) karcinogenu.

Tento trans-diolepoxid může existovat ve dvou stereoisomerech 4 a 5, přičemž se každý z nich vyskytuje ve 2 enantiomerních formách.

Z dosud prováděných výzkumů vyplývá, že pouze molekula ((+)-5) projevuje vysokou karcinogenní aktivitu při experimentech s krysami, zatímco ostatní tři sloučeniny a BaP sám vykazují minoritní nebo vůbec žádnou aktivitu.

Elektrofilní molekula ((+)-5) reaguje s nukleofilními bazemi nukleových kyselin, nejčastěji atakovanou bází bývá guanin.

Toxikologické účinky PAHs

Zvláštní pozornost je třeba věnovat problematice **nitroderivátů PAHs (nitro-PAHs)** - tato skupina zahrnuje nejméně **200 různých sloučenin**.

Nejčastěji se vyskytující zástupci nitro-PAHs naadsorbovaných na tuhých částicích jsou 1-nitropyren a 2-nitrofluoren.

Nitro-PAHs se vyznačují značnou chemickou stabilitou, jejich osud v prostředí není dosud zcela znám.

Na rozdíl od epoxidů a diolepidů PAHs, které mají pouze krátký poločas života, **nitroderiváty setrvávají v ovzduší relativně dlouho a působí jako přímé karcinogeny.**

Řada z nich má rovněž mutagenní účinky, což bylo potvrzeno Amesovým testem.

Toxikologické účinky PAHs

I přes značnou chemickou stabilitu jsou **nitro-PAHs** v organismu poměrně **intenzivně metabolizovány**.

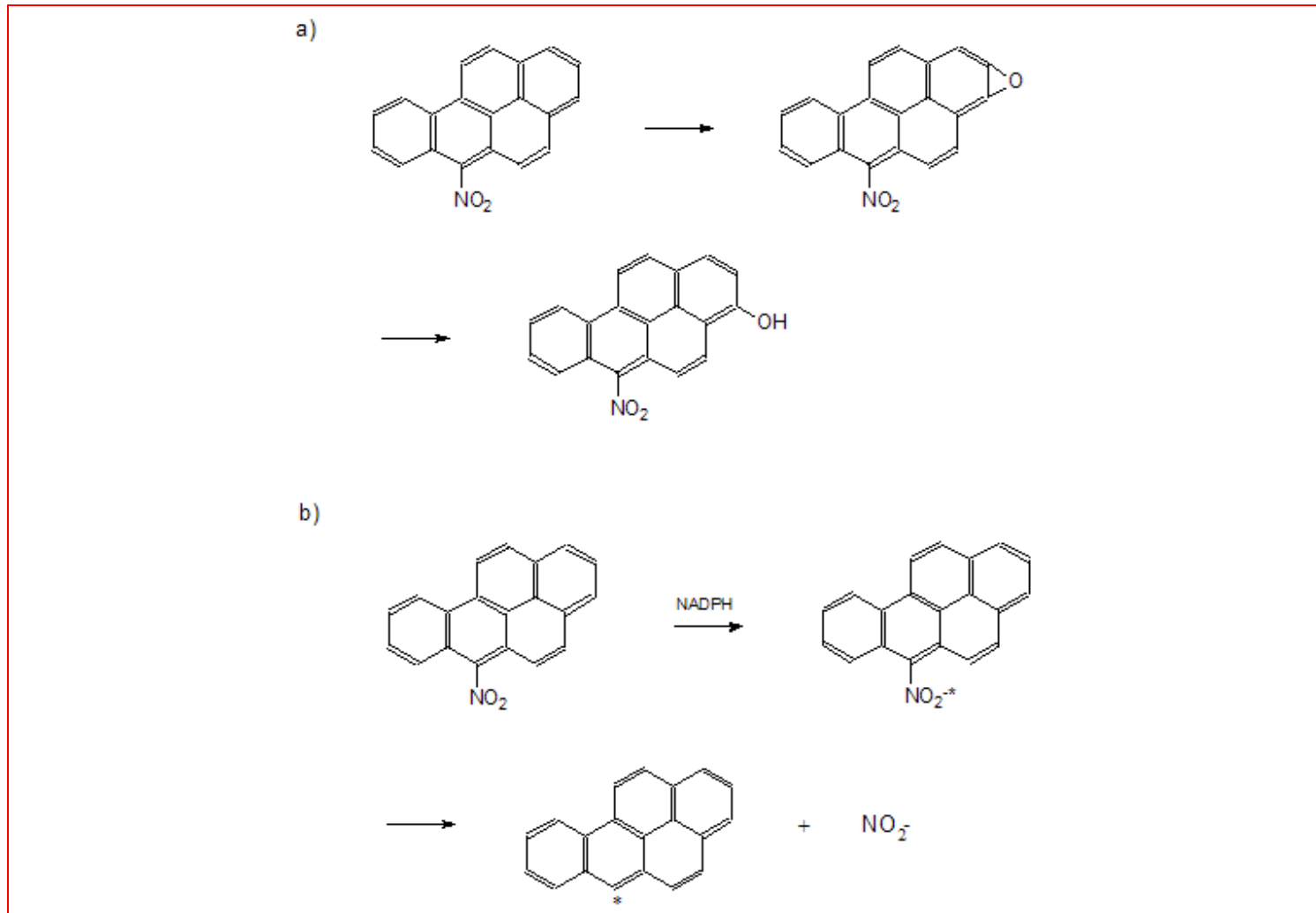
Člověk může být **nitro-PAHs exponován** převážně dvěma cestami, **přímou a nepřímou**.

Přímý vstup představuje **inhalaci** **nitro-PAHs** buď v podobě plynné fáze nebo naadsorbované na tuhé částičky rozptýlené ve vzduchu.

Nepřímá cesta je dána **konzumací kontaminované potravy**.

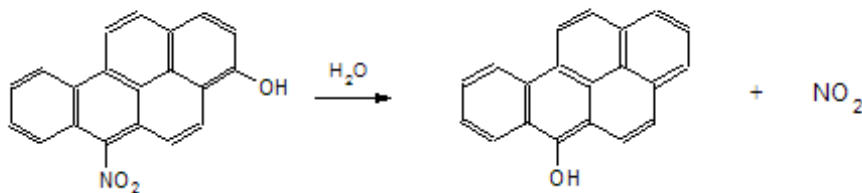
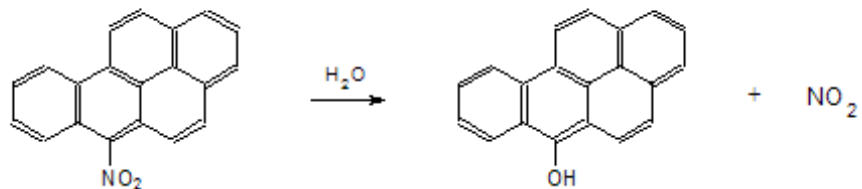
Srovnáním toxicity nitro-derivátů PAHs s jejich rodičovskými PAHs je výsledkem vyšší toxicita nitro-PAHs.

Toxikologické účinky PAHs

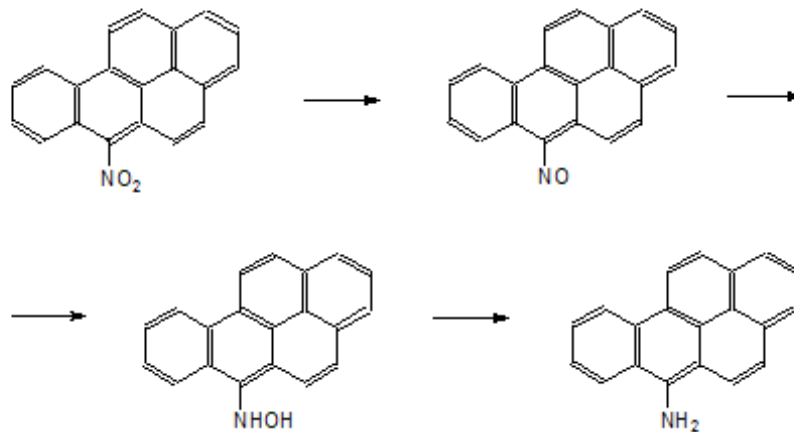


Toxikologické účinky PAHs

c)



d)



US EPA 16 PAHs



NAPHTALENE

1



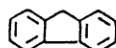
ACÉNAPHTENE

2



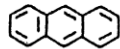
ACÉNAPHTYLENE

3



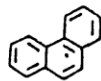
FLUORÈNE

4



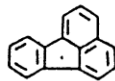
ANTHRACENE

5



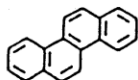
PHENANTHRENE

6



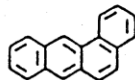
FLUORANTHÈNE

7



CHRYSENE

8



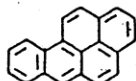
BENZO(A)ANTHRACENE

9



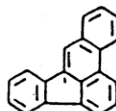
PYRENE

10



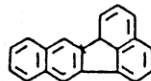
BENZO(A)PYRENE

11



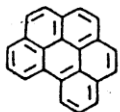
BENZO(B)FLUORANTHENE

12



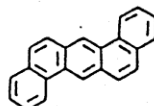
BENZO(K)FLUORANTHENE

13



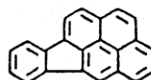
BENZO(G,H,I)
PERYLENE

14



DIBENZO(A,H)
ANTHRACENE

15



INDENO(1,2,3-c,d)
PYRENE

16

Environmentální chemie PAHs

Hlavní pozornost je věnována **pohyblivým PAHs** s nižší molekulovou hmotností mezi **128,16** (naftalen, $C_{10}H_8$) a **300,36** (koronen, $C_{24}H_{12}$).

Sloučeniny s vyšší molekulovou hmotností jsou relativně nepohyblivé vzhledem k vyšším molekulovým objemům a extrémně nízké těkavosti a rozpustnosti.

Počet kondenzovaných benzenových jader	Počet izomerů PAHs
3	3
4	7
5	22
6	82
7	333

Environmentální chemie PAHs

Fyzikální a chemické vlastnosti PAHs se všeobecně mění s molekulovou hmotností.

Se vzrůstem molekulové hmotnosti klesá rozpustnost ve vodě a roste bod tání, bod varu i rozdělovací koeficient oktanol/voda.

PAHs různých molekulových hmotností se podstatně liší ve svém chování a distribuci v prostředí a ve svých biologických vlivech.

Environmentální chemie PAHs

PAHs vykazují silnou absorpci v UV oblasti a mají také význačná fluorescenční spektra.

Z hlediska chemické reaktivity je možné obecně konstatovat, že jsou reaktivnější než benzen.

Z environmentálně-chemického hlediska jsou zajímavé ty reakce, které mají vliv na změny koncentrace v ovzduší či dalších složkách prostředí, během odběru vzorků, skladování a laboratorního zpracování.

Faktory okolního prostředí, které mohou mít vliv na reaktivitu jednotlivých PAHs

- ↪ Teplota
- ↪ Světlo
- ↪ Kyslík
- ↪ Ozón
- ↪ Další chemické reagenty
- ↪ Druh a velikost povrchu částic, na kterých mohou být PAHs sorbovány

PAHs, které mají **ionizační potenciál vyšší než 7,1 eV**, jsou relativně stabilní (naftalen, benzo[a]anthracen, chrysen, benzo[a]pyren, koronen); PAHs s ionizačním potenciálem nižším než 7,1 eV jsou za stejných podmínek obecně reaktivnější.

Nejvýznamnější environmentální zdroje PAHs

ANTROPOGENNÍ

(a) Průmyslové zdroje

- ↪ Výroba tepelné a elektrické energie
- ↪ Výroba koksu
- ↪ Produkce a zpracování kamenouhelného dehtu
- ↪ Výroba, zpracování a použití asfaltu
- ↪ Katalytické krakování
- ↪ Stroje s vnitřním spalováním
- ↪ Výroba a použití sazí
- ↪ Odpadní vody
- ↪ Potravinářské technologie

Nejvýznamnější environmentální zdroje PAHs

(b) Neprůmyslové zdroje

↙ Požáry lesů, stepí atd.,

↙ Volné hoření odpadů

↙ Spalovny odpadů

↙ Kouření

↙ Domácí topeniště

PAH Exposure in China



For Toxic Con
<http://receto>

Nejvýznamnější environmentální zdroje PAHs

NEANTROPOGENNÍ

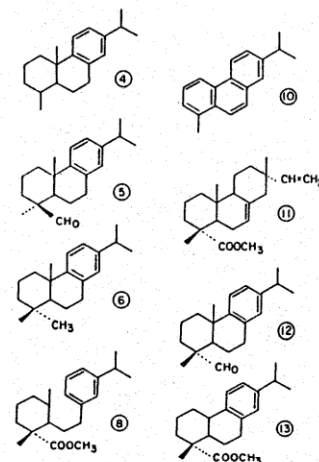
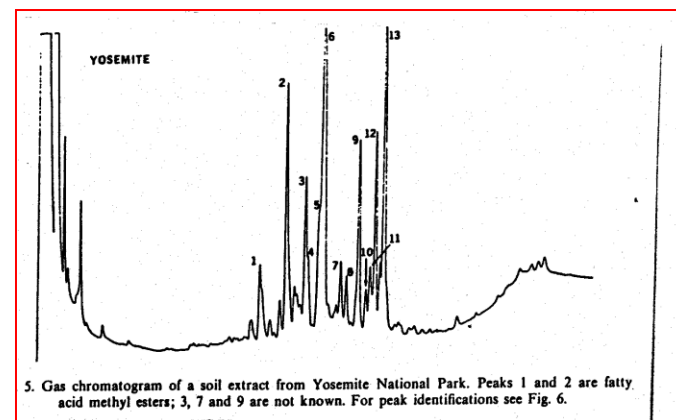
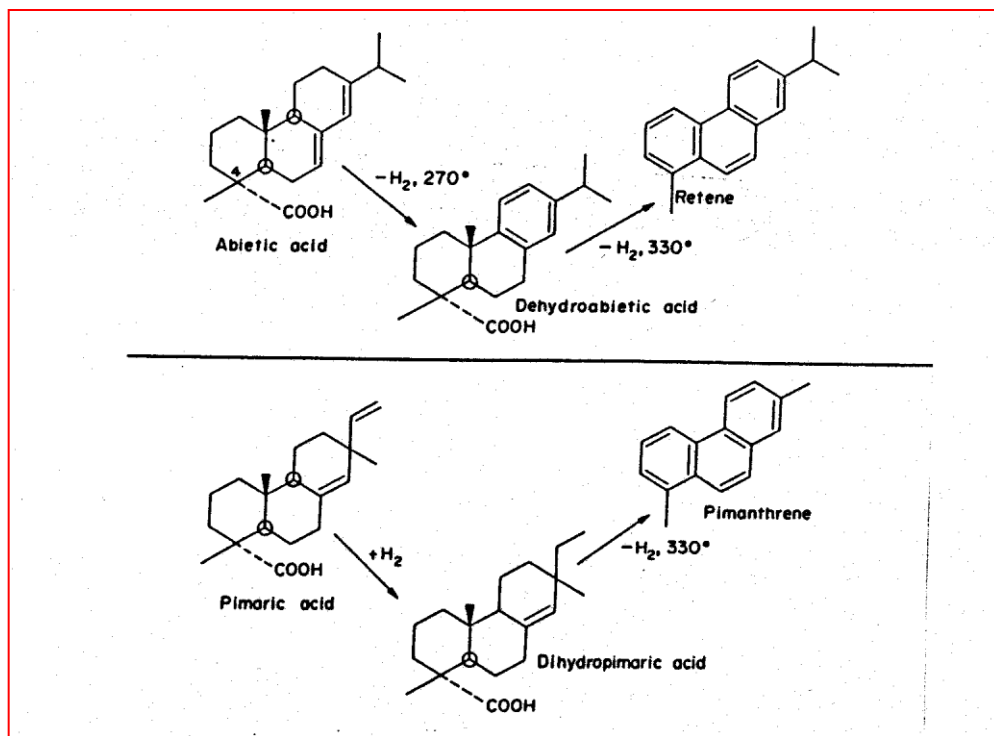
(a) Geochemické zdroje

- ↪ Uhlí
- ↪ Sedimentované horniny
- ↪ Minerály (curtizit, idrialit..)
- ↪ Vulkanická činnost

(b) Biologické zdroje

- ↪ Biochemická syntéza makrofyty a mikroorganismy

Přírodní zdroje PAHs



Přírodní zdroje PAHs

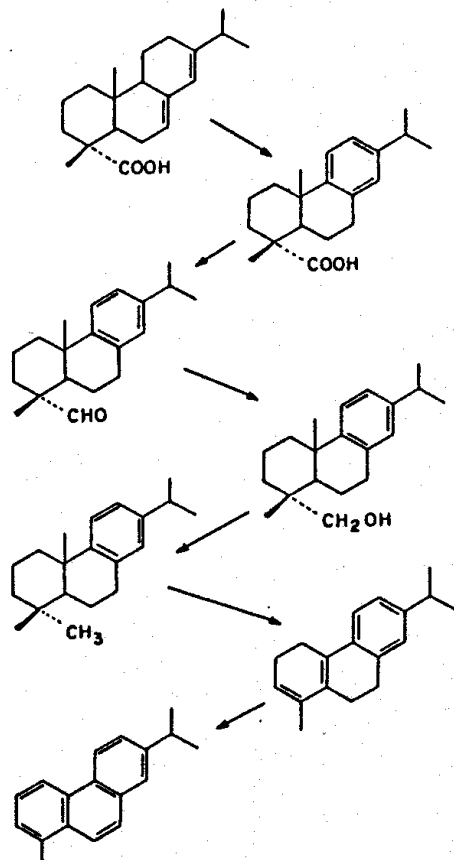


Fig. 7. Hypothetical degradation scheme of abietic acid to retene.

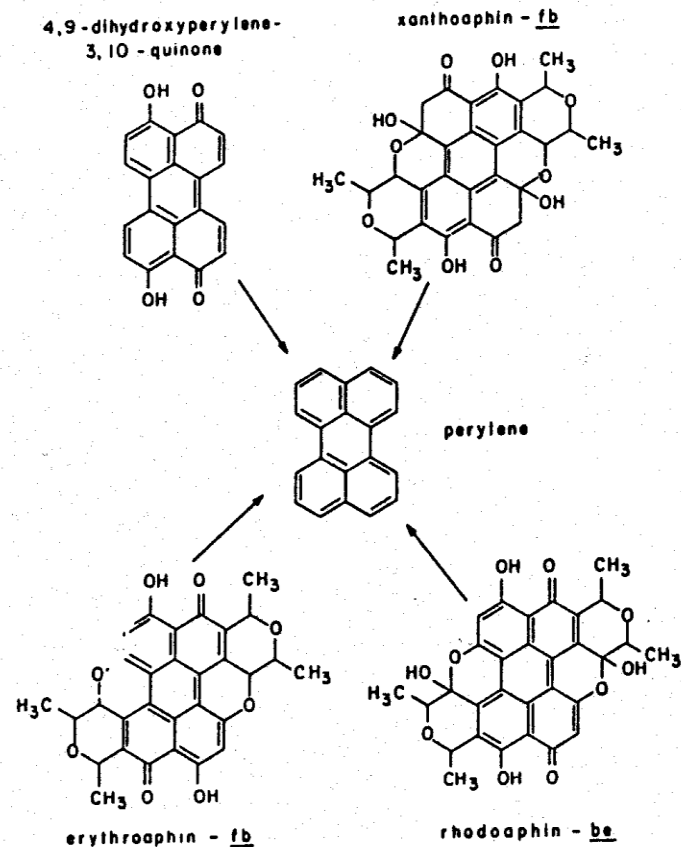
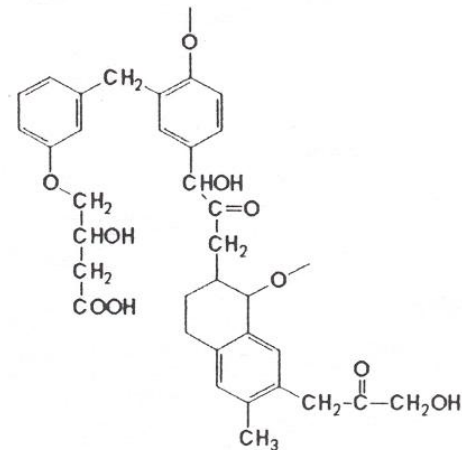
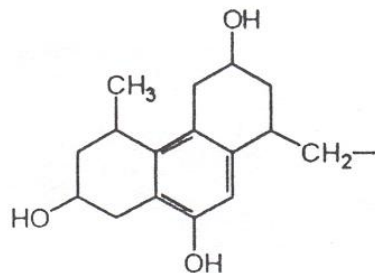
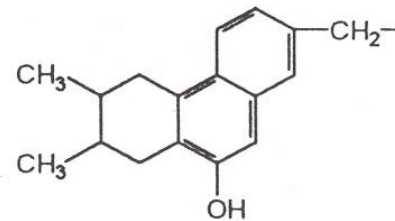
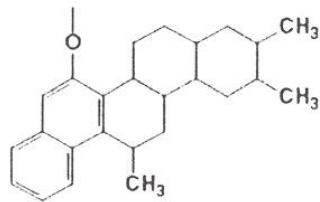


Fig. 9. Structures of some extended quinone pigments which may be possible precursors of perylene in sediments. Stereochemistry is not given.

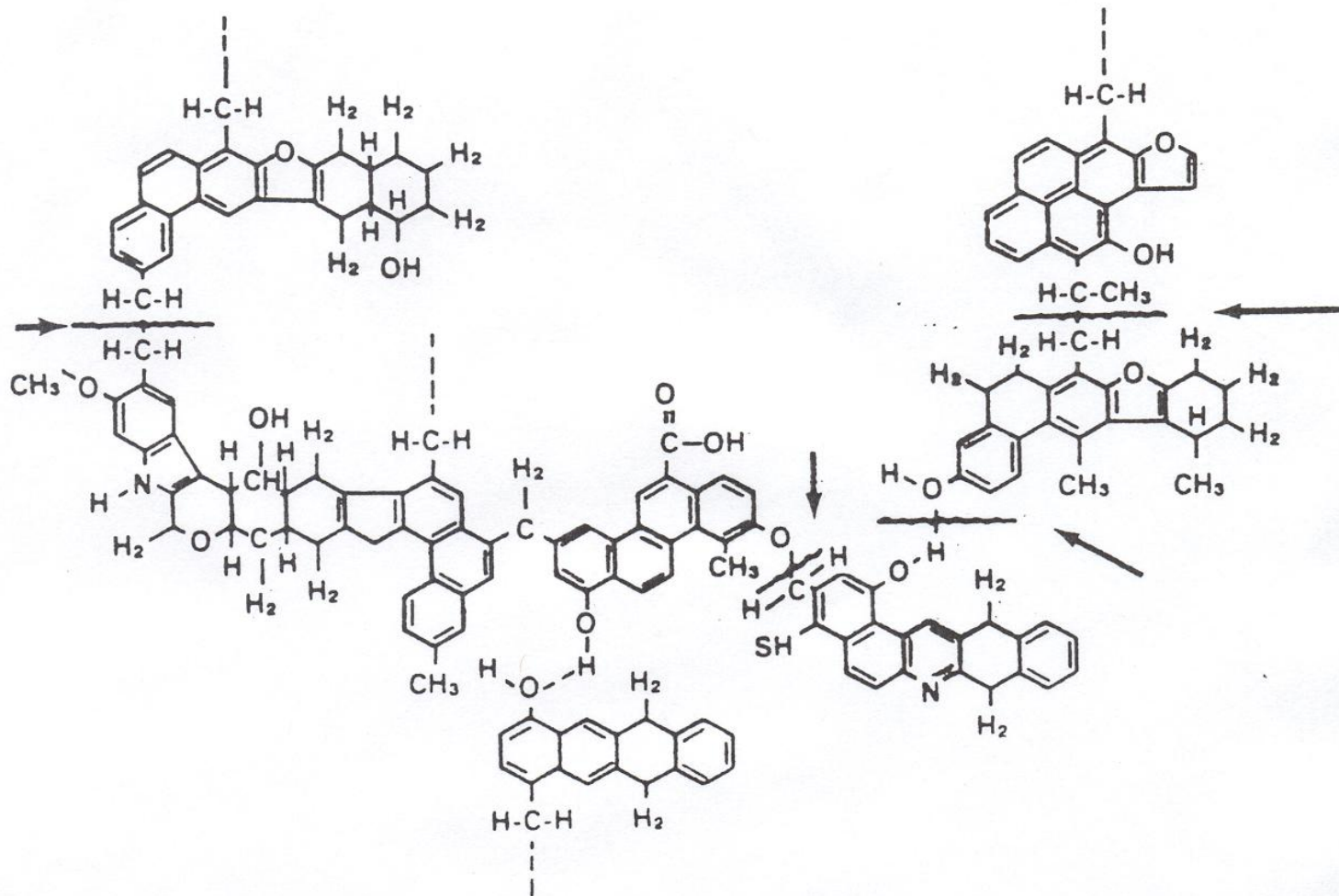
Přírodní zdroje PAHs

Polyaromatické struktury v uhlí

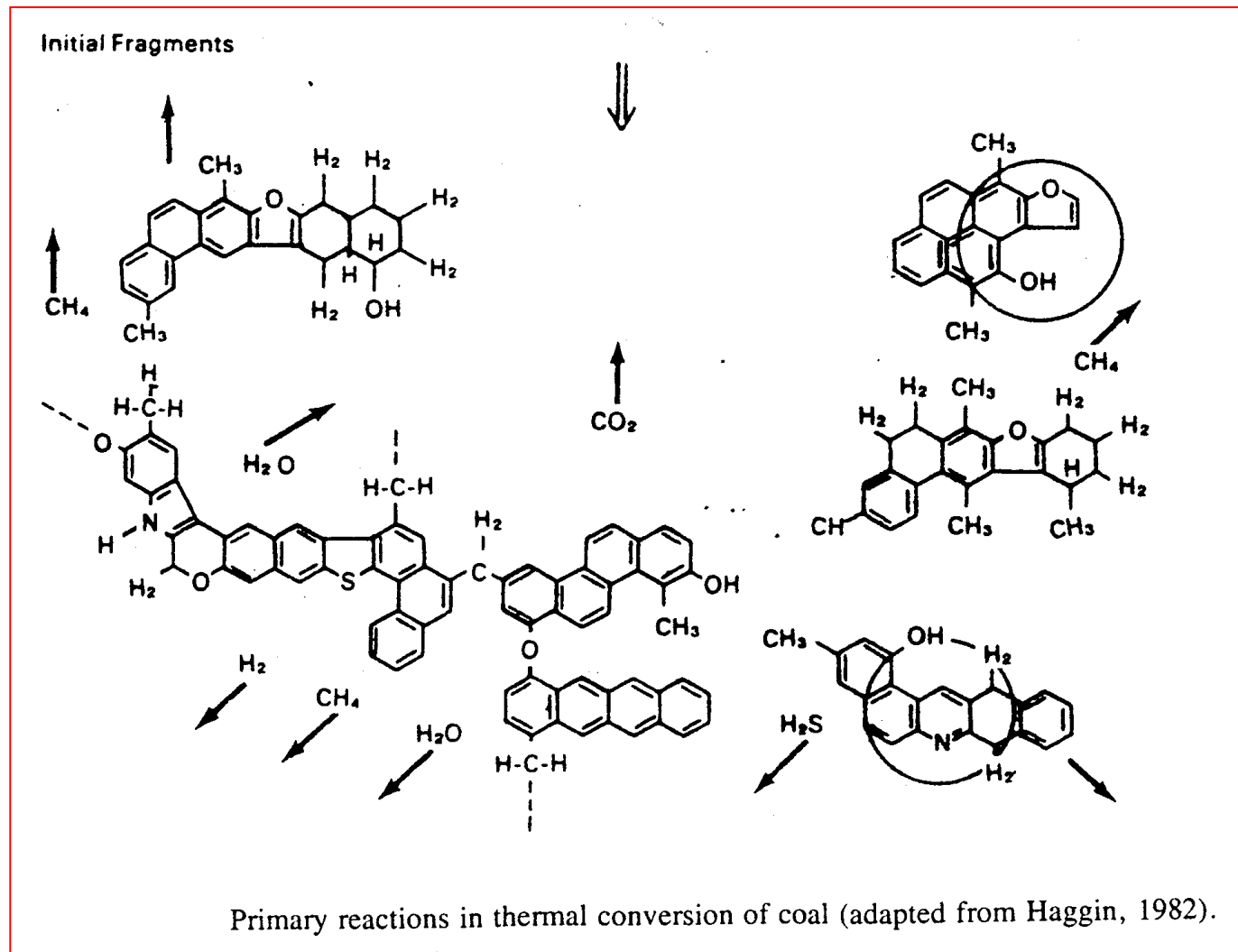


Přírodní zdroje PAHs - uhlí

Hypothetical Coal Molecule

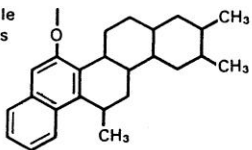


Přírodní zdroje PAHs - uhlí

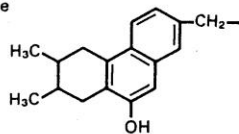


Přírodní zdroje PAHs

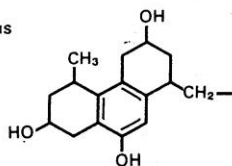
Low Volatile Bituminous



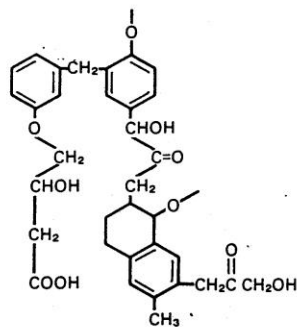
High Volatile Bituminous



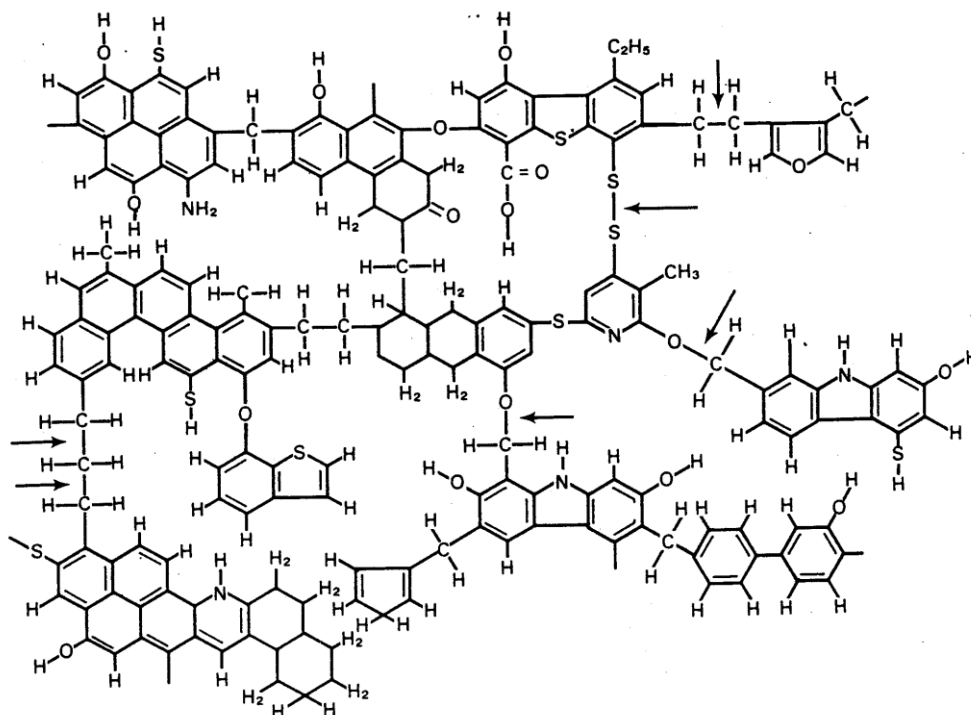
Sub-bituminous



Lignite



Typical organic structural units in various coal ranks (



Representation of functional groups in coal; arrows indicate weak bonds

Vznik PAHs při spalovacích procesech

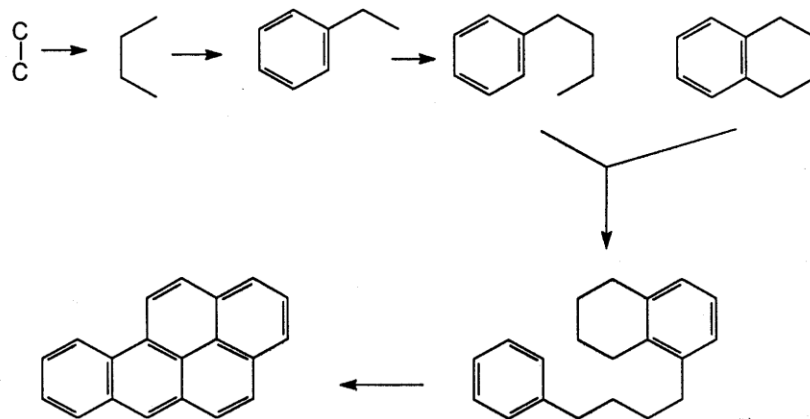
Jestliže je směs organických látek obsahujících uhlík a vodík vystavena **teplotám vyšším než 700 °C**, tzn. **podmínkám pyrolýzy**, resp. podmínkám nedokonalého spalování, dochází k tvorbě nestabilních menších molekul - prekurzorů PAHs a v přítomnosti atomů O, N, S aj. též k tvorbě příslušných heterocyklických analogů.

Tyto fragmenty, vesměs radikály, se **rekombinují při vysokých teplotách (500 – 800 °C)** za vzniku poměrně stabilních aromatických uhlovodíků.

Vznik PAHs při spalovacích procesech

Vysoce reaktivní fragmenty se stabilizují uzavřením kruhu, kondenzací, dehydrogenací, Diels - Alderovými reakcemi, rozšířením kruhu a jinými způsoby za vzniku různorodých polycyklických systémů.

Mechanismus vzniku benzo[a]pyrenu pyrosyntézou



(Badger et al., 1966)

Vznik PAHs při spalovacích procesech

Výsledek pyrosyntézy je funkcí mnoha proměnných, v neposlední řadě též přítomností redukční atmosféry uvnitř plamene, kde řetězová radikálová propagace dosahuje většího rozsahu a dochází tak k tvorbě složitých molekul PAHs.

Tvorba těchto velkých molekul je podporována přítomností radikálů vyšší molekulové hmotnosti.

Nejvýznamnější environmentální zdroje PAHs

V současnosti se předpokládá, že se každoročně dostává okolo 43 000 t PAHs do atmosféry a kolem 230 000 t do vod.

Největší podíl na emisích PAHs mají **stacionární zdroje, především procesy výroby tepelné a elektrické energie spalováním uhlí (až 90 %).**

Výskyt PAHs v potravinách

Příčiny kontaminace:

Kromě kontaminace z výše uvedených zdrojů i **některé technologické zásahy, prováděné během výroby potravin.**

Endogenní tvorba PAHs při tepelné úpravě potravin je za běžných podmínek zanedbatelná.

Pouze v extrémních případech, např. přepálením tuku (při teplotách kolem 500 °C) vznikají PAHs, přičemž **prekursory jsou zejména steroidy.**

Výskyt PAHs v potravinách

Mnohem významnější je **exogenní znečištění**, kdy potraviny přicházejí do styku se zplodinami hoření při **grilování, přímém sušení, pražení a především uzení**.

Rozhodujícím faktorem, ovlivňujícím množství PAHs v uzeném výrobku je **jejich obsah v udícím kouři**, který je podmíněn teplotou vyvíjení kouře, jeho následnou úpravou a surovinou použitou k jeho výrobě.

Při dodržení optimálních technologických podmínek je však množství především karcinogenních PAHs přijímaných v takto upravených výrobcích minoritní ve srovnání s některými dalšími zdroji PAHs, ovlivňujícími obsah těchto polutantů v potravinách.

Degradace PAHs

Navzdory relativně značné stabilitě aromatického jádra, vyplývající ze značné hodnoty negativní rezonanční energie, může v **prostředí docházet k degradaci** polycyklických aromatických uhlovodíků.

Tyto látky jsou ve svém **základním stavu** vystaveny různým typům reakcí jako elektrofilní a nukleofilní substituci, 1,2- a 1,4-cyklo- adičním reakcím, oxidaci, hydrogenaci, intra- a intermolekulárním kondenzačním reakcím, některé PAHs a strukturně příbuzné heteroaromatické systémy mohou také podléhat přesmykům katalyzovaným Lewisovými kyselinami.

Degradace PAHs

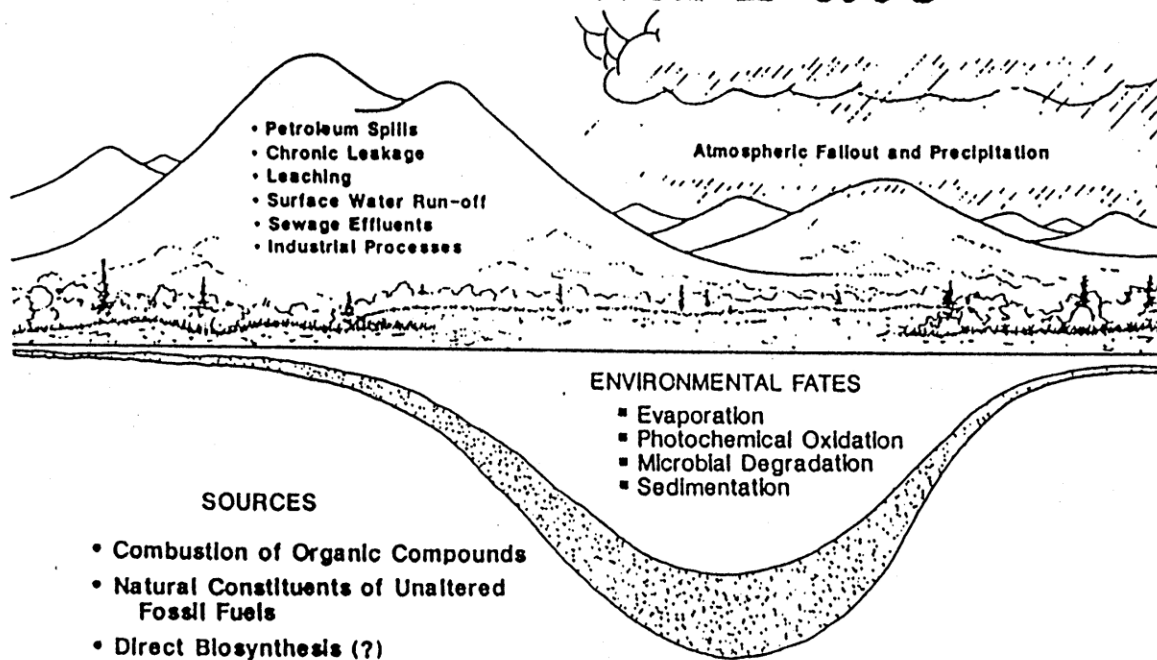
Obecně lze konstatovat, že při studiu degradace PAHs je nutné mít na zřeteli fakt, že pro danou sloučeninu roste počáteční rychlost transformace s vyšší počáteční koncentrací a zároveň se snižuje s rostoucím počtem kondenzovaných jader v molekule.

Pokles koncentrace PAHs je podmíněn jednak fyzikálně-chemickými vlastnostmi prostředí, jednak ději biochemickými čili enzymově katalyzovanými reakcemi.

V závislosti na charakteru prostředí probíhají degradační reakce různého typu s odlišnou intenzitou.

Environmentální osud PAHs

PAHs Environmental Fate



Schematic representation of the sources, occurrence, accumulation, and disposition of PAH in the environment.

PAHs v atmosféře

Značné množství PAHs je emitováno do ovzduší.

Ve volném ovzduší bylo identifikováno více než **100 PAHs**.

Tyto sloučeniny jsou přednostně **vázány na povrch atmosferických tuhých částic**, ale vyskytují se i v plynné fázi.

Ve volné atmosféře dochází jednak k jejich **rozkladu slunečním zářením** a jednak k jejich **změnám reakcemi s ostatními chemickými látkami přítomnými v atmosféře**.

PAHs v atmosféře

Významným typem reakcí PAHs v atmosféře jsou **reakce probíhající na povrchu tuhých částic**, se kterými jsou často emitovány.

PAHs se dostávají na povrch tuhých částic **kondenzací a adsorbčním mechanismem**.

Jsou **primárně generovány v plynné fázi a v průběhu emise dochází k sorpci** na vznikající tuhé částice spojené s kondenzací při ochlazování emisí.

U méně těkavých PAHs dochází ke **konverzi z plynné fáze na tuhou** v relativně krátkém čase po emisi.

Těkavější PAHs jsou emitovány **převážně v plynné fázi**.

PAHs v atmosféře

PAHs sorbované na povrchu popílku vykazují odlišné chemické chování než PAHs sorbované na jiné tuhé částice nebo v roztoku.

Výsledkem je stabilizace PAHs proti chemické oxidaci na jedné straně, ale podpoření spontánní nefotochemické oxidace pro určité PAHs na straně druhé.

Kromě oxidace mohou PAHs v atmosféře podléhat dalším typům reakcí, jejichž výsledkem jsou deriváty s různou karcinogenní aktivitou.

Faktory ovlivňující distribuci PAHs v atmosféře mezi plynnou a tuhou fází

- ↪ Tenze par PAHs (jako funkce teploty)
- ↪ Množství jemných částic (vhodný povrch pro sorpci PAHs)
- ↪ Teplota ovzduší
- ↪ Koncentrace PAHs
- ↪ Afinita jednotlivých PAHs k organické matici částic
- ↪ Velikosti částic

Faktory ovlivňující distribuci PAHs v atmosféře mezi plynnou a tuhou fází

Velikosti částic:

- ↪ až 75% PAHs může být vázaných na povrch částic respirabilní frakce ($< 1 \mu\text{m}$)
- ↪ relativně málo těkavé PAHs jsou převážně vázány na povrch tuhých částic o velikosti $< 1 \mu\text{m}$; tato skupina vzniká během procesu adsorpce
- ↪ těkavější PAHs s výjimkou fluorantenu jsou vázány na částice $> 1 \mu\text{m}$, což je spojeno převážně s procesem kondenzace.

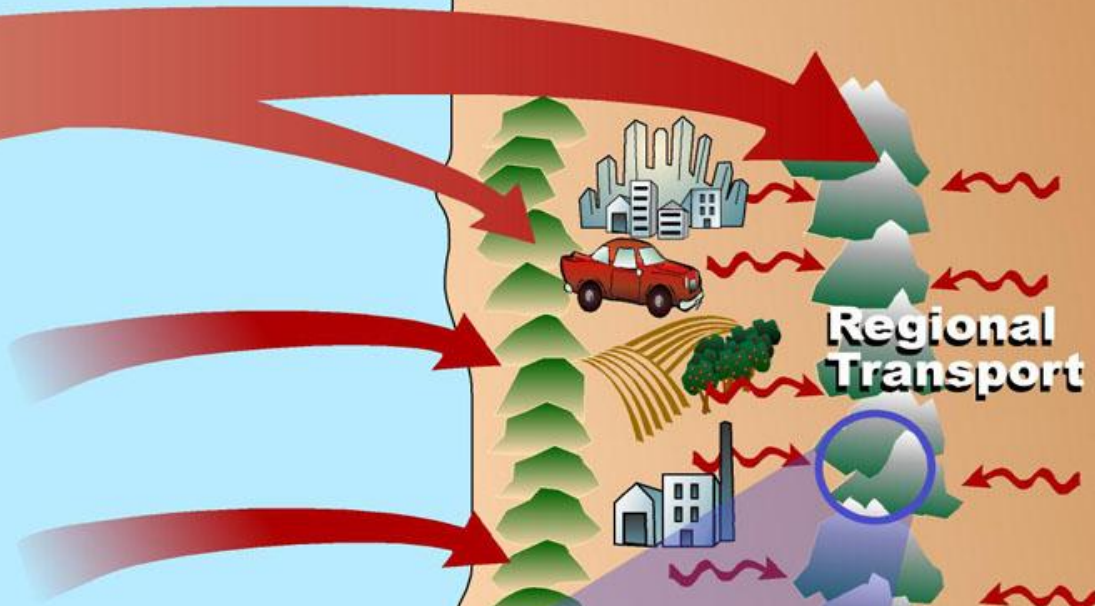
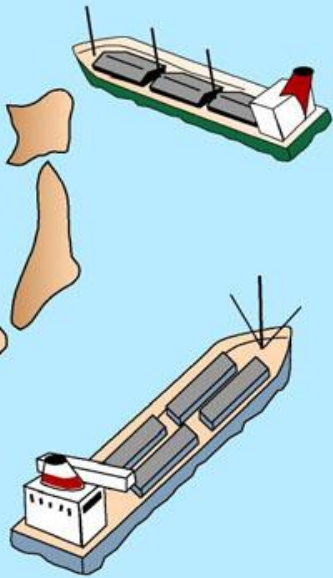
Procesy PAHs v atmosféře

Pokud se PAHs dostanou do atmosféry, mohou podléhat celé řadě atmosférických procesů:

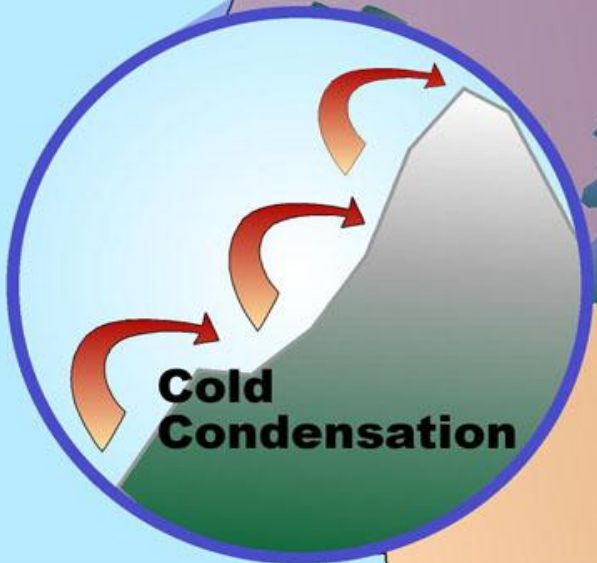
- ↪ Distribuce
- ↪ Transport
- ↪ Depozice
- ↪ Degradace

Množství a distribuce PAHs v atmosféře jsou závislé nejenom na velikosti emise, ale také na stabilitě PAHs v atmosféře.

Long Range Transport



Regional Transport



Cold Condensation

Atmosférické děje spojené s vymizením PAHs

- (1) Fyzikální vymizení pomocí procesů suché a mokré atmosférické depozice
- (2) Atmosférický transport a disperze spojená s pohybem vzdušných mas, turbulencí a konvekcí
- (3) Atmosférická degradace nebo konverze reakcí s jinou částicí nebo sloučeninou anebo fotochemickou reakcí
- (4) Výměna mezi plynnou a tuhou fází posunem fázové rovnováhy

Atmosférické děje spojené s vymizením PAHs

Doba setrvání PAHs sorbovaných na povrchu tuhých částic v atmosféře a transport do různých oblastí jsou řízeny velikostí částic, meteorologickými podmínkami a atmosférickou fyzikou.

Vysoce reaktivní PAHs se v atmosféře snadno rozkládají reakcemi s ozónem a dalšími oxidanty.

Degradační časy se pohybují v rozmezí od několika dnů do šesti týdnů pro PAHs adsorbované na částice o průměru menším než 1 μm (při absenci srážek) nebo v rozmezí od méně než 1 den do několika dnů pro PAHs adsorbované na větší částice.

Fotochemické atmosférické přeměny PAHs

Jsou obecně považovány za **nejdůležitější atmosférické reakce PAHs v obou fázích.**

Jednou z nejběžnějších fotooxidačních reakcí PAHs je **vznik endoperoxidů**, ze kterých řadou reakcí mohou vznikat chinony.

Chemické a fotochemické reakce PAHs v atmosféře mohou **ovlivňovat různé faktory**, např. intenzita světla, koncentrace plynných polutantů (O_3 , NO_x , SO_x) a fyzikálně-chemické charakteristiky částic nebo substrátů, na které jsou PAHs sorbovány.

V závislosti na těchto faktorech může atmosférická doba života například benzo[a]pyrenu kolísat od 10 minut do 72 dnů.

Fotochemické atmosférické přeměny PAHs

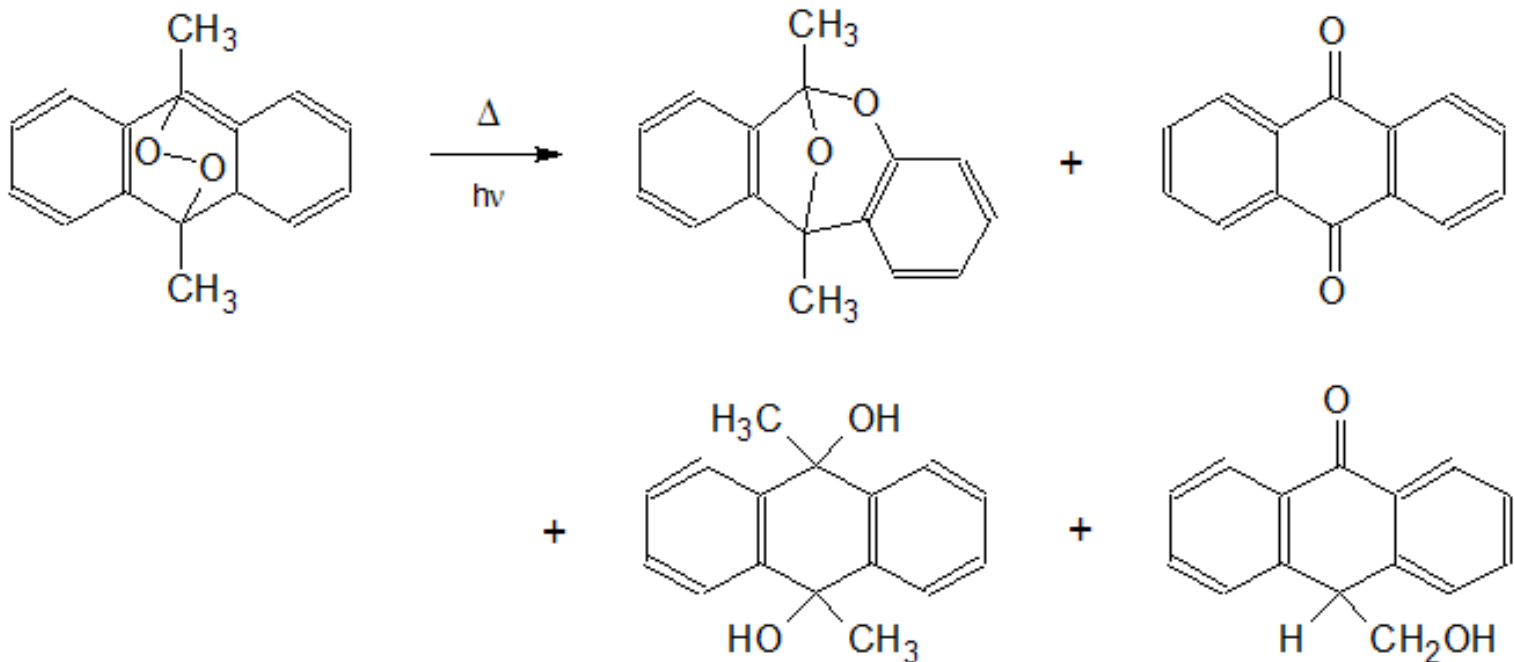
Nejběžnější průběh fotooxidačních reakcí vede zřejmě přes vznik endoperoxidů.

Obvykle jsou na molekule příslušného PAH pro vznik endoperoxidu nutné dvě pozice stejného druhu.

Fotochemické atmosférické přeměny PAHs

Fotolýza nebo pyrolýza endoperoxidů PAHs vede k různým reakčním produktům **cestou dealkylace a štěpení kruhu**, jak je ilustrováno možnými pyrolýzními produkty 9,10-dimethylantracen-peroxidu (rovnice A).

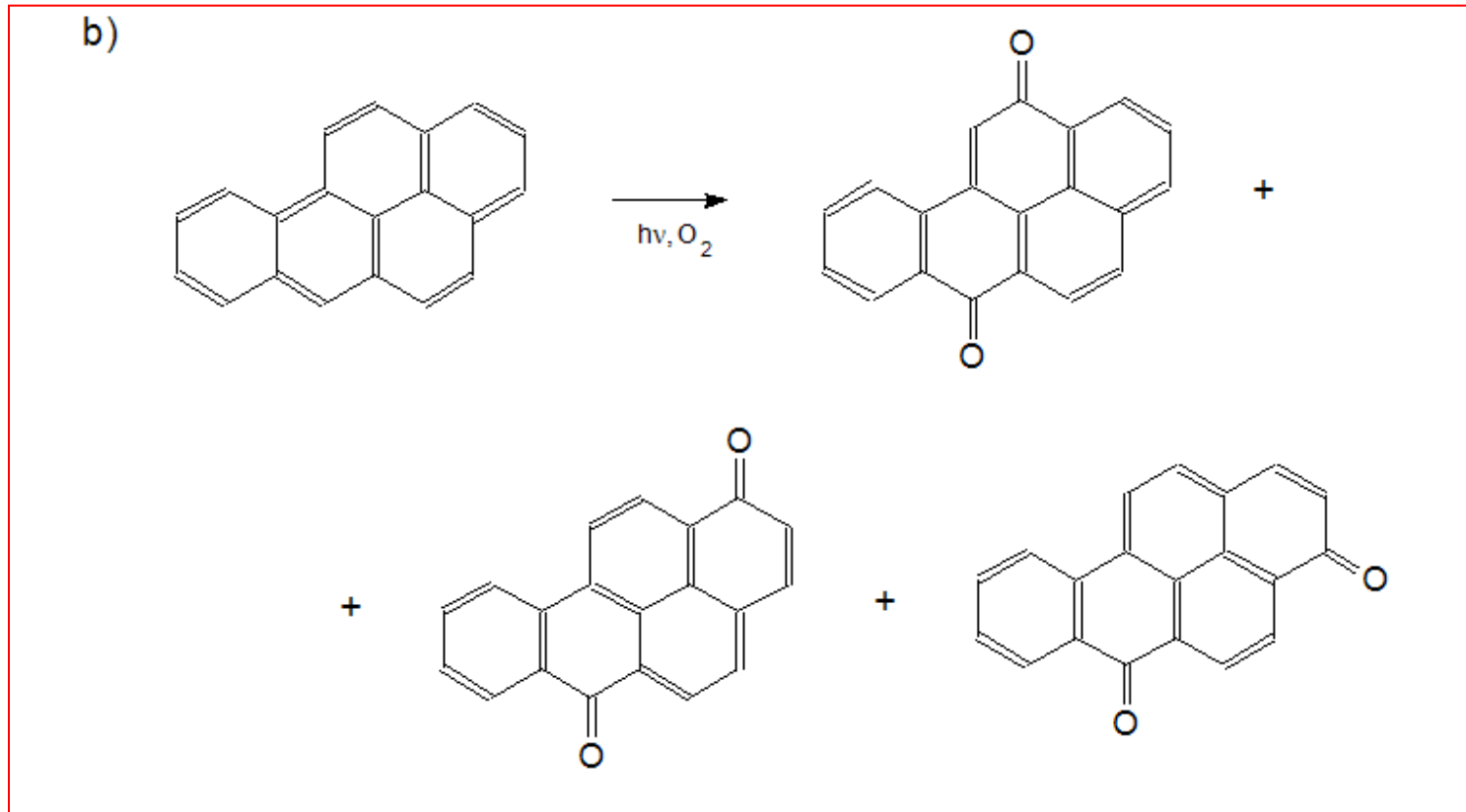
a)



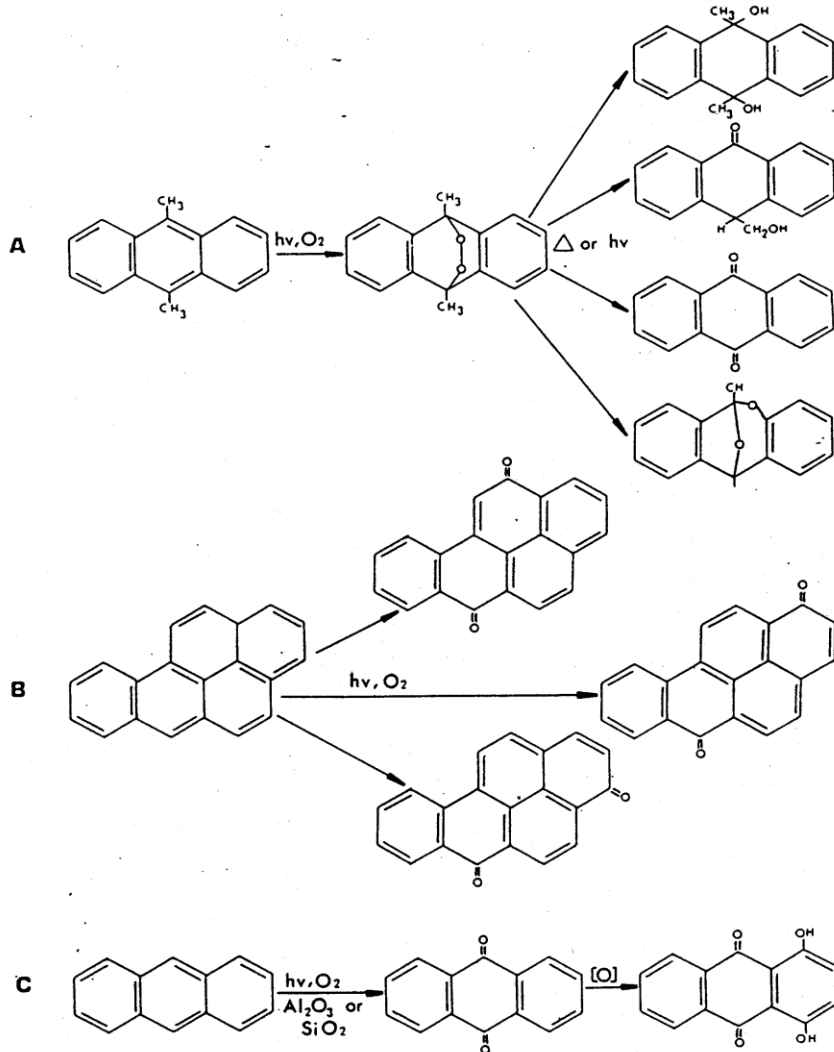
Fotochemické atmosférické přeměny PAHs

Chinony mohou vznikat i tehdy, kdy endoperoxidy nemohou být ze sterických důvodů tvořeny.

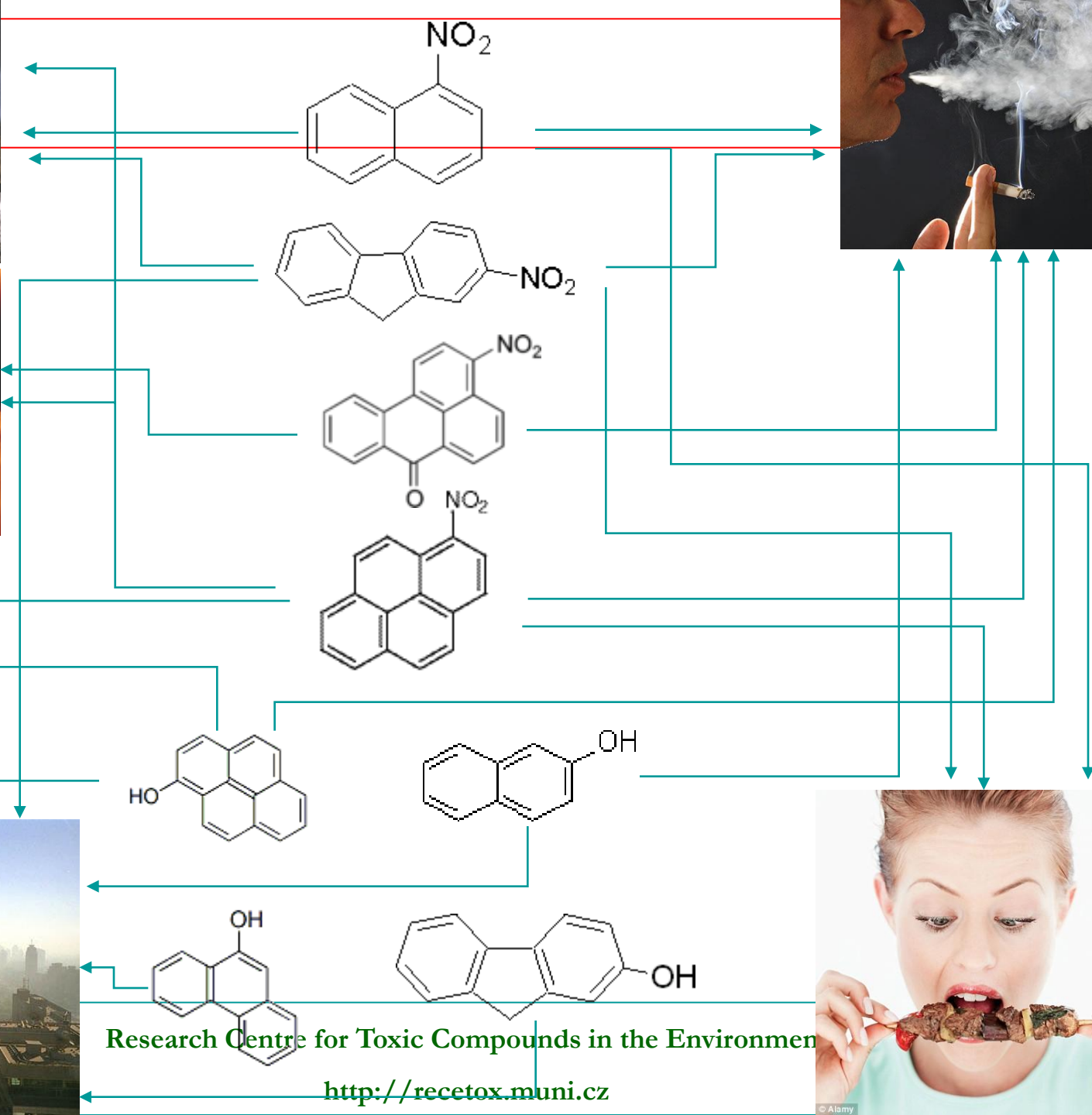
Tak např. BaP může po ozáření poskytnout mj. směs tří chinonů (rovnice B).



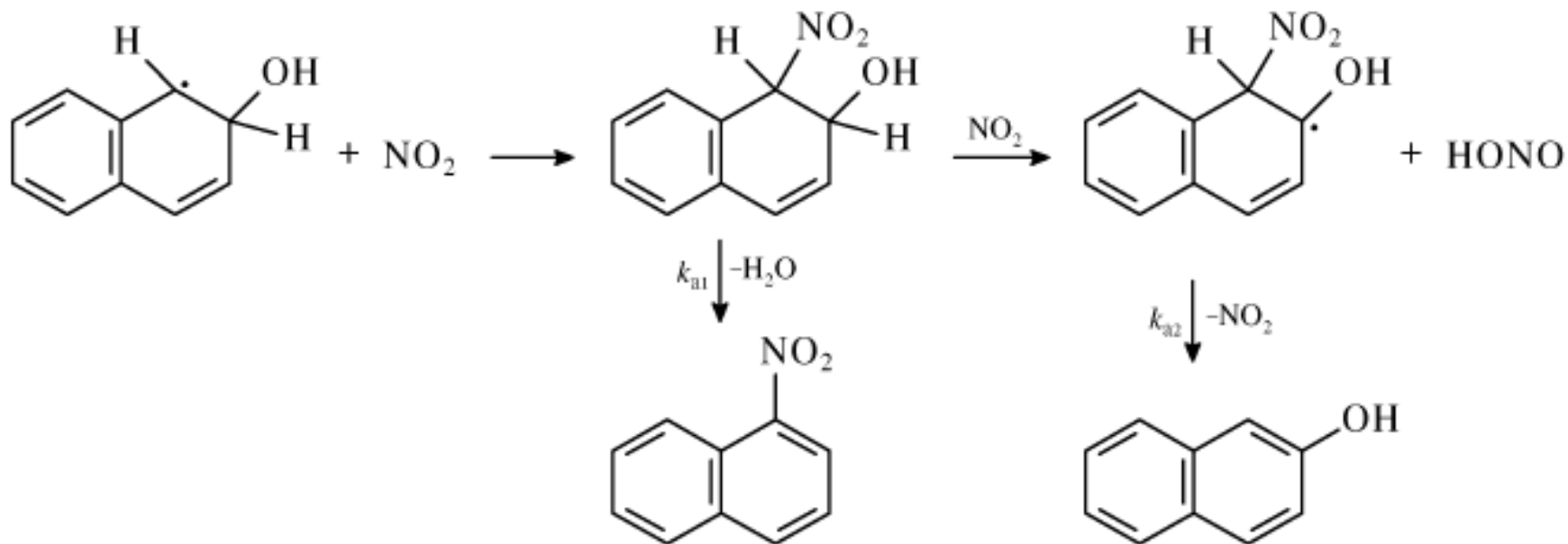
Fotochemické atmosférické přeměny PAHs



Types of reactions proposed for the photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. A, Photooxidation of 9,10-dimethylanthracene through a 9,10-endoperoxide intermediate to yield several oxygenated products. B, Photooxidation of benzo[a]pyrene to the 6,12-, 1,6-, and 3,6-diones. C, Photooxidation of anthracene adsorbed to silica gel or alumina to 1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone



Vznik oxy- a hydroxy-PAH

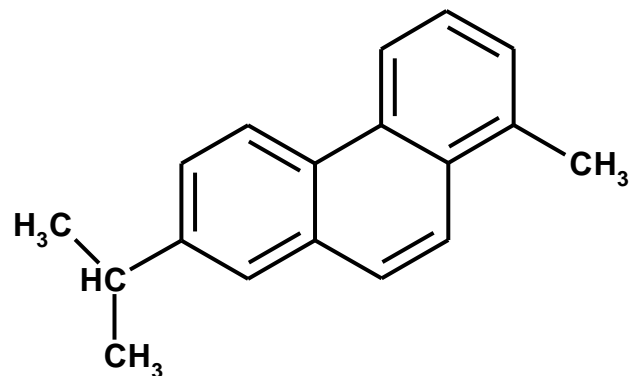


Spolupůsobení radikálů dusíku při tvorbě hydroxy-PAHs

(Feilberg, 1999)

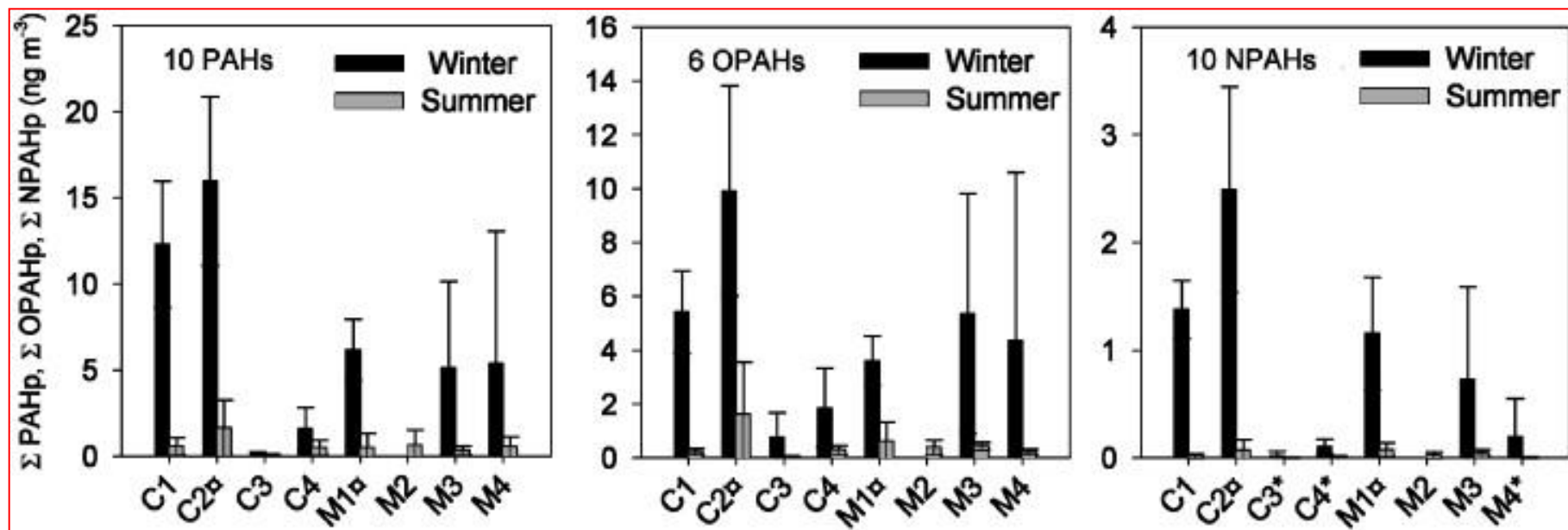
Vznik alkyl PAHs

- ↪ Odlišný od předchozích skupin derivátů
- ↪ **Zdrojem** jsou samotné pohonné hmoty (jsou jejich hlavní aromatickou složkou)
- ↪ Ve spalovacích motorech dochází k **jejich rekombinaci a částečné degradaci** (rozlišení petrogenního x pyrogenního původu)
- ↪ **Vznikají spalováním biomasy**



reten

Hladiny derivátů PAH v prostředí



Albinet, 2008

Kampaň v alpských údolích (C = údolí Chamonix, M = údolí Maurienne) ze zimy 2002 – 2003 a léta 2003

Hladiny derivátů, stabilita v prostředí

Stabilita roste v řadě:

nitro- ~ hydroxy- ~ alkyl- < PAHs < oxy-

Uměna rozdělení plynná fáze/částice:

oxy-PAHs ~ PAHs

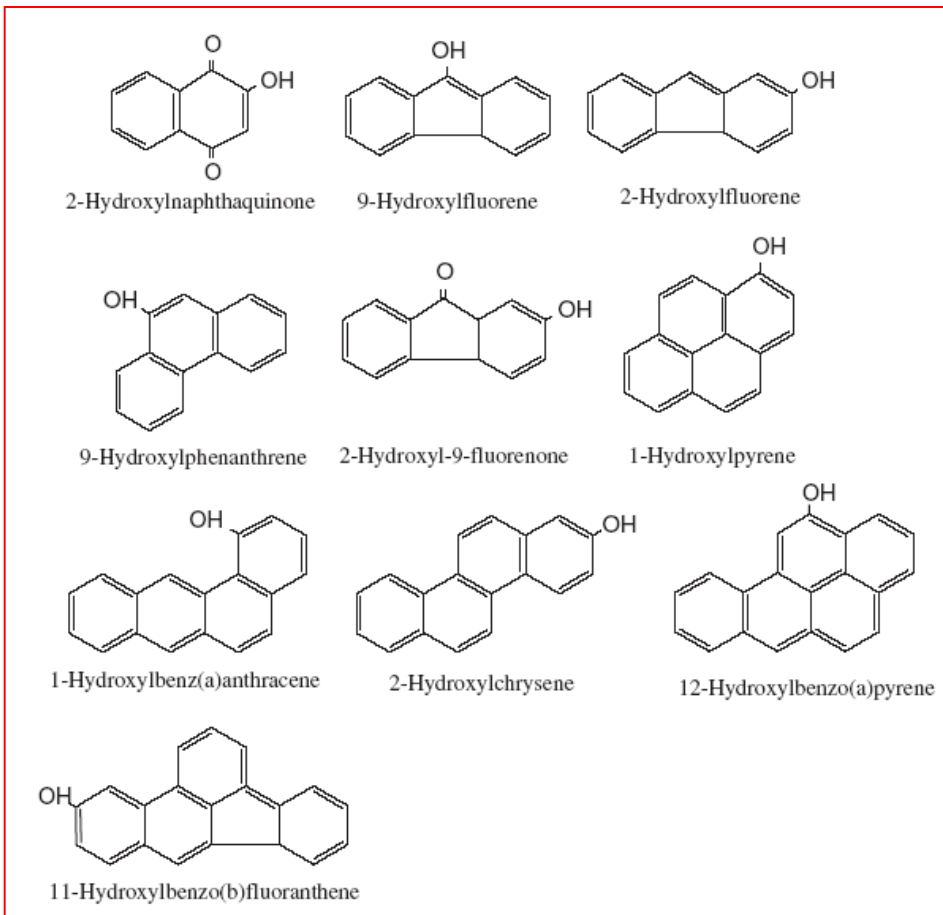
nitro-PAHs < PAHs o dva řády

hydroxy-PAHs < PAHs o jeden až tři řády

alkyl-PAHs ~ PAHs

Hladiny hydroxy-PAHs

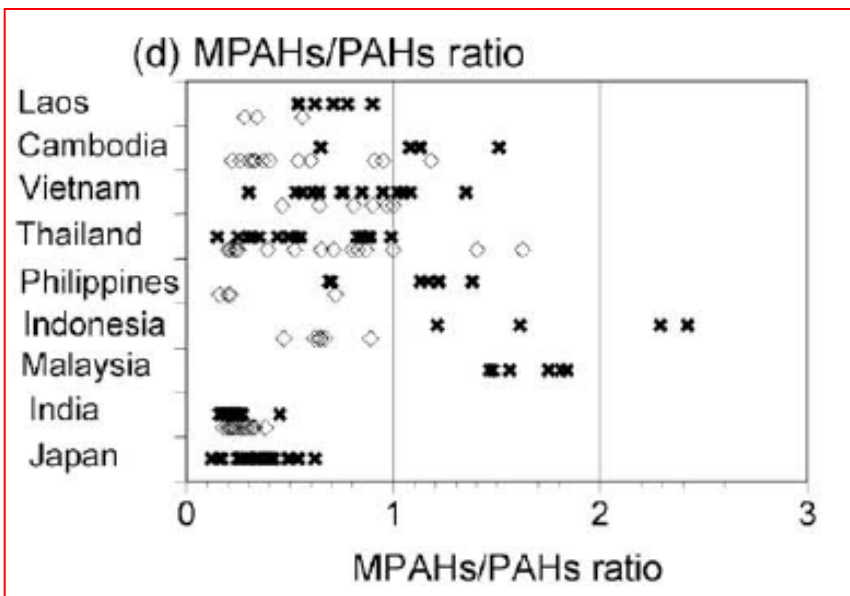
Nanjin, Čína (Wang 2007)



	léto		zima	
	den	noc	den	noc
I. PAH ng m⁻³				
Fenantren	0.2	0.2	0.3	
Antracen	0.2	0.3	0.3	
Fluoranten	1.0	1,2	2,1	4,2
Pyren	1.0	1,1	5,7	10
Benzo(a)anthracene	0.2	0.9	4.0	7,8
Chrysen	1,8	2,3	6,7	10
Benzo(b)fluoranthene	12	22	29	41
Benzo(e)pyren	1,7	3,4	3,4	4,9
Benzo(a)pyrene	1,7	2,8	4,4	6,4
Perylen	0.4	0.6	0.3	1,3
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	3,3	5.0	5,5	7,1
Dibenz(a,h)antracen	0.6	2,4	0.9	1,4
Benzo(ghi)perylene	2,7	4,9	4.0	5,4
Antantren	0.3	0.4	0.2	1,1
Koronen	1,8	3,3	1,9	2,7
Suma	29	50	69	104
II. Hydroxy-PAH pg.m⁻³				
2-Hydroxylnaftachinon		9	6	1
9-Hydroxylfluoren	7	2	2	2
2-Hydroxylfluorene	4		10	42
9-Hydroxylfenantren	3	2	3	54
2-Hydroxyl-9-fluorenone	3	27	38	55
1-Hydroxylpyren	1		6	5
1-Hydroxylbenz(a)anthracene	13	13	34	13
2-Hydroxylchrysen	6	3	26	7
12-Hydroxylbenzo(a)pyrene	31		78	26
11-Hydroxylbenzo(b)fluoranten	1	30	2	
Suma	69	87	220	208

Hladiny alkyl-PAHs

MP/P = methyfenantren/fenantren
MPy/Py = methylpyren + methylfluoranten / pyren + flouranten
MC/C = methylchrysen + methylbenzantracen/chrysen + benzantracen

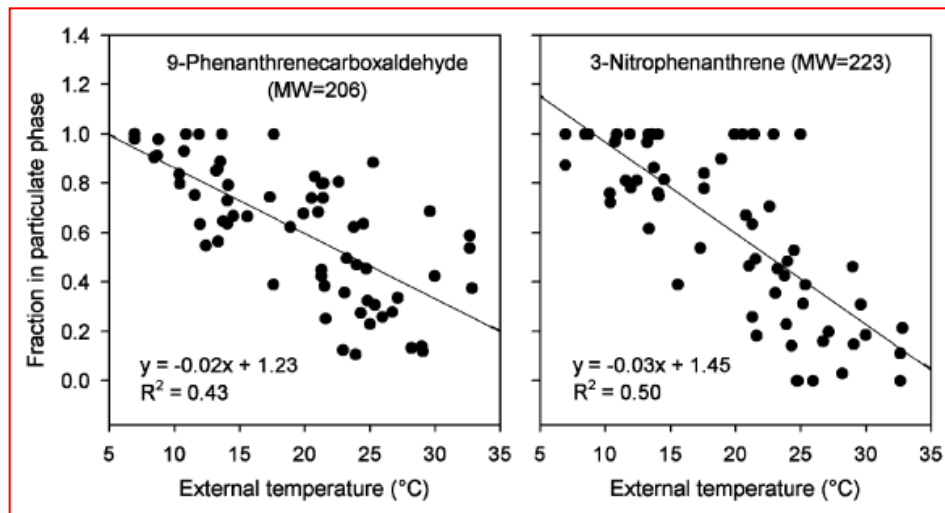
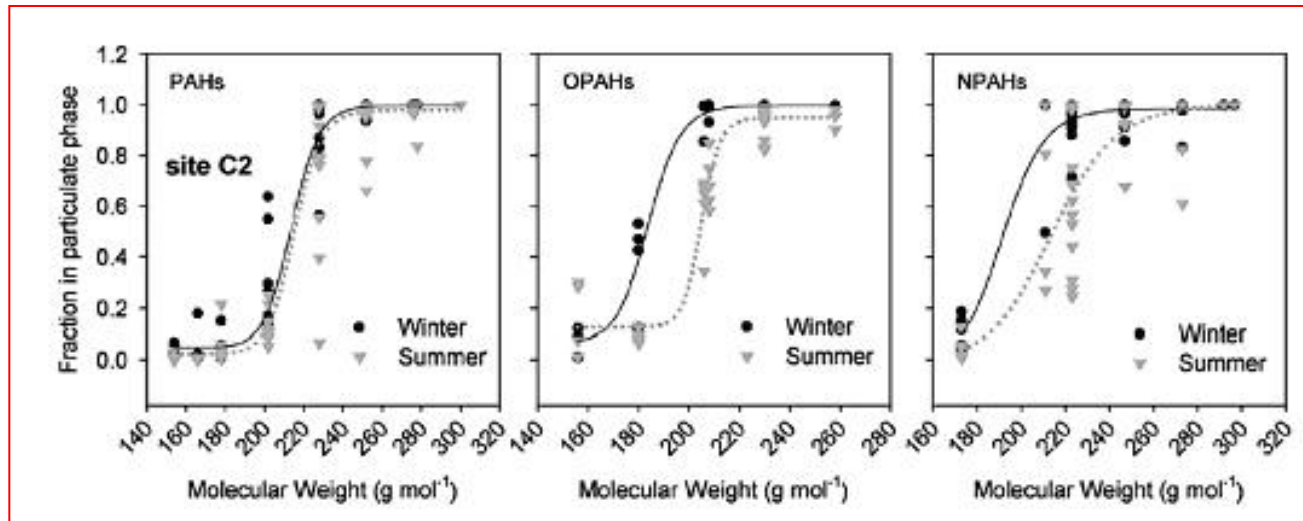


x = městská lokalita sedimenty
 o = venkov emise

Saha, 2008

Type of samples	Sample ID	Total PAHs (ng/g-dry)	MP/P	MPy/Py	MC/C	MPAHs/PAHs	
Crude oil	Umm Shaif	700	4.34	2.41	2.74	3.98	
	Marban	339	3.88	2.82	2.90	3.66	
	Labuan	3060	2.43	0.84	2.53	2.35	
	Miri	480	2.45	1.49	2.14	2.24	
	Tapis	946	3.17	1.31	2.95	3.04	
	Soot Automobile	S-2 Bus	140	0.42	0.16	0.14	0.27
S-3 Bus		73	0.78	0.40	0.08	0.47	
S-12 Bus		158	2.89	0.53	0.34	0.77	
S-4 Taxi		1259	1.12	0.22	0.19	0.31	
S-6 Taxi		721	1.05	0.13	0.10	0.20	
S-13 Taxi		228	1.51	0.16	0.26	0.46	
S-8 Auto		219	3.38	1.41	1.77	2.05	
S-9 Auto		588	1.45	0.26	0.71	0.51	
Cooking (coal)		S-2	41	0.20	0.07	0.12	0.14
		S-5	77	0.31	0.48	1.01	0.83
	S-6	575	0.43	0.25	0.19	0.23	
	S-7	1649	0.36	0.21	0.37	0.31	
Cooking (wood)	WS1	520	0.16	0.07	0.10	0.11	
	WS2	1628	0.07	0.05	0.06	0.05	
	WS5	82	0.12	0.03	0.07	0.07	
	WS8	721	0.14	0.06	0.07	0.09	
Brick manufact.	Ut	98	0.06	0.02	0.09	0.05	
	Kn	78	0.03	0.01	0.07	0.03	
	Hm	96	0.03	0.01	0.06	0.03	

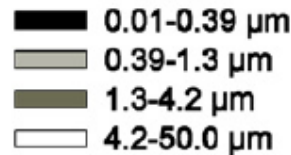
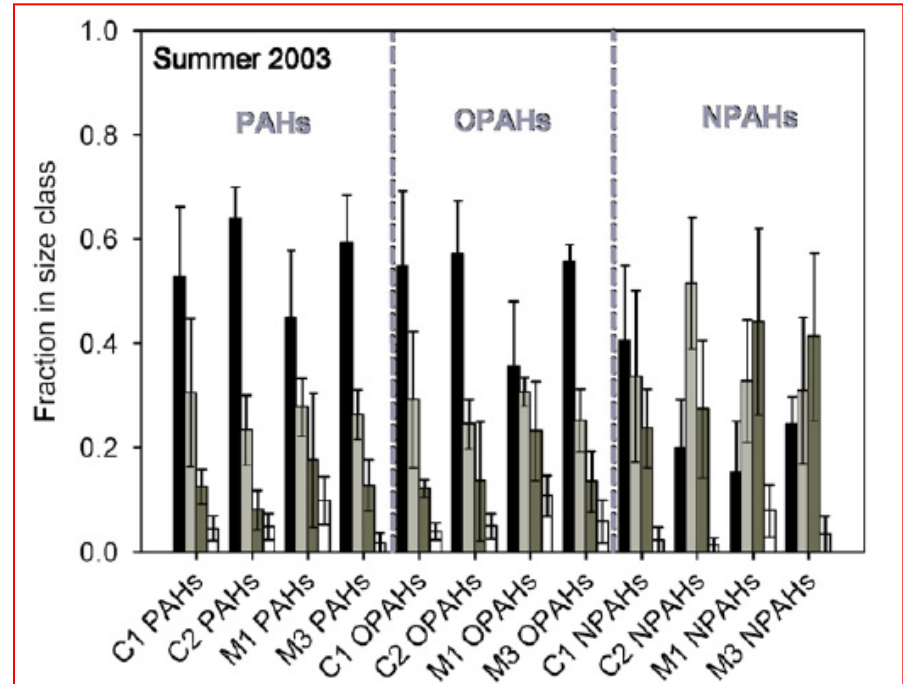
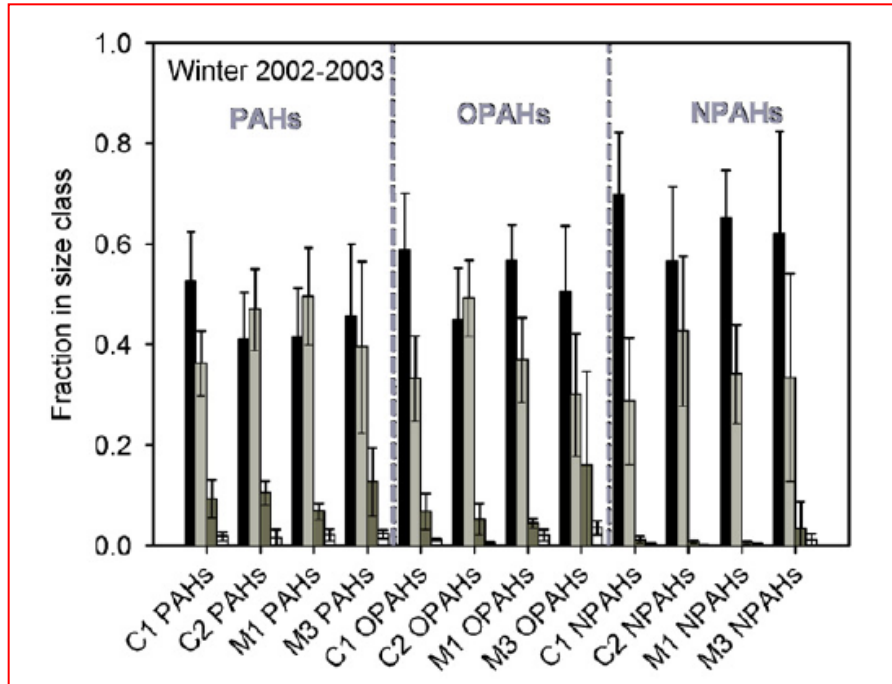
Distribuce derivátů PAHs na částicích



Albinet, 2008

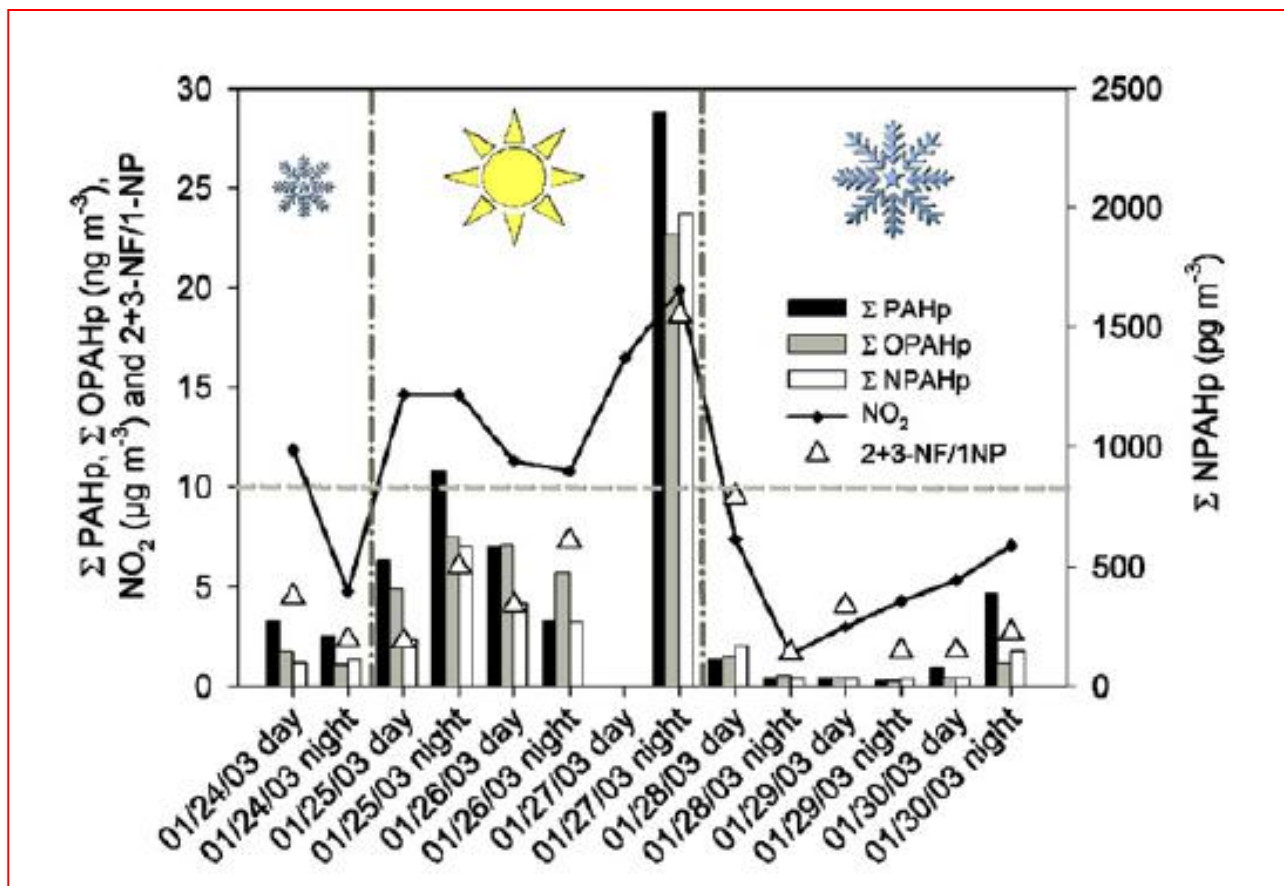
Distribuce derivátů PAHs na částicích

Procentuální zastoupení derivátů PAHs v jednotlivých velikostních frakcích



Albinet, 2008

Distribuce derivátů PAHs na částicích



Závislost naměřených koncentrací PAHs a jejich derivátů na teplotě a denním/nočním režimu a koncentraci NO_2

Fotochemické atmosférické přeměny PAHs

Atmosférická doba života PAHs je obecně menší než 30 dnů.

Celá řada produktů, která při atmosférické degradaci vzniká, vykazuje **mutagenní aktivitu**.

Nejvíce byla mutagenní aktivita pozorována u **produktů reakcí se singletovým kyslíkem a oxidy dusíku**.

Vzhledem k tomu, že PAHs jsou v prostředí většinou asociovány s tuhými částicemi, mají velký význam především **degradační studie týkající se chování PAHs v sorbovaném stavu**.

Fotochemické atmosférické přeměny PAHs

Výsledky studií zabývajících se fotodegradací takovýchto látek v atmosféře naznačují, že **rychlost oxidace závisí jak na charakteru a velikosti částic, tak na typu PAHs**; tyto reakce probíhají zřejmě jinou cestou než přes endoperoxidy.

Sorpce na tuhé částice umožňuje i oxidační reakce některých PAHs ve tmě, tedy ne cestou fotooxidace.

Tak například dochází k úplné oxidaci fluorenu vázaného na tuhé částice ve tmě, zatímco fluoranten a fenantren oxidační reakci ve tmě nepodléhají a antracen a BaP minimálně.

Nesubstituované areny (tj. PAHs s lineární strukturou) snadno tvoří fotodimery reakcí jedné molekuly PAHs excitovaného do singletového stavu s jinou molekulou, která se nachází ve stavu základním.

Nitro-deriváty PAHs (NO₂-PAHs)

Jsou do atmosféry emitovány z řady zdrojů a navíc v ní vznikají reakcemi mezi PAHs a oxidy dusíku nebo kyselinou dusičnou, přítomnými ve znečištěném ovzduší v poměrně velkých koncentracích.

Kyselina dusičná i oxidy dusíku mohou PAHs substituovat nebo oxidovat.

Tyto reakce vedou k přeměně nekarcinogenních PAHs na nitroderiváty PAHs s významnou mutagenní aktivitou.

Rychlost těchto reakcí silně závisí na chemické struktuře jednotlivých PAHs a na podstatě substrátu, na který mohou být PAHs sorbovány.

Nitro-deriváty PAHs (NO₂-PAHs)

Reakce mohou být usnadněny kyselostí povrchu, zvláště přítomností kyseliny dusičné.

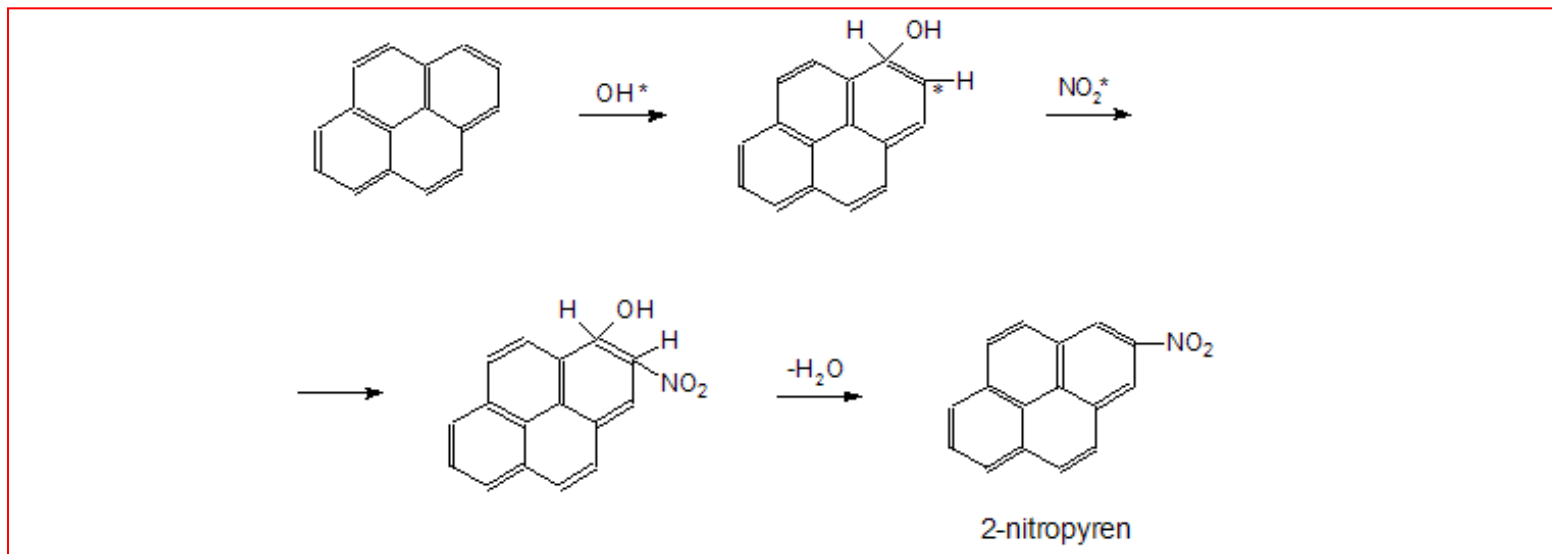
Vznik NO₂-PAHs - tři různé mechanismy:

- (1) Reakce PAHs s radikálem •OH
- (2) Reakce PAHs s radikálem •NO₃
- (3) Radikálová adice NO₂• s PAHs

Nitro-deriváty PAHs (NO_2 -PAHs)

(1) Reakce PAHs s radikálem $\bullet\text{OH}$

Tento mechanismus předpokládá jako iniciační krok reakci PAHs s radikálem $\bullet\text{OH}$ v přítomnosti NO_x a adičně-eliminační vznik nitroderivátu PAHs a molekuly vody. Tímto způsobem je možné vysvětlit vznik 2-nitropyrenů:



Tímto způsobem můžeme spolehlivě vysvětlit vznik nitro-PAHs za dne, resp. v přítomnosti slunečního záření. Jak bylo ale zjištěno, úroveň je prakticky stejná i v noci (při absenci slunečního záření).

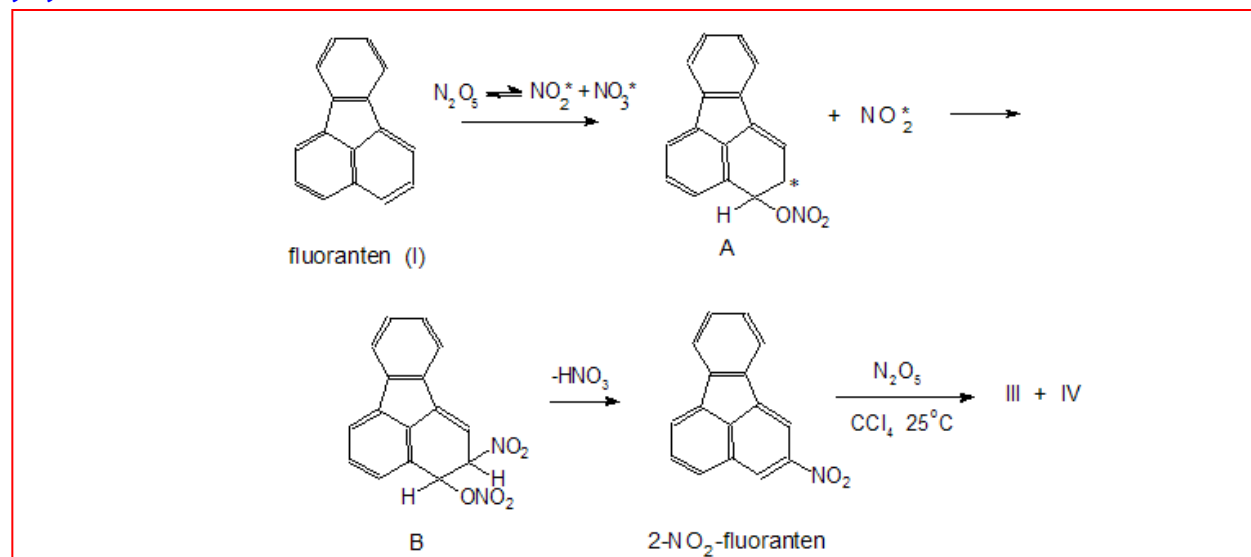
Nitro-deriváty PAHs (NO_2 -PAHs)

(2) Reakce PAHs s radikálem $\bullet\text{NO}_3$

To znamená, že musí existovat další aktivující částice pro iniciační a transformační reakce PAHs probíhající v noci.

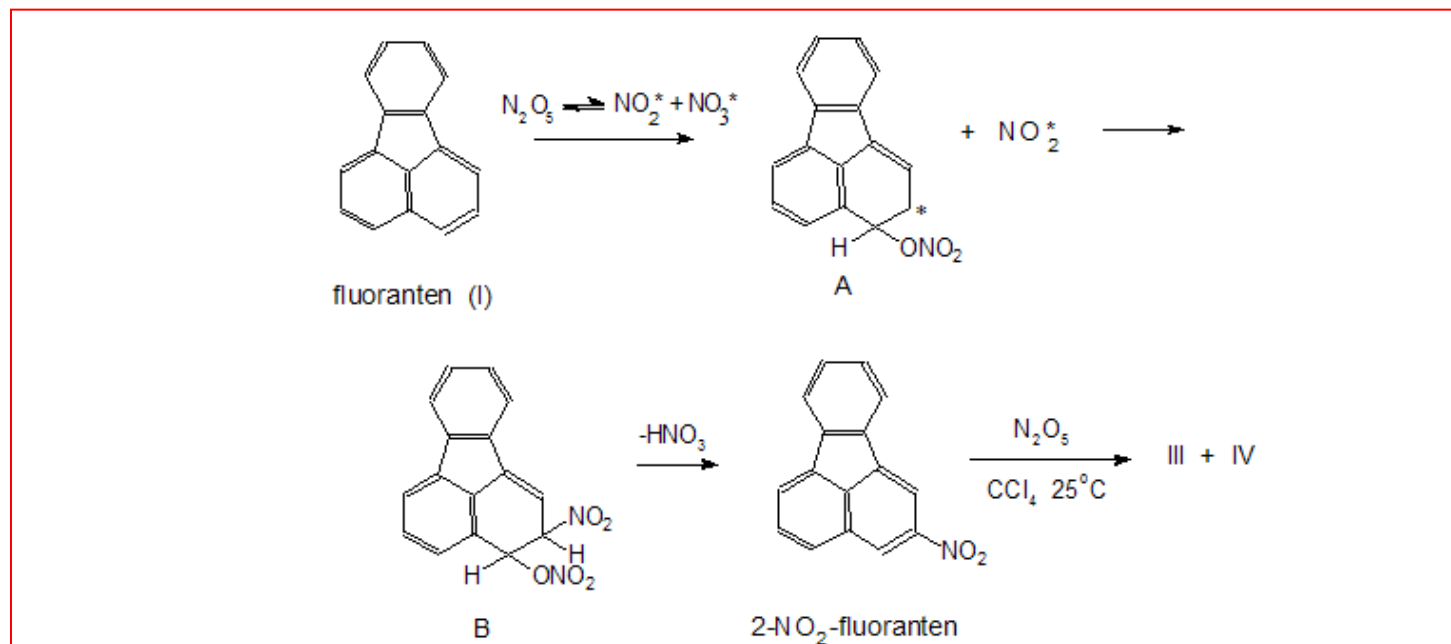
Touto částicí je radikál $\bullet\text{NO}_3$, který je produkován v rovnovážné reakci s N_2O_5 v noci a tak iniciuje noční reakce vzniku.

Například v modelové reakci oxidu dusičného s fluorantenem se předpokládá pro vznik jeho nitroderivátů následující mechanismus, kde (III) = 2,5-dinitro-FLU a (IV) = 1,2,5-trinitro-FLU.



Nitro-deriváty PAHs (NO₂-PAHs)

(2) Reakce PAHs s radikálem •NO₃



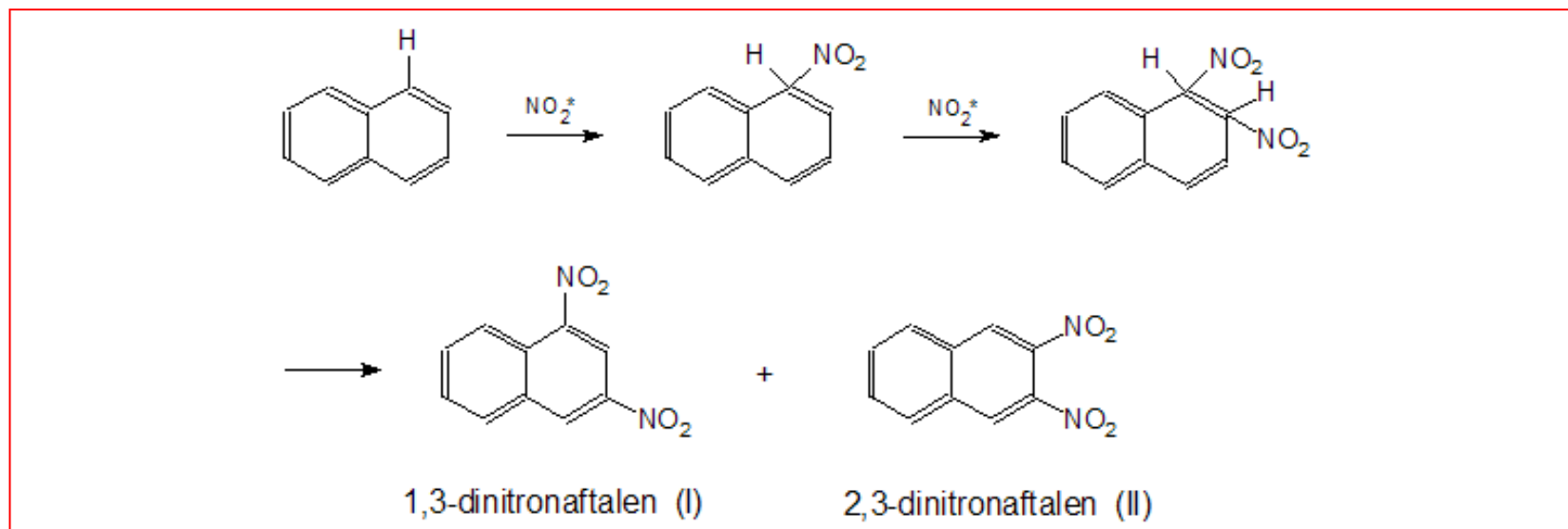
- NO₃ radikál se v prvním kroku reakce aduje na FLU a takto vytvořený radikál (A) potom v rekombinační reakci s NO₂ vytvoří intermediát (B), který se stabilizuje odstěpením HNO₃ za vzniku 2-nitro-FLU (II).

Jak bylo dokázáno v modelové reakci, ten může být dále nitrován N₂O₅ za vzniku (III) a (IV).

Nitro-deriváty PAHs (NO_2 -PAHs)

(3) Radikálová adice NO_2^\bullet s PAHs

Jiným iniciačním krokem reakce vzniku nitro-PAHs může být radikálová adice NO_2 na PAHs:

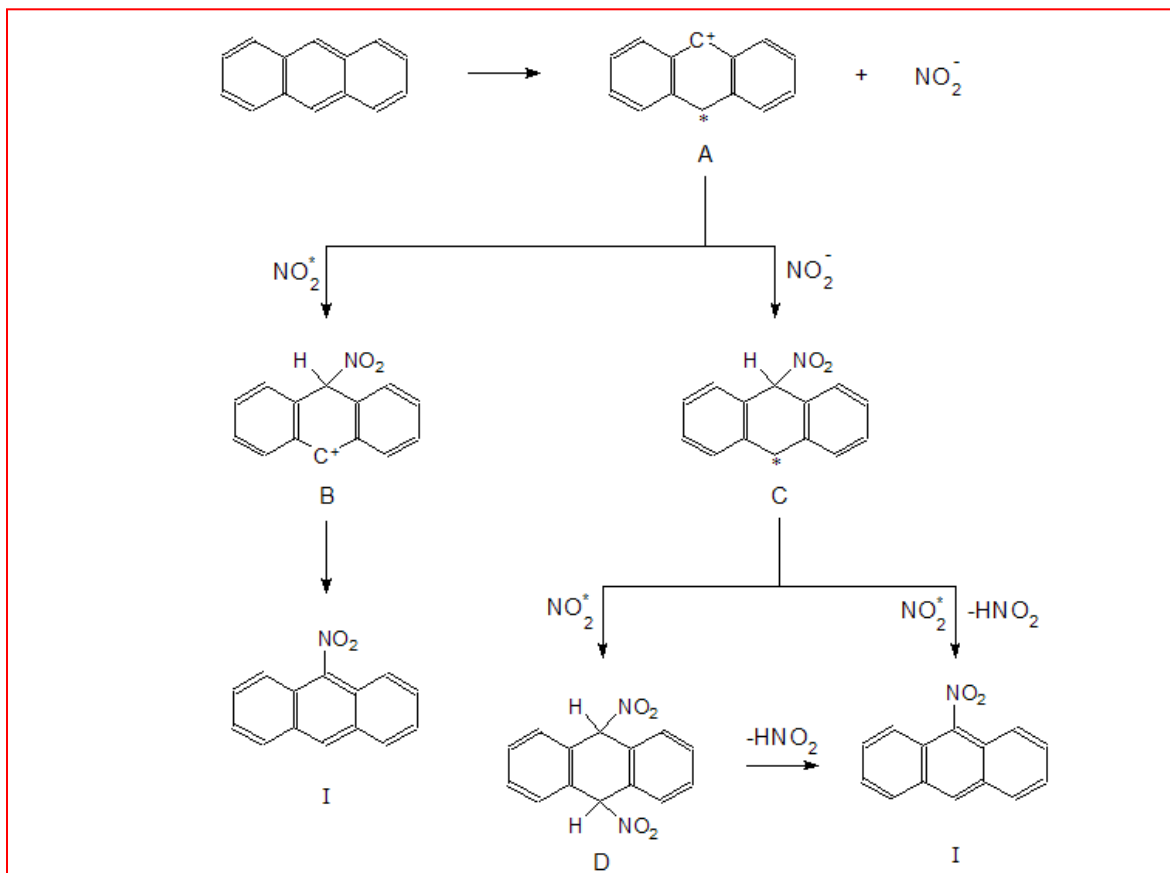


Na základě studií týkajících se nitrace aromátů se předpokládá, že nitrace může probíhat nejen homolytickou substitucí radikálaniontem $\bullet\text{NO}_2^-$, ale také substitucí probíhající s jednoelektronovým přenosem (SET = Single Electron Transfer).

Nitro-deriváty PAHs (NO_2 -PAHs)

(3) Radikálová adice NO_2^\bullet s PAHs

Tak například vznik 9-nitroantracenu je možné vysvětlit tímto mechanismem:



Nitro-deriváty PAHs (NO₂-PAHs)

(3) Radikálová adice NO₂[•] s PAHs

Při přenosu elektronu vznikne v prvním kroku radikálový kation (A) a radikálaniont •NO₂⁻.

Radikálový kationt (A) může dále reagovat s •NO₂⁻ za vzniku radikálu (C) nebo s NO₂ za vzniku kationtu (B), který se odštěpením protonu stabilizuje za vzniku 9-nitroantracenu.

Radikál (C) může dále reagovat s NO₂ na intermediát (D), který se odštěpením HNO₃ stabilizuje na (I).

Radikálové kationty PAH⁺ jsou schopny dlouhé koexistence s jinými PAHs v rámci následující rovnováhy:



To může vést v chemii ovzduší (na povrchu aerosolové částice) ke vzniku **nových PAHs**.

Atmosférická degradace nitro-derivátů PAHs

Dosavadní znalosti chemie a osudu nitroderivátů PAHs jsou velmi omezené.

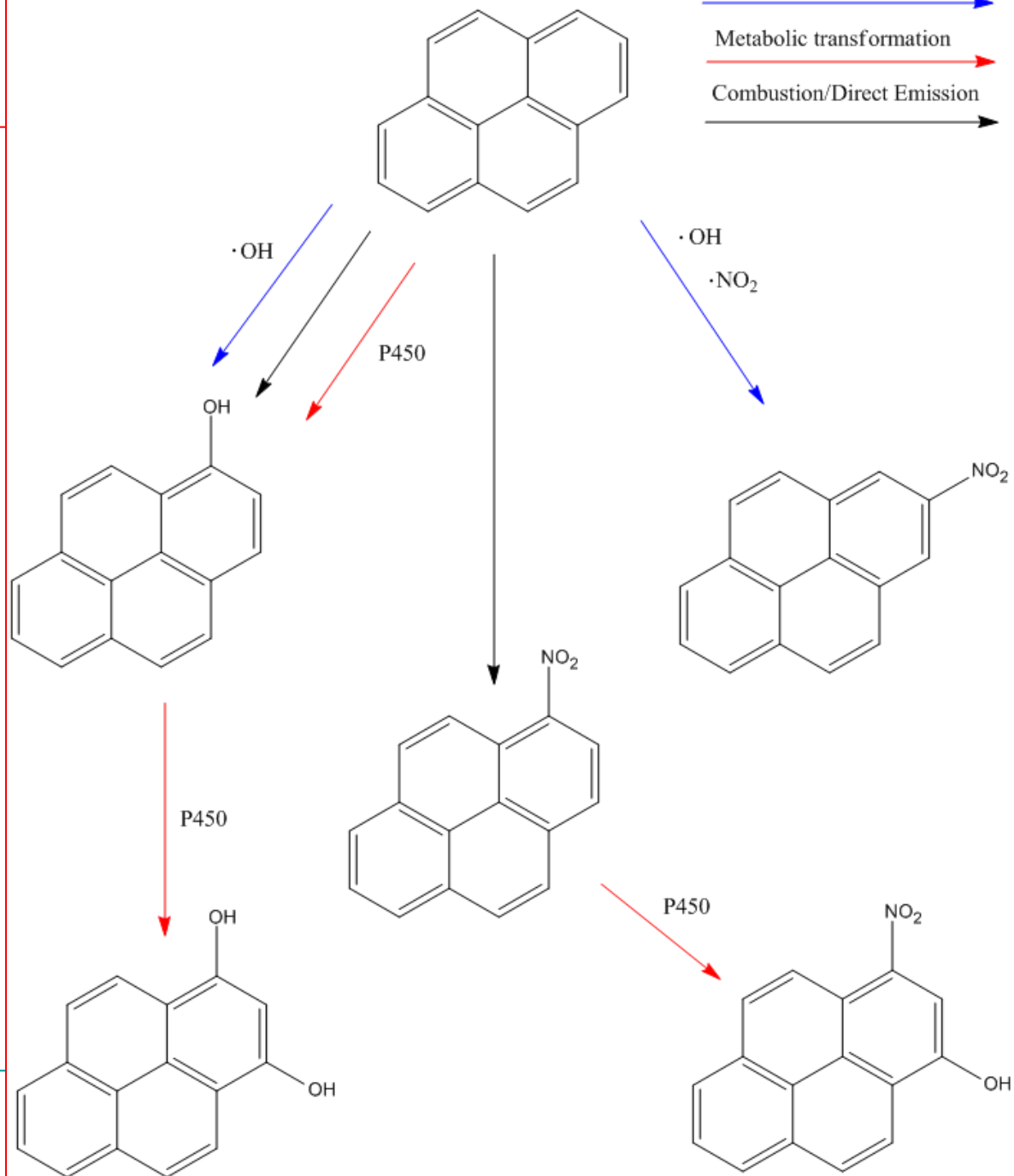
Fotodegradaci je však považována za nejpravděpodobnější možnost transformace.

Mezi izomery byly pozorovány překvapující rozdíly ve fotochemické stabilitě.

Například 1- a 3-nitroBaP jsou fotostabilní, zatímco 6-nitro izomer po ozáření degraduje.

Fotodegradace nitro-PAHs zahrnuje přeskupení nitroskupiny na odpovídající arylnitrát a následnou eliminaci NO_2 za tvorby **fenoxyradikálu** - fenoxylradikály jsou přístupné pro další oxidaci na chinony nebo pro nitraci na nitrohydroxyderiváty, které byly nedávno identifikovány v sazích z výfukových plynů.

Atmospheric transformation
Metabolic transformation
Combustion/Direct Emission



Simonich et al, 2010

Atmosférická depozice PAHs

Z atmosféry jsou PAHs odstraňovány suchým a mokřým spadem.

PAHs přítomné v atmosféře se dostávají do srážek jako výsledek vnitro- a podoblačného vymývání.

Srážky jsou základem v atmosférickém cyklu PAHs - tyto sloučeniny mají ve srážkách charakteristickou distribuci.

Rozsah koncentrací je přímo závislý na meteorologických podmínkách.

Sezónní variace vykazují maximum v zimním období a minimum v letním.

Atmosférická depozice PAHs

Průměrný obsah PAHs ve srážkách se pohybuje v jednotkách až stovkách $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Obsah závisí na rozpustnosti ve vodě - PAHs s nízkou molekulovou hmotností jsou rozpustné v rozmezí $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, vyšší v rozmezí $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$.

Za atmosférických podmínek jsou PAHs s nižší molekulovou hmotností nacházeny na tuhých částicích i v plynné fázi, s rostoucí molekulovou hmotností jsou více sorbovány na tuhých částicích a pouze malá část je v rozpustné frakci.

Například pro BaP je suchá depozice 3-5-krát významnější děj než depozice mokrá.

PAHs ve vodách

Rozpustnost PAHs a jejich derivátů je jedním z faktorů, který ovlivňuje jejich distribuci ve vodním ekosystému.

PAHs jsou sloučeniny s velice nízkou rozpustností ve vodě, což je dáno jejich hydrofobní povahou a tak jsou hlavně adsorbovány na organických částech.

Rozpustnost je ovlivňována teplotou a přítomností dalších rozpuštěných látek.

PAHs ve vodách

Například rozpustnost benzo[a]pyrenu ve vodě je pouze 0,004 mg.l⁻¹ při 27 °C. Některé detergenty a přírodní složky vodního prostředí (např. huminové kyseliny) mohou zvětšovat rozpustnost PAHs, a to až desetkrát.

PAHs se mohou z vody vypařovat, dispergují se ve vodním sloupci, postupně se stávají součástí sedimentů, koncentrují se ve vodní biotě.

Podobně jako ve vzduchu i ve vodě jsou **hlavním transportním mechanismem difuze a konvekce.**

Degradace PAHs ve vodách

Nejdůležitější procesy ovlivňující degradaci PAHs ve vodném prostředí jsou fotooxidace, chemická oxidace a biodegradace vodními organismy.

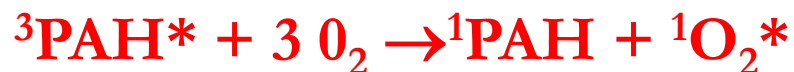
Hydrolyza není považována za důležitý degradační proces pro PAHs.

Všeobecně platí, že v přírodních vodních systémech v závislosti na environmentálních podmínkách nejvýznamněji přispívají k degradaci PAHs fotooxidace a biodegradace.

Degradace PAHs ve vodách

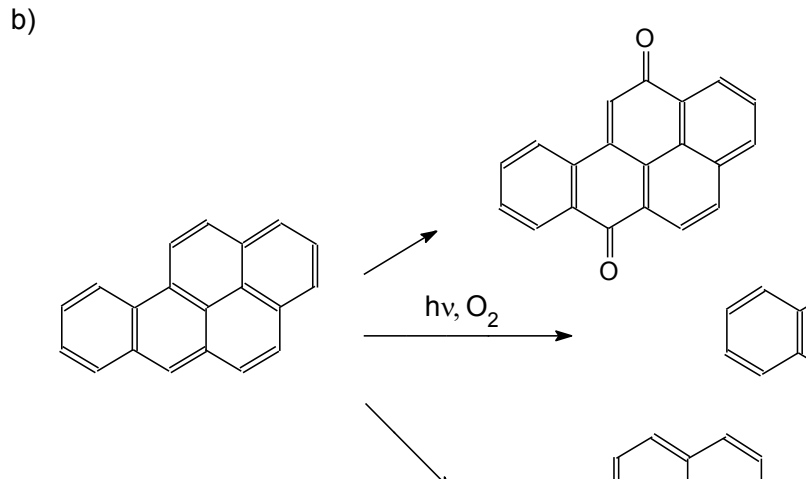
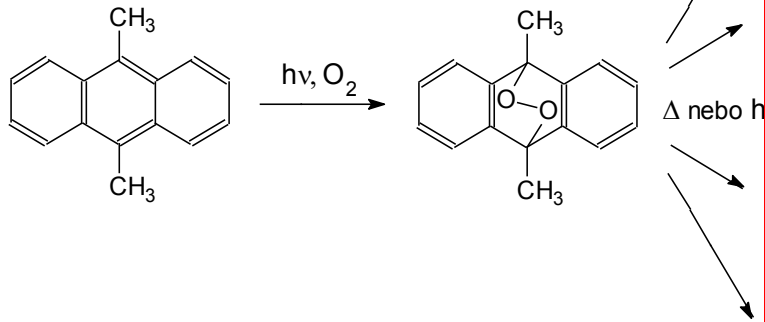
Fotooxidace PAHs zahrnuje proces přenosu energie z tripletového stavu aromatického systému na molekulu kyslíku za vzniku singletového kyslíku.

Peroxidy mohou vznikat v následné reakci singletového kyslíku s aromatickou molekulou dle následujícího mechanismu:



Degradace PAHs ve vodách

Typy fotooxidace PAHs vedoucí ke vzniku endo-peroxidů



Degradace PAHs ve vodách

Ačkoliv je **singletový kyslík** vznikající při přímé fotolýze PAHs jednoznačně hlavním oxidantem těchto látek, jako oxidační činidla v přirozených, zejména vodních systémech, mohou působit **alkylperoxy- ($\text{RO}_2\bullet$)** a **hydroperoxy- ($\text{HO}_2\bullet$)** radikály získané štěpením stop karbonylových látek nebo z enzymatických zdrojů.

V hydrosféře tedy jednoznačně převládají fotochemické reakce nad ztrátami způsobenými chemickými oxidacemi nebo vytěkáním, avšak rychlost těchto jevů je o několik řádů nižší než v atmosferických podmínkách.

Je nutné si ale uvědomit, že celkovou distribuci a tím i následnou degradaci z největší části ovlivňují sorpční jevy.

Degradace PAHs ve vodách

Rychlost a rozsah fotodegradace široce kolísá mezi jednotlivými PAHs.

Rychlost této reakce hlavně ovlivňují faktory jako jsou hloubka, průhlednost vodní vrstvy a teplota.

Fotodegradace vede nejčastěji ke vzniku peroxidů, chinonů a dionů PAHs.

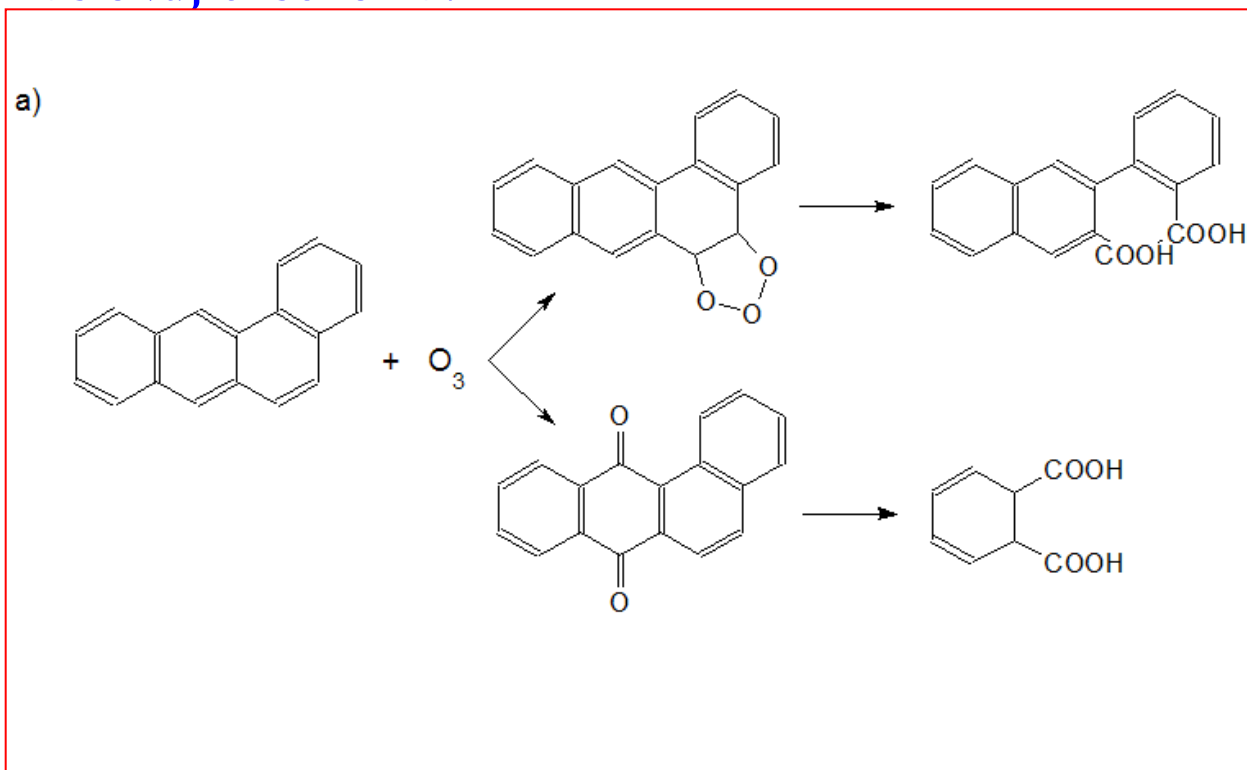
V přírodních vodních podmínkách například podléhají fotodegradaci antracen, fenantren a benzo[a]antracen, zatímco fluoren, pyren, chrysen a BaP ne.

PAHs ve vodách mohou být také oxidovány chlorací a ozonací, což může nastat především při procesech čištění vod, případně při některých průmyslových procesech jako je například bělení celulózy chlorací nebo ozonací.

Degradace PAHs ve vodách

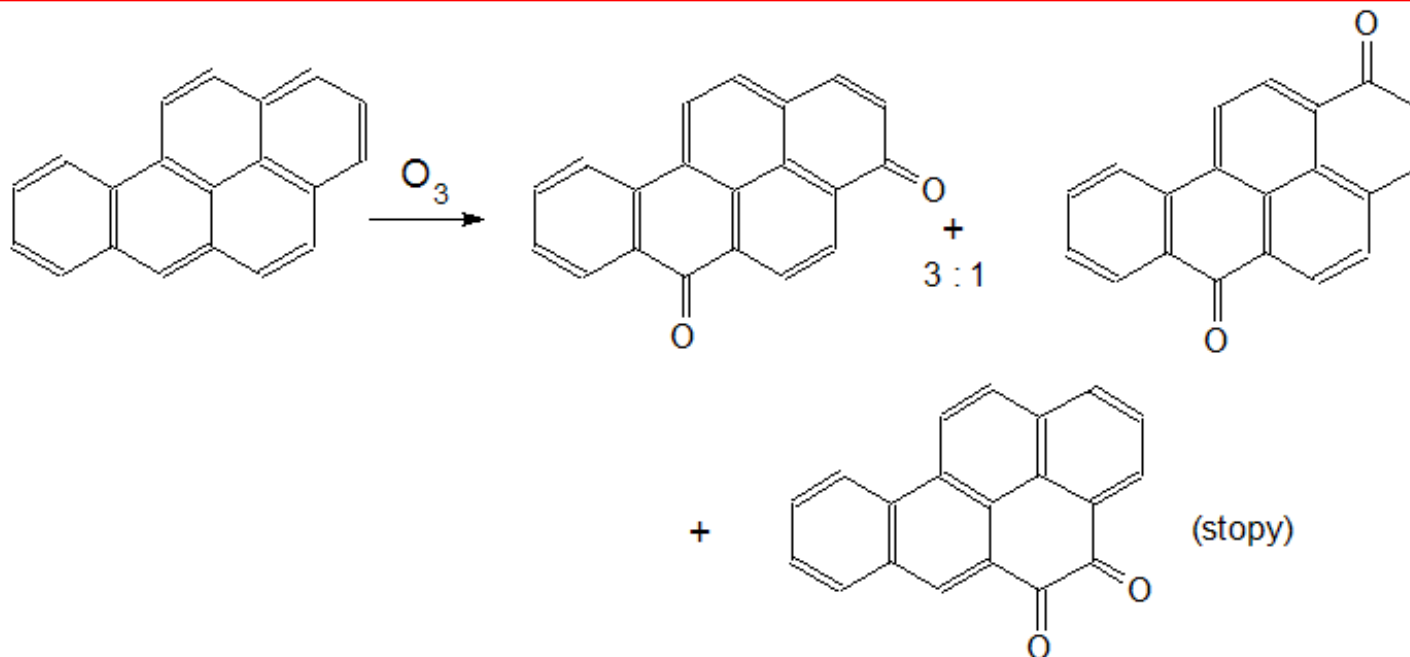
Degradace ozonací je v přírodních vodách pomalejší reakcí než chlorace a vede většinou k chinonům a dionům.

Schéma předpokládané ozonace benzo[a]antracenu, fluorenu a benzo[a]pyrenu uvádí následující schéma:

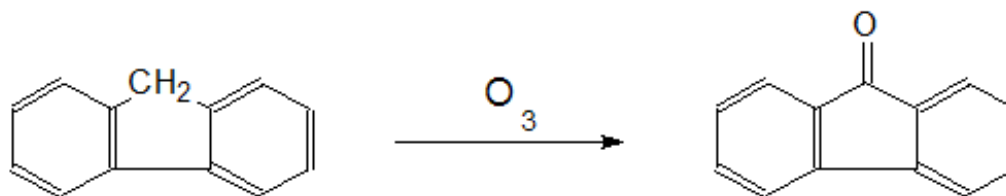


Degradace PAHs ve vodách

b)



c)



Degradace PAHs ve vodách

Ve vodních systémech hrají důležitou roli při degradaci PAHs mikrobiální degradace v aerobních podmínkách, zatímco v anaerobních podmínkách tato degradace většinou probíhá extrémně pomalu.

Některé PAHs jsou částečně nebo úplně degradovány některými druhy vodních bakterií a hub.

Počáteční reakce všeobecně zahrnuje zavedení dvou hydroxylových skupin na aromatické jádro za vzniku dihydrodiolových meziproductů.

Degradace PAHs ve vodách

Mechanismus bakteriální degradace zahrnuje vznik **cis-dihydrodiolů přes dioxetanové meziprodukty**, zatímco v houbách nebo savcích (obě tyto skupiny mají enzymatický systém cytochromu P 450) vzniká **trans-dihydrodiol** cestou arenoxidových meziproduktů.

Faktory, které ovlivňují mikrobiální degradaci PAHs můžeme shrnout následovně:

(1) Předcházející expozice - delší expozice mikrobiálních společenstev PAHs způsobí jejich adaptaci na přítomnost PAHs a zvyšuje využívání PAHs a jejich degradaci. Proto se dá očekávat větší míra degradace PAHs v kontaminovaných sedimentech než v pozad'ových.

Degradace PAHs ve vodách

- (2) **Chemická struktura** - PAHs s nižší Mr jsou degradovány rychleji než vysokomolekulární, které mohou být dosti odolné k mikrobiálnímu působení a proto mohou setrvávat ve vodních systémech déle. Alkylace PAHs inhibuje degradaci. PAHs ze spalovacích procesů adsorbované na saze mohou být více odolné vůči degradaci než PAHs z ropných olejů.
- (3) **Dostupný kyslík** - molekulární kyslík je považován za nezbytný pro degradaci PAHs. Nejvyšší degradace byla zjištěna v okysličených povrchových sedimentech. Degradace PAHs za anaerobních podmínek probíhá velmi pomalu, pokud k ní vůbec dojde.

Degradace PAHs ve vodách

- (4) **Dostupné živiny** - živiny nejsou limitující na pozad'ových lokalitách, ale v prostředí kam se dostává hodně organického odpadu, se mohou stát limitujícími prvky biodegradace "*in situ*" dusík a fosfor. V přítomnosti jiných zdrojů uhlíku dochází k degradaci PAHs až po spotřebování snáze využitelného uhlíku.
- (5) **Teplota, pH, salinita** - nejslaběji probíhá degradace v zimě a nejrychleji v létě. Při laboratorních studiích byla pozorována nejrychlejší degradace pro pH = 8, nižší pro pH = 5. Problém salinity se týká mořských oblastí, kde působí na degradátory.

PAHs v sedimentech

Afinita PAHs k tuhým částicím do jisté míry souvisí s jejich "biokoncentrací", která klesá s rostoucí tendencí k adsorpci.

Ve většině tekoucích vod je sedimentace vyrovnávána resuspendací částic, PAHs jsou přítomny ve větší míře a jejich biologická dostupnost je vyšší.

Ve stojatých vodách adsorpce, resp. sedimentace převládají, přičemž se biologická dostupnost PAHs přes vodní sloupec minimalizuje, ačkoliv jejich koncentrace v sedimentech je relativně vysoká.

PAHs v sedimentech

Relativně vysoký K_{ow} indikuje, že pro určení osudu PAHs v terestrických systémech jsou mnohem důležitější než těkavost adsorpční mechanismy.

Hodnoty K_{OC} indikují potenciál sloučeniny vázat se na organický podíl v sedimentech a půdách.

Rozsah hodnot pro jednotlivé skupiny PAHs:

PAHs dle molekulární hmotnosti	K_{OC}
nízkomolekulární	$10^3 - 10^4$
středněmolekulární	10^4
vysokomolekulární	$10^5 - 10^6$

PAHs v sedimentech

Vysokomolekulární PAHs tedy vykazují **silnou tendenci k sorpci na organický podíl.**

Sorpce PAHs v půdách a sedimentech roste se vzrůstem obsahu organického podílu a také přímo závisí na velikosti částic.

Vysokomolekulární PAHs tedy vykazují **silnou tendenci k sorpci na organický podíl.**

Sorpce PAHs v půdách a sedimentech roste se vzrůstem obsahu organického podílu a také přímo závisí na velikosti částic.

Degradace PAHs v sedimentech

Většina PAHs ve vodném prostředí je asociována s tuhými částicemi, pouze asi 33% je přítomno v rozpuštěné formě.

PAHs rozpuštěné ve vodě mohou snadněji podléhat fotooxidační degradaci.

Rychlost degradace se zvyšuje s koncentracemi PAHs, se zvýšenou teplotou, vyšším obsahem kyslíku a vyšší úrovní sluneční radiace.

Degradace PAHs fyzikálně-chemickými cestami v sedimentech je naproti tomu pomalejší vzhledem k nepřítomnosti slunečního záření a kyslíku.

Degradace PAHs ve vodách a sedimentech

To může vést k jejich **postupné kumulaci** a jejich osud je dán hlavně rychlostí mikrobiální degradace.

Degradace PAHs ve vodném prostředí je obecně pomalejší než v atmosféře.

Degradace PAHs v sedimentech

Sedimenty z hodně znečištěných oblastí budou díky vysokému organickému zatížení anaerobní, přinejlepším s oxidovanou mikrovrstvou.

Zde by se mohly uplatnit anaerobní mikroorganismy (jako železnaté či dusíkaté bakterie), jejich úloha v degradaci PAHs není ještě prozkoumána.

V pozad'ových lokalitách okysličené povrchové sedimenty, vyšší teplota a vstup živin usnadňuje degradaci PAHs.

Rozklad PAHs mikroby může být umocněn iniciální oxidací PAHs fotooxidací nebo kyslíkem produkovaným řasami.

Degradace PAHs v sedimentech

Míra mikrobiální degradace PAHs je v zimě s nízkými teplotami vody velmi nízká v sedimentech i ve vodě.

Jeich fotooxidace koreluje s intenzitou světla a ta je během zimy nižší.

Proto se dá v zimě očekávat vyšší koncentrace PAHs.

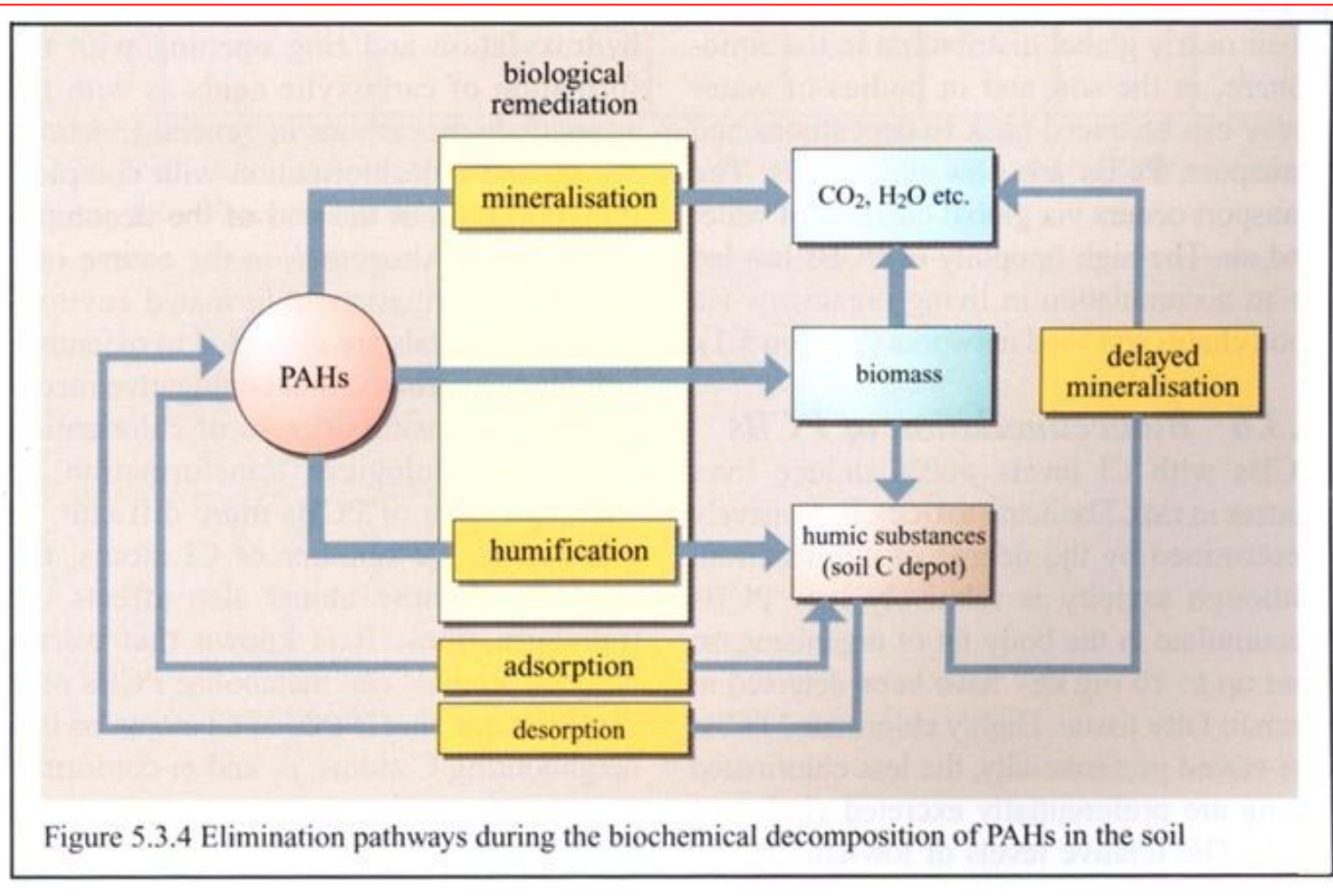
PAHs v půdách

Obecně adsorpce neionogenních nepolárních látek závisí na:

- ↪ Tuhých částicích a jejich pohyblivost při průchodu médiem závisí na jejich fyzikálně-chemických vlastnostech
- ↪ Typu půdy
- ↪ Půdní vlhkosti
- ↪ Teplotě
- ↪ Přítomnosti ostatních látek
- ↪ Hodnotě pH

S adsorpcí koreluje především přítomnost organické hmoty, na kterou se sorbují hydrofobní látky, **čímž se stávají relativně imobilní.**

Biochemický rozklad PAHs v půdách



Degradace PAHs v půdách

Podobně jako v sedimentech i v půdách je prakticky jediným způsobem transformace PAHs mikrobiální degradace vzhledem k absenci pronikavé radiace a omezení přítomnosti kyslíku.

Mnohé půdní aerobní bakterie disponují schopnostmi katalyzovat oxidaci látek molekulárním kyslíkem.

Tyto bakterie jsou schopny oxidovat benzenové jádro a iniciovat tak sled reakcí končících Krebsovým cyklem.

Degradace PAHs v půdách

Rychlost a rozsah degradace PAHs v půdách jsou ovlivňovány faktory prostředí jako jsou:

- ↪ Složení mikrobiální populace
- ↪ Teplota
- ↪ pH
- ↪ Obsah kyslíku
- ↪ Vlhkost
- ↪ Obsah živin a dalších sloučenin, které mohou působit jako k substráty
- ↪ Fyzikálně-chemické vlastnosti PAHs

Degradace PAHs v půdách

Tyto faktory významně ovlivňují velikost a složení mikrobiálních populací, například při nízkém pH půdy převládají houby nad bakteriemi, v neutrálním prostředí jsou dominantními bakterie.

I když je rychlost tohoto způsobu degradace nesrovnatelná s dekompozicí fotochemickou, v důsledku vysoké afinity PAHs k pevným částicím, resp. vysoké akumulace v půdách zejména průmyslových oblastí, hrají **půdní bakterie** při degradaci PAHs velmi důležitou roli.

Byla popsána aktivita řady kmenů z bakteriálních rodů *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Rhizobium* aj., dále některých aktinomycet (r. *Nocardia*) a hub (r. *Saccharomyces*, *Cunninghamella* aj.).

Bakteriální degradace PAHs je významná především ve směsných kulturách, kde společenství mikroorganismů disponuje pestřejším a účinnějším enzymatickým spektrem.

Degradace PAHs v půdách

Pro přirozenou biodegradaci platí následující principy:

- ↪ **Schopnost metabolizovat PAHs** (ale i další persistentní organické polutanty jako jsou například PCBs) je zakotvena v buněčných plazmidech,
- ↪ **Půdní bakterie se adaptují na substrát,**
- ↪ **Biodegradabilita je spojena s počtem vazeb C-H** schopných hydroxylace,
- ↪ **Předpoklad, že aerobní degradace je snazší než anaerobní, má své omezení - velkou roli hraje koncentrace substrátu, jeho složení a přítomnost jiných organických látek.**

Degradace PAHs v půdách

Iniciační reakce zajišťující inkorporaci kyslíku do molekuly PAHs probíhají různým mechanismem u prokaryota a eukaryota.

Zatímco bakterie disponují dioxygenasami, eukaryota (tj. houby a vyšší živočichové) jsou vybavena souborem monooxygenas (viz reakční schéma).

Základním principem pro enzymatické rozštěpení jádra je dihydroxylace oxygenázami, které inkorporují kyslík do jádra.

Substituenty aromatického jádra mohou být iniciovány přes funkční skupinu nebo benzenové jádro.

Degradace PAHs v půdách

Iniciační reakci oxidace PAHs způsobují:

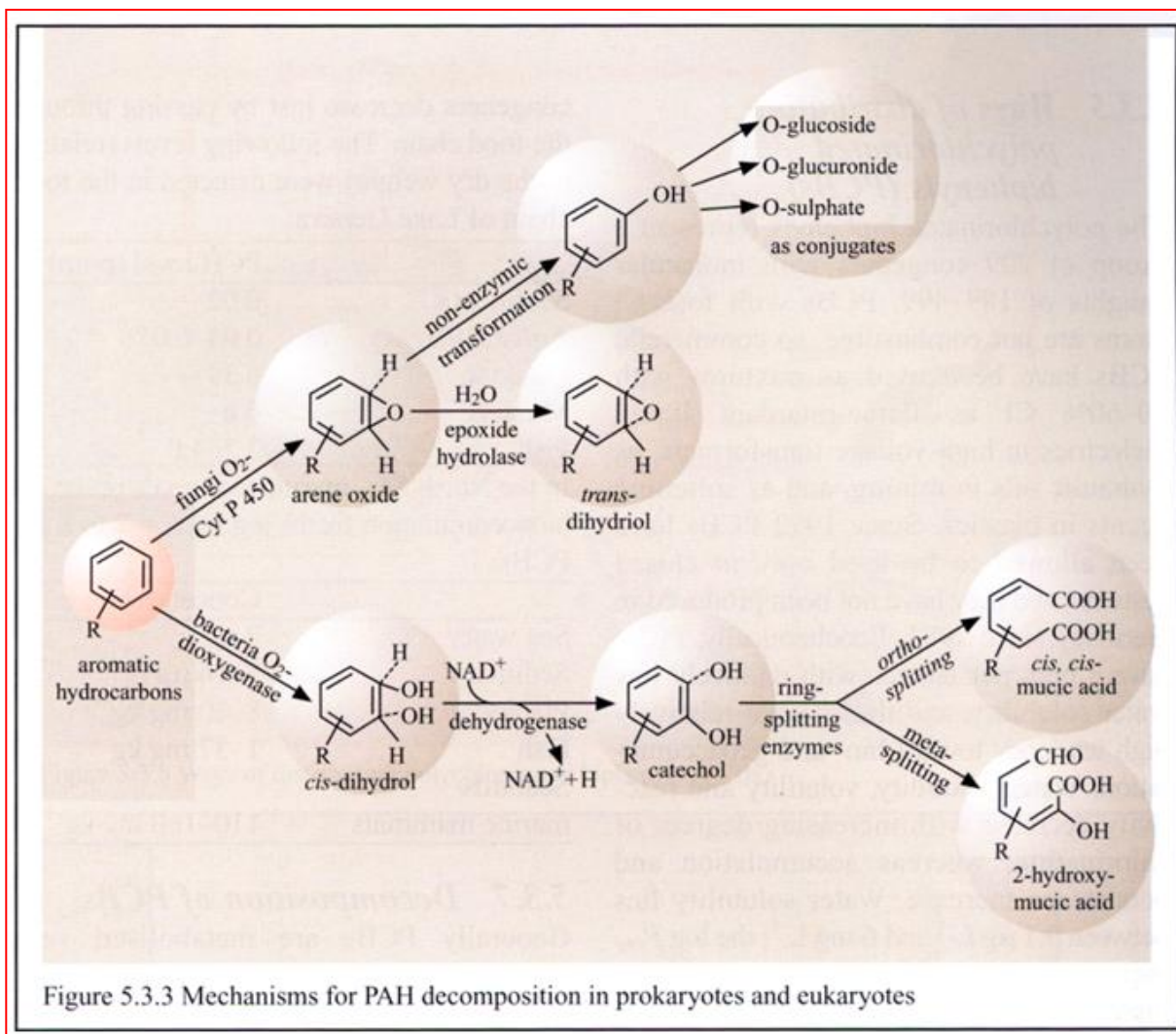
- ↪ **dioxygenázy** (pro prokaryota a bakterie) - katalyzují zavedení molekuly kyslíku na aromatické jádro, substrát přechází na cis-dihydrodiol,

Degradace PAHs v půdách

Iniciační reakci oxidace PAHs způsobují:

- ↪ **monooxygenázy** (pro eukaryota, houby a savce) - katalyzují zavedení jednoho atomu kyslíku na aromatické jádro za vzniku arenoxidu, který je dále transformován na trans-dihydrodiol (viz následující schéma). Tento stereoizomer podléhá za účasti enzymatického systému cytochromu P-450 epoxidaci. Vzniklá elektrofilní molekula je schopna vazby na nukleofilní DNA a RNA, což může iniciovat vznik nádorů. U vyšších organismů často dochází ke konjugaci trans-dihydrodiolů, případně fenolů a chinonů s kyselinou glukuronovou nebo sírovou za tvorby glukuronových a sulfátových konjugátů, které jsou vylučovány močí. Při mikrobiální degradaci jsou cis-dihydrodioly transformovány dále na katechol a protokatechovou kyselinu (3,4-dihydroxybenzoová kyselina) nebo na kyselinu gentisovou (2,5-dihydroxybenzoová kyselina). Následuje rozštěpení benzenového jádra za vzniku kyseliny octové, jantarové nebo fumarové a pyrohroznové, které vstupují do Krebsova cyklu.

Degradace PAHs v půdách - mechanismus rozkladu PAHs prokaryoty a eukaryoty



Degradace PAHs v půdách

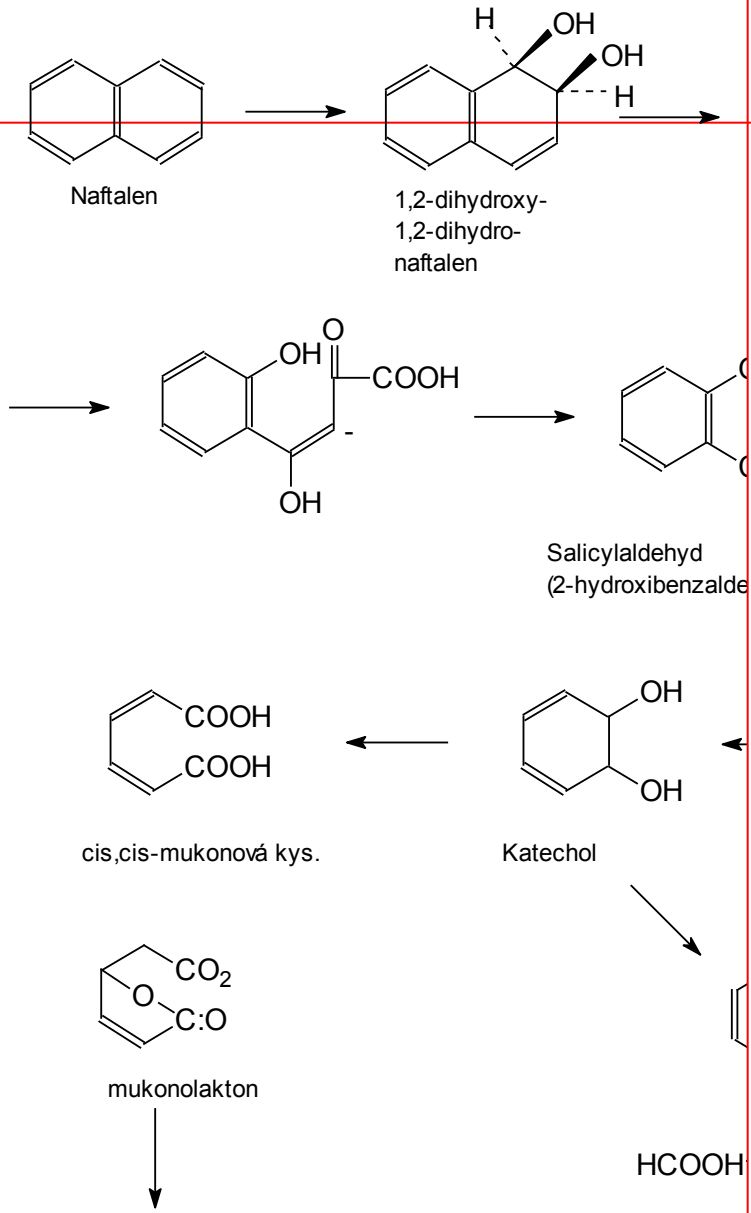
Pokusy izolovat mikroorganismy schopné využít více než tříjaderné PAHs jako stavební a energetický zdroj pro buňku nebyly dosud úspěšné.

Bakterie jsou však schopny za přítomnosti jiného, využitelného zdroje uhlíku biokonverze výšekondenzovaných PAHs, ve směsné mikrobiální populaci byla pozorována značná degradace multijaderných PAHs.

Mikrobiální degradace v půdách je dobře známa u naftalenu, antracenu, BaP a fenantrenu, degradační mechanismy ostatních PAHs jsou většinou neznámy.

Metabolismus PAHs v půdách má stejný mechanismus popsaný v případě sedimentů.

Degradace PAHs v půdách



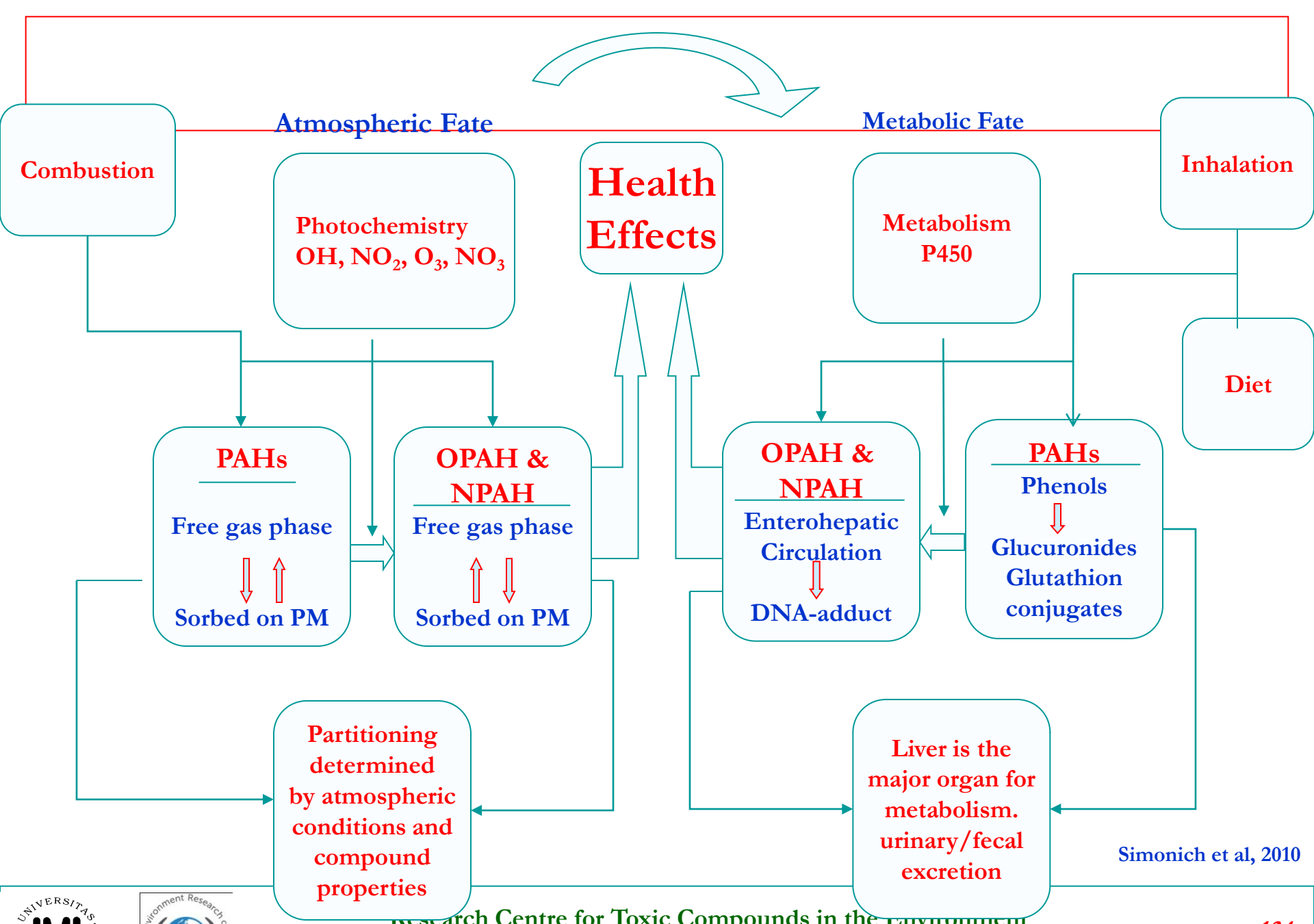
Příjem PAHs vegetací

Příjem se uskutečňuje těmito procesy:

- (a) z půdního roztoku kořenem
- (b) absorpcí PAHs na povrch kořene
- (c) foliární příjem látek odpařených z půdního povrchu
- (d) absorpcí PAHs na listovou plochu
- (e) některé PAHs mohou být syntetizovány přímo rostlinami.
(základ tzv. endogenní koncentrace).

Příjem kořenem je určen především vodním režimem rostliny.

Podstatný je rovněž **podíl lipidických složek** v kořenu a na jeho povrchu umožňující snadnější sorpci do vnitřních pletiv.



PAHs Risk Assessment – RPF Approach

Relative Potency Factor (RPF) – ratio of the compound potency relative to the potency of an index PAH, i.e. benzo[a]pyrene (BaP);

$$CancerRisk = \sum_{i=1}^n \left(C_{PAH_i} \times RPF_i \right) \times UR_{BaP}$$

BaP_{eq-i}

UR_{BaP} – Inhalation unit risk of BaP

- "the calculated, theoretical upper limit possibility of contracting cancer when exposed to BaP at a concentrations of one microgram per cubic meter of air for a 70 year lifetime" (OEHHA 1993, 2005)
- Based on a rodent study: $1.1 \times 10^{-6} \text{ (ng/m}^3\text{)}^{-1}$ (OEHHA, 2005)
Based on an epidemiology study: $8.7 \times 10^{-5} \text{ (ng/m}^3\text{)}^{-1}$ (WHO, 2000)

Jia and Simonich et al, 2011

PAHs Risk Assessment – RPF Approach

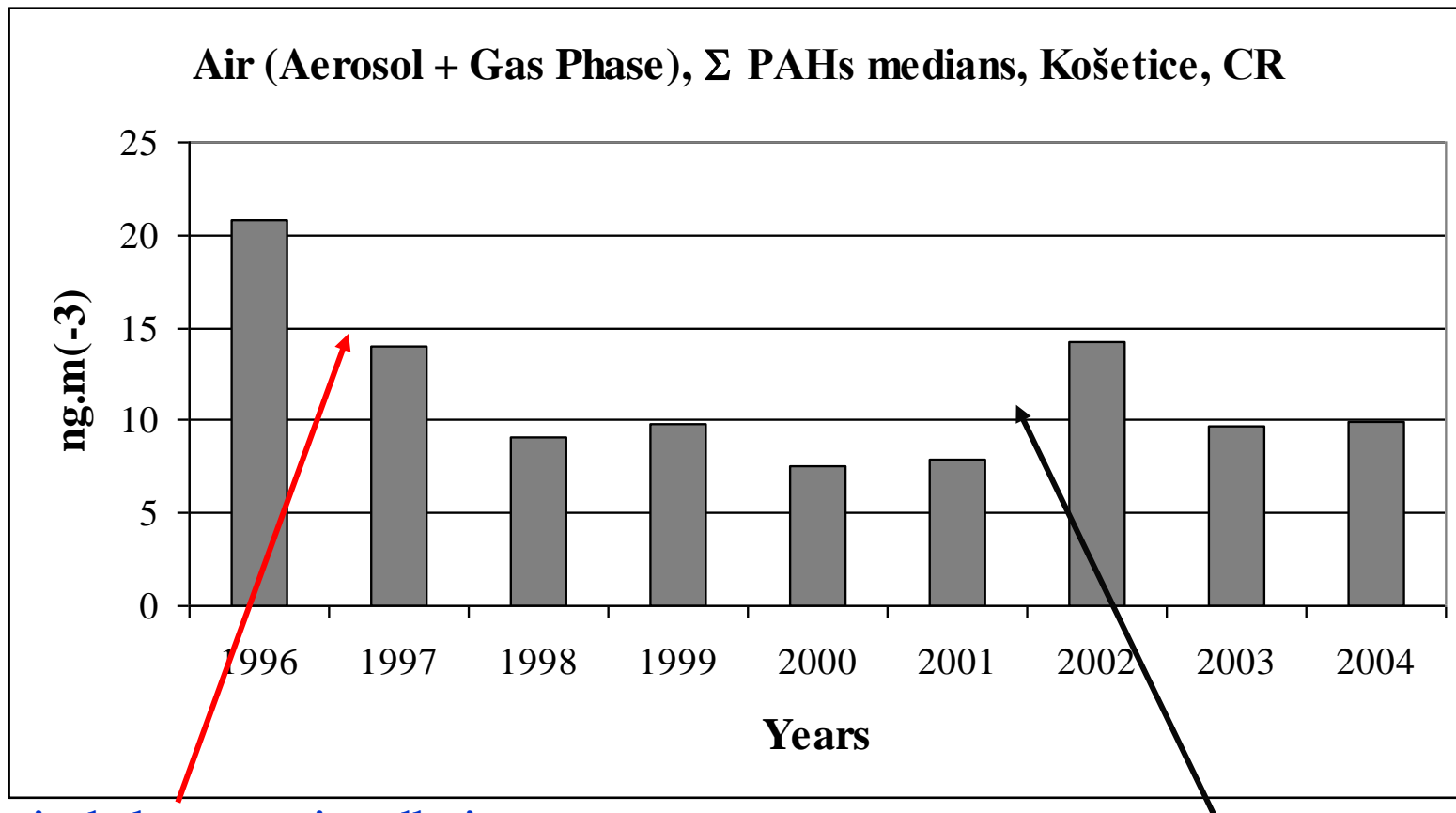
RPFs from an EPA draft under review by the Integrated Risk Information System (IRIS) Program (*USEPA 2010*)

12 priority
pollutant
PAHs

PAH	Abbreviation	RPF
Anthracene	ANT	0
Benz[a]anthracene	BaA	0.2
Benzo[b]fluoranthene	BbF	0.8
Benzo[g,h,i]perylene	BghiP	0.009
Benzo[k]fluoranthene	BkF	0.03
Chrysene	CHR	0.1
Dibenz[a,h]anthracene	DahA	10
Fluoranthene	FLA	0.08
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IcdP	0.07
Phenanthrene	PHE	0
Pyrene	PYR	0
Benzo[a]pyrene	BaP	1
Dibenzo[a,l]pyrene	DBaIP	30
Naphtho[2,3-e]pyrene	N23eP	0.3
Dibenzo[a,e]pyrene	DBaeP	0.4
Dibenzo[a,i]pyrene	DBaiP	0.6
Dibenzo[a,h]pyrene	DBahP	0.9

5 MW 302
PAHs

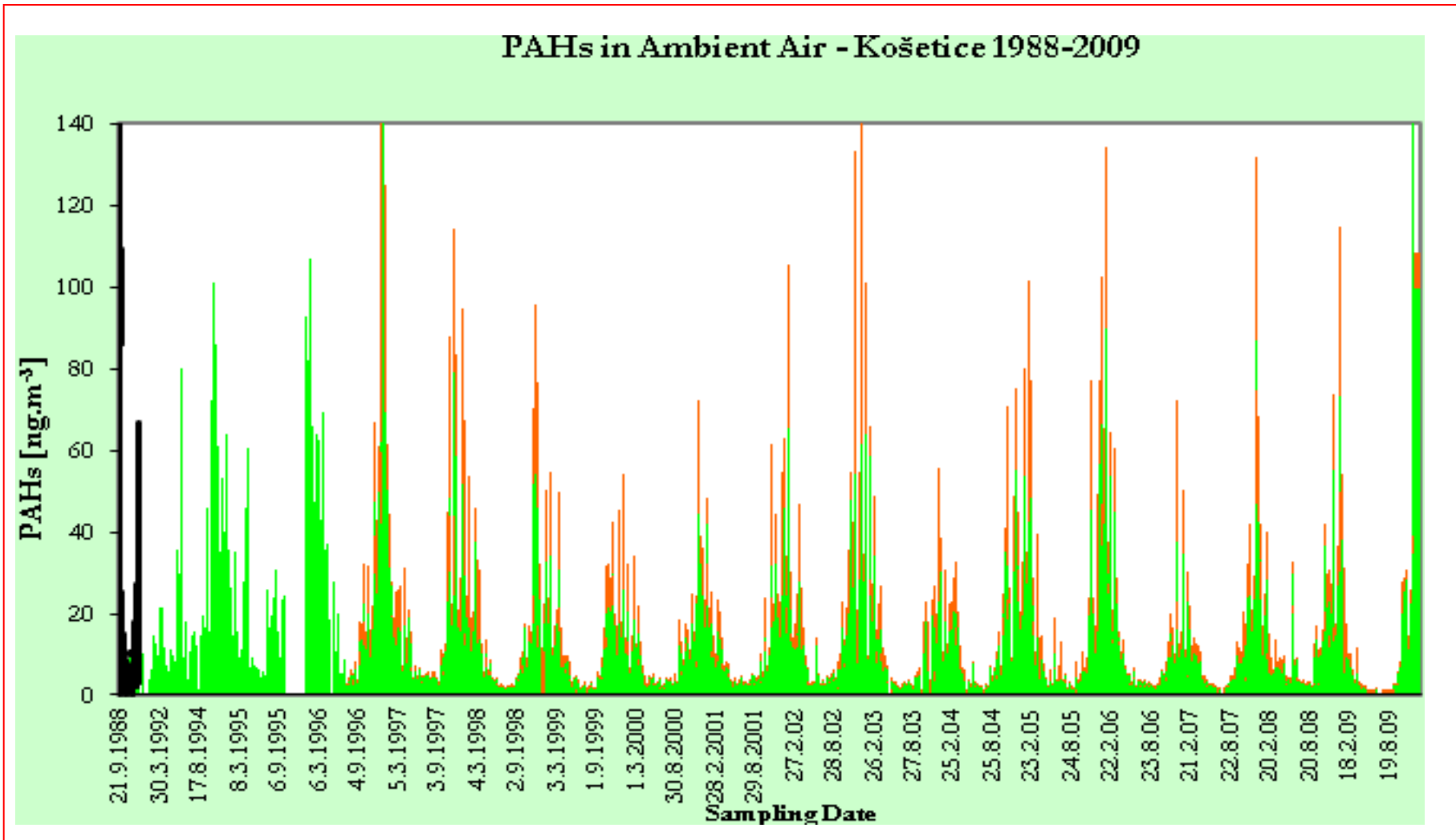
Σ 16 PAHs in air, observatory Košetice, time trends, medians, sampling every week, 1996 - 2004 [ng.m⁻³]



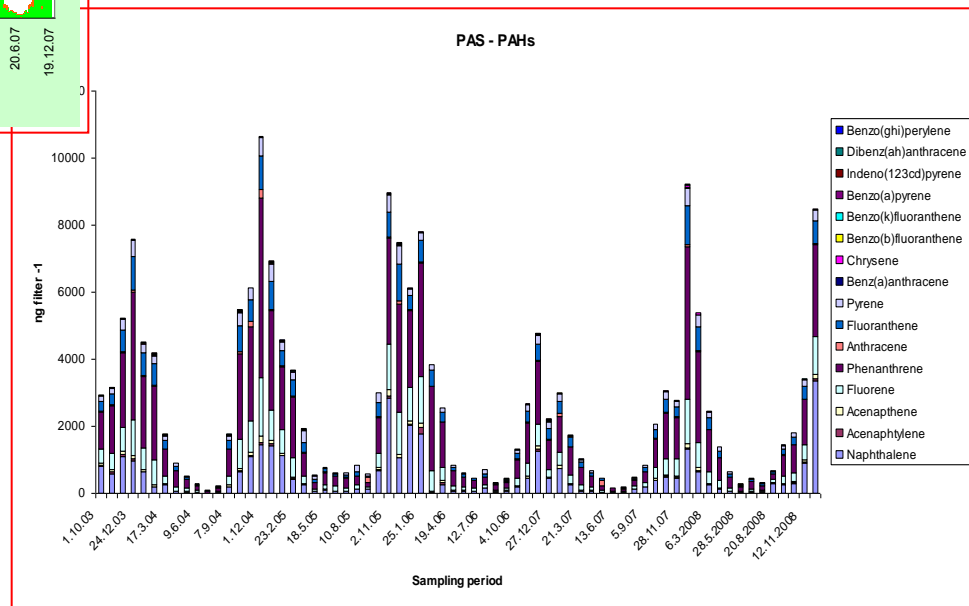
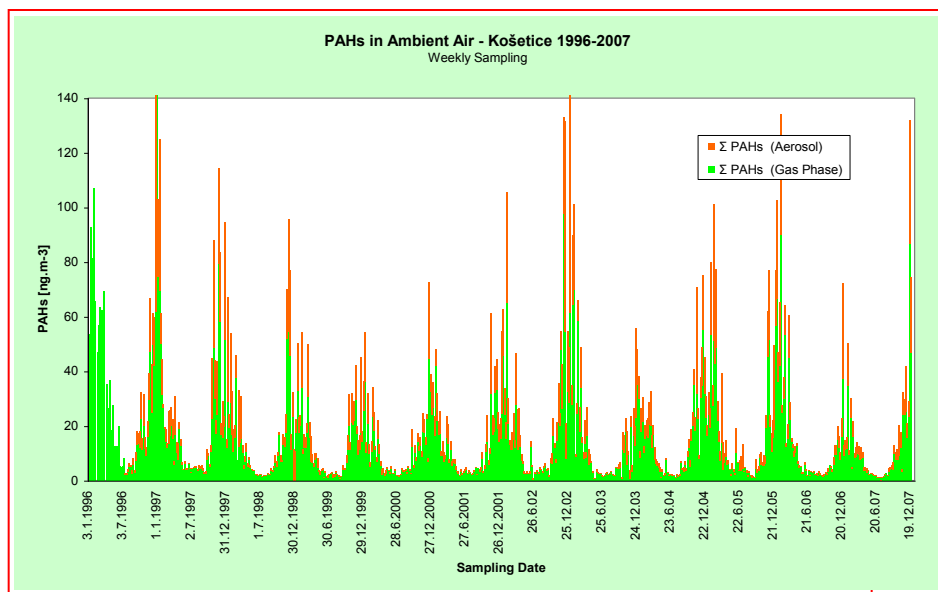
Economical changes, air pollution measures, gasification, decreasing of emissions

Higher price of gas, comeback of coal combustion in local heating systems

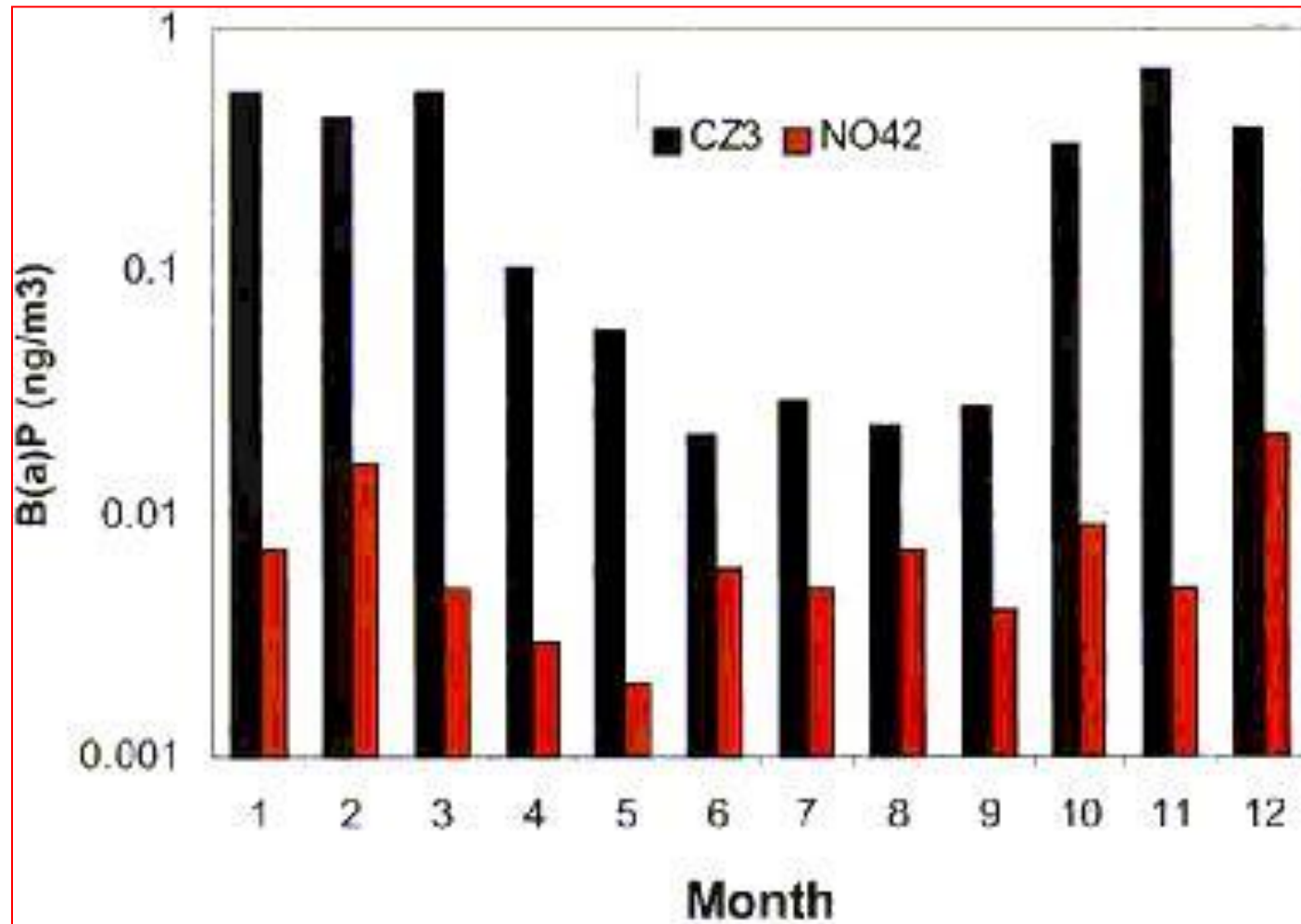
Σ 16 PAHs volné ovzduší, observatoř Košetice, sezónní variace, odběry jednou týdně, 1988 - 2009 [ng.m⁻³]



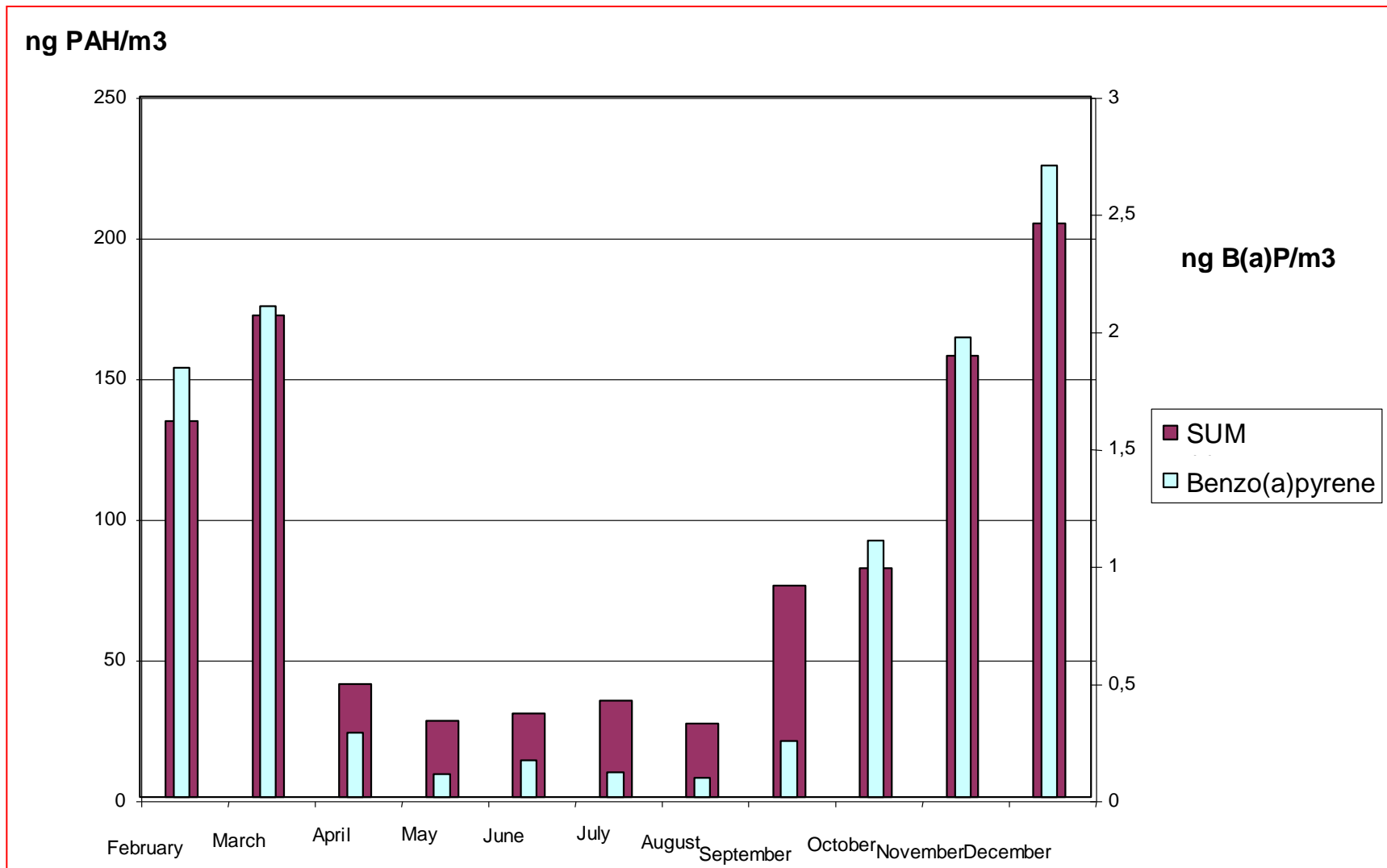
MONET-CZ - Seasonal variations of PAHs in ambient air, Košetice observatory – PAS - 2003-2008



**Koncentrace benzo[a]pyrenu, plynná fáze+aerosol, 2 EMEP stanice, 1999: CZ3
– Košetice (ČR), NO42 – Zeppelin, Spitsbergen (Norway) (EMEP, 2001)**



Sezonní variace PAHs Vídeň, A



Prostorová distribuce emisí benzo[a]pyrenu, 1998 [g.km².y⁻¹]

