

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

Vybrané typy environmentálních polutantů

(03)

Organochlorované látky (OCCs) – přírodní;
antropogenní

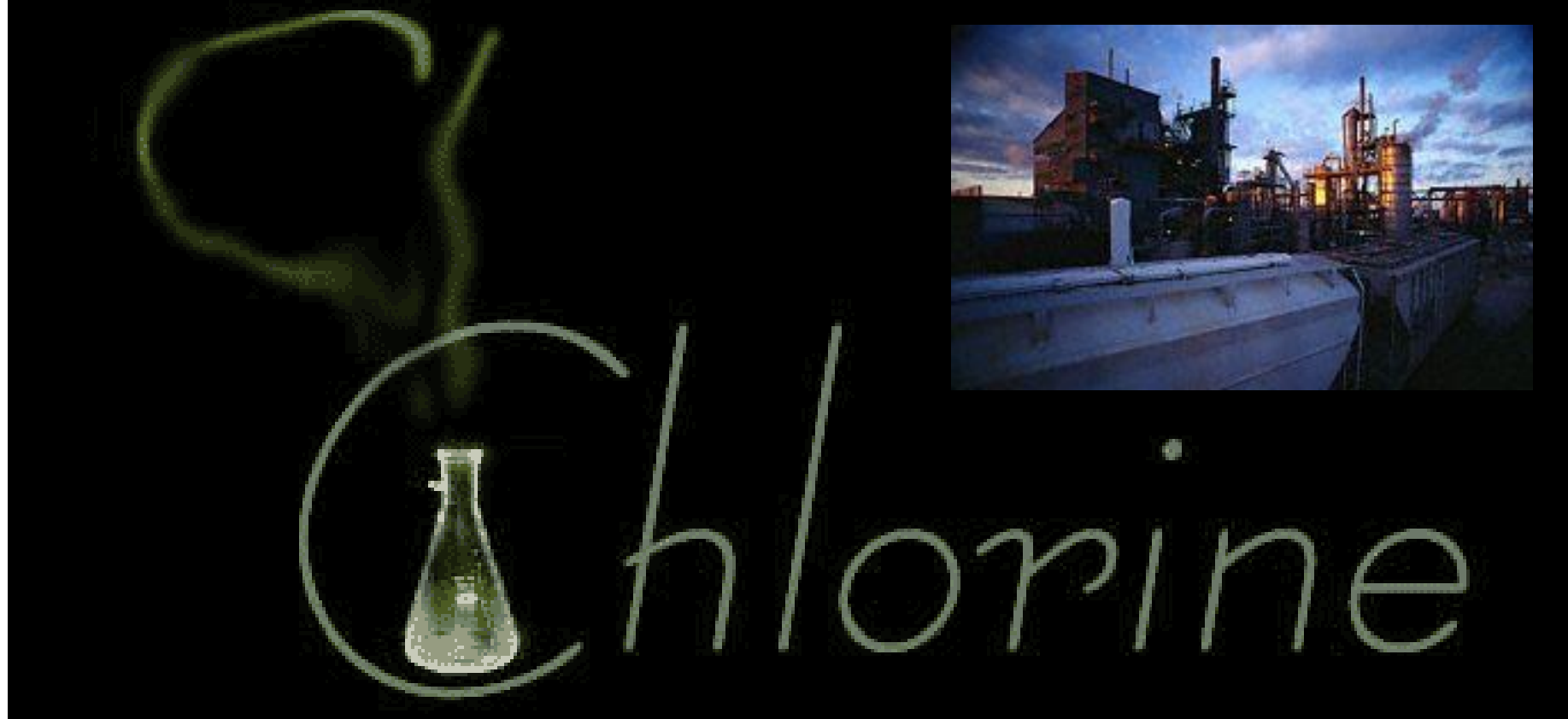
Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

Zdroje, historie a použití chloru

God created 90 elements, man round 17, but Devil only 1 - chlorine



Přírodní zdroje organochlorových látek (OCs)

- ↪ Řasy, houby, bakterie a další organismy produkují OCs přírodní povahy ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) – známo přes 1 500 látek
- ↪ Některé přírodní OCs jsou produkovány ve velké míře (chlormethany, chlorované huminové kyseliny, chlorfenoly), bez známek akumulace v prostředí
- ↪ Vznik činností haloperoxidázových enzymů
- ↪ Přírozený vznik PCDDs, PCDFs možný; nejistota u PCBs

Historie a využití chlóru

↪ Sloučeniny chlóru se využívají déle než písmo

↪ Dnes se má **4 hlavní aplikace:**

1. Silný oxidant
2. Syntéza organických látek
3. Meziprodukt výroby nechlorovaných org. látek
4. Produkce anorganických látek

Historie chlóru

- ↪ 1774 – Karl Scheele izoloval Cl_2 plyn
- ↪ 1785 – v kombinaci s KOH jako bělidlo
- ↪ 1826 – chlorová voda poráží horečku omladnic
- ↪ 1847 – chloroform uspává (anestezie)
- ↪ Konec 19. století – výroba chloru elektrolýzou
- ↪ 1896-7 – desinfekce vody (tyfové epidemie)
- ↪ rychlý nárůst produkce do 70. let 20. století

Historie chlóru – 20. století – století chlóru ???

- ↪ Startuje na bělení papíru a sanitaci
- ↪ 20-30. léta rozpouštědla, VCM, PCBs, silikon...
- ↪ Rychlý nárůst po 2. světové válce
- ↪ 1960-70 odhalený účinky chlorovaných PBT ⇒ zákaz PCB, DDT, dieldrin, mirex, toxaphene ...
- ↪ 1987 Montrealský protokol – zákaz CFC

Výroba chlóru (plyn)

↪ V přírodě v tříšti mořských vln

↪ Lidé (28 milionů tun) – výroba elektrolýzou soli



Způsoby výroby:

1. Amalgamový
2. Membránový
3. Diafragmový

Oxidační schopnosti chlóru

↪ Při výrobě celulózy a papíru

Při chlorovém bělení jsou rozbity aromatické kruhy v ligninu přičemž vzniká mnoho karboxylových skupin.

Zbývá 1% hydrofobních látek.

Snížení spotřeby Cl při lepším vaření (delignifikaci) a použitím alternativních chemikálií.

↪ Pitnou a odpadní vodu

Desinfekce - po předchozím odstranění organických látek filtrací efektivní, jednoduchý a široce použitelný proces.

Problémem jsou huminové látky, pokud projdou filtrací.

↪ Bělení tkanin, povrchová desinfekce, bazény

Chlór v chemické výrobě

- ↪ **PVC** – všestranné využití, 28% vyrobeného chloru, produkce polutantů průběžně snižována, meziprodukty recyklovány nebo jinak využity, velké rozdíly jednotlivých výrobců
- ↪ **Polyvinylidenchlorid** – z dichloretylenu, velká odolnost, 150 000 tun
- ↪ **Neopren a chlorobutylová guma** – 1,3-chlorbutadien tepelná stabilita, odolnost oleji a pružnost, 400 000 tun

Chlór v chemické výrobě - rozpouštědla

- ↪ **Perchlorethylen** – suché čištění látek a kovů, odmašťování; silné, nehořlavé a účinné rozpouštědlo; prodražuje zamezení emisím a únikům
- ↪ **CFC – freony** jsou zakázány Montrealským protokolem, využití ve speciálních uzavřených aplikacích
- ↪ **Trichlorethan** – hlavní průmyslové rozpouštědlo, odmašťování; nízká toxicita, reaktivita a hořlavost, výborné rozpouštědlo, na použití se vztahuje Montrealský protokol
- ↪ **Dichlormethan (DCM)** – rozpouštění a extrakce, hnací plyn (barvy), čištění kovů a odmašťování; omezuje se používání aerosolu
- ↪ **Methylchlorid** – methylační činidlo, silikonová chemie, meziprodukt chemických výrob C_1 OC
- ↪ **Trichlorethylen (TCE)** – plynné čištění a odmašťování; silné, nehořlavé a volatilní rozpouštědlo

Chlór v chemické výrobě - rozpouštědla

- ↪ **Chloroform** – po ukončení produkce CFC používán ve speciálních aplikacích (rozpouštědlo farmacie), výroba fluorovaných látek
- ↪ **Chlorbenzeny** – surovina pro chloraniliny (herbicidy, bakteriostatika, barviva)
- ↪ **Chlortolueny a benzylchloridy** – surovina výroby parfémů, vůní, benzylperoxidů, benzaldehydu, UV-stabilizátorů, léků, baktericidních a dalších látek
- ↪ **Chlorované parafiny** – 35-70% substituce chlorovými atomy, C₁₀-C₃₀, změkčovadla, lubrifikanty, protihořlavé aplikace
- ↪ **Chladicí média** – náhrada CFC (obsahují v molekule vodík)

Chlór v chemické výrobě – nechlorované výrobky

- ↪ **Fosgen** - >80% na výrobu isokyanátů ⇒ polyuretan, 10% polykarbonáty, 10% herbicidy, farmaka atd., zákaz transportu
- ↪ **Chlorhydriny** – epoxidová struktura, produkce propylenu a polypropylenu, epichlorhydrinu (surovina)
- ↪ **Deriváty celulózy** – široké spektrum sloučenin od celulózy acetátu po látky upravující viskozitu
- ↪ **Nylon-6,6** – z 1,4-dichlor-2-butenu, vlákno v tkaninách atd.
- ↪ **Fluoropolymery** – výroba začíná s OCs, nejvýznamnější teflon PTFE, 50 000 tun
- ↪ **Grignardova činidla a Friedl-Crafts reakce** – Grignardova činidla při výrobě farmak aj., jako nezbytné meziprodukty; F-C reakce - mnoho reakcí za katalýzy AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2

Chlór v chemické výrobě – výroba anorganických látek

↪ **TiO₂** – čištění titanu, 150 000 tun



↪ **HCl** – meziproduct mnoha reakcí; ošetření oceli a železa (odrez.), surovina v další chemické výrobě, pH úpravy, regenerace ionexů, těžba ropy

↪ **Siloxany** – reakcí methylchloridu a křemíku, další reakce (polymerizace) ⇒ mnoho elastických materiálů

↪ **Hliník** – Cl₂ s roztavenou rudou, deodoranty a antiperspiranty, flokulační látky

↪ **Sloučeniny železa** – terciální úpravy odpadních vod (odstraňování živin)

↪ **Fosfáty** – PCl₃ jako surovina organofosfátů

↪ **Síra** – SOCl₂ a SO₂Cl₂ v produkci alkylchloridů, baterií

Vstupy OCs do prostředí

- ↪ **Cílené vstupy v zemědělství – rezidua**
- ↪ **Úniky z otevřených technologií do atmosféry (výroby), skladování a „tankování“**
- ↪ **Nedokonalé spalování**
- ↪ **Rozklad materiálů**

Vstupy směsí polutantů do prostředí

- ↪ **Chlorligniny** – obecné označení AOX-Cl, špatně rozpustné v nepolárních rozpouštědlech, ve vodě rozpustné při pH > 8, méně než 1% volatilních; povětšinou z výroby papíru, 30-70% biologicky odbouratelných, zbytek perzistentní v prostředí
- ↪ **Čištění vod** – většinou z huminových látek ve vodě, podobné vlastnosti jako předchozí, nízká bioakumulace
- ↪ **Půdní rezidua** – chlorofenoly z impregnací dřeva ad.
- ↪ **PBTs** – PCBs, DDTs, PCDDs/Fs, dieldrin, aldrin, chlordan, endrin, heptachlor, HCB, mirex, toxafen; v různé míře podle doby zákazu (pokud), celosvětová distribuce, stále vstupy a zásoby

PBT - svět zkratek: vyráběné, chtěné látky

- ↪ **PCBs** – 209 kongenerů, 1-10 chlórů, směsi, mnoho zásob, relativně nejvíce známe rozšíření, přes 1,7 mil. tun
- ↪ **PCBzs** – polychlorované benzeny, rozpouštědla, meziprodukty
- ↪ **PCNs** – polychlorované naftaleny (Halowax)
- ↪ **PCPs** – polychlorované fenoly, PeCP - pentachlorfenol, široká distribuce v prostředí díky aplikaci v impregnaci dřeva
- ↪ **PCTs** – polychlorované terpenyly, náhrada PCB (Arochlory)
- ↪ **PCBTs** – hydraulické kapaliny, v Německých dolech
- ↪ **CPs** – chlorované parafiny s různou délkou řetězce - rozpouštědla, změkčovadla, lubrifikanty, protihořlavé látky, většinou v otevřených systémech, 340 000 tun, široká škála efektů, silná bioakumulace

PBTs – svět zkratek – vedlejší produkty

- ↪ **PCBzs + PCNs** – mimo výroby i jako vedlejší produkty výroby chlóru s grafitovou elektrodou, spalování, pražení mědi, PCBs
- ↪ **PCDEs** – polychlorované difenyl ethery – vlastnosti podobné PCBs, nikdy nevyužívány; kontaminace výroby PeCP, spalování
- ↪ **PCDDs** – 75 kongenerů, kontaminant výroby PeCP, Agent Orange, spalování, slévárenský průmysl
- ↪ **PCDFs** – 135 kongenerů; spalování, kontaminace výroby OCs, metalurgie

Přírodní organochlorové sloučeniny?

“There is something nonbiological about halogenated organics (excluding iodinated compounds) ...”

International Joint Commission on

“ ... some types of synthetic organochlorine compounds, such as PCB, are not found in nature.”
(Marx J., *Science* 1971)

~ 1 500 přírodních
organochlorových sloučenin

(de Jong et al. 1995)

> 3 000 přírodních
organochlorových sloučenin

pátrání po nových antibioticích
(van Pée 2001)

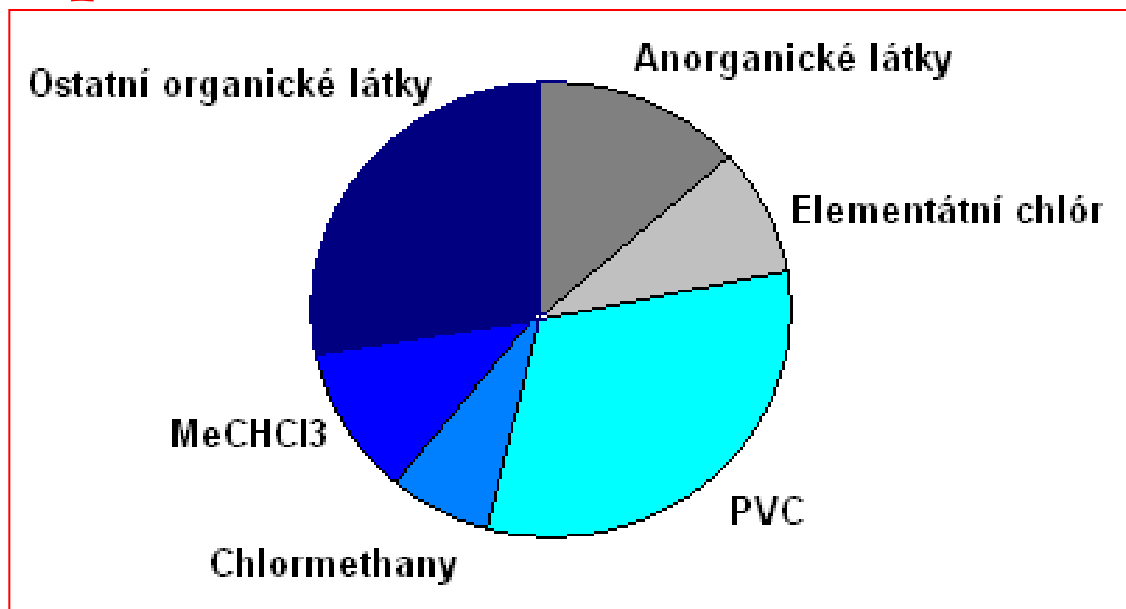
“V přírodě se chlorované organochlorové sloučeniny vyskytují v malém množství, které je produkováno některými mořskými mikroorganismy.”

(Neviditelný pes 8. 2. 2001)

Halogenované organické látky antropogenního původu

↪ **Globální distribuce těchto látek (DDT, PCB)**

↪ **Nutno rozlišit antropogenní zdroje od přírodně produkováných látek ⇒ určit toky těchto látek z jednotlivých složek ŽP**



Oblasti využití chlóru v západní Evropě - 1990

Methylchlorid – CH₃Cl

- ↪ Do **atmosféry** vstupuje ročně 0,03 mil. tun CH₃Cl z antropogenních zdrojů, zatímco 3 – 8 mil. tun CH₃Cl z přírodních zdrojů z oceánů a terestrického prostředí a 0,6 mil. tun ze spalování vegetace
- ↪ **Přírodními zdroji** atmosférického methylchloridu jsou lesní požáry, hoření biomasy, kácení tropických pralesů a jejich spalování a vulkanické erupce
- ↪ **Hlavním zdrojem** methylchloridu v mořském prostředí je reakce biologicky vzniklého CH₃I s chloridovými anionty.
- ↪ Také **mořské řasy a fytoplankton** jsou schopny přímé biosyntézy této látky reakcí S-adenosylmethioninu s chloridovým aniontem za přítomnosti enzymu methyltransferázy.
- ↪ **Houby** rostoucí na rozkládajícím se dřevu jsou schopny využít celulózu jako zdroj uhlíku a produkovat methylchlorid.

Methylbromid, methyljodid a bromoform

↪ **Methylbromid** – v mořském prostředí vzniká analogickou reakcí methyljodidu s bromidovými anionty.

V terestrickém prostředí nebyl nalezen žádný biologický zdroj této látky.

Jediným antropogenním zdrojem je jeho užívání jako dezinfekčního prostředku.

↪ **Methyljodid** – hlavním zdrojem přírodně produkováného methyljodidu jsou mořské řasy.

↪ **Bromoform** – producenty bromoformu a jiných polybromovaných methanů v oceánech jsou mořské řasy a fytoplankton.

Byly pozorovány sezónní variace koncentrací bromoformu nad hladinou oceánů.

Původ halogenovaných organických látek

↪ Biogenní - bromované a jodované látky

↪ Antropogenní - fluorované a chlorované látky

↪ Hlavním zdrojem chlorovaných organických látek na pobřeží Baltského moře je papírenský průmysl.

↪ Tyto látky potom mohou být transportovány daleko od zdroje a akumulovány na dně moře.

Původ halogenovaných organických látek

Biogenní - bromované a jodované látky:

- ↪ Hlavním zdrojem biogenních bromovaných a jodovaných organických látek v mořské vodě jsou řasy - makroskopické a mikroskopické.
- ↪ Mořské řasy pokrývají pobřeží světových oceánů.
- ↪ Fytoplankton zasahuje daleko do otevřeného moře.
 - Makrořasy z pobřeží nebo řasy z fytoplanktonu emitují halogenované uhlovodíky o nízké molekulové váze.
 - Tyto složky jsou extrémně těkavé a unikají do atmosféry a tím přispívají k zátěži atmosféry halogenovanými složkami.

Původ halogenovaných organických látek

Antropogenní - fluorované a chlorované látky

- ↪ **Hlavním zdrojem chlorovaných organických látek na pobřeží Baltského moře je papírenský průmysl.**
- ↪ **Tyto látky potom mohou být transportovány daleko od zdroje a akumulovány na dně moře.**
 - Syntetické organochlorové látky jako PCBs, DDT, HCH a chlordan jsou rozprostřeny v prostředí.
 - Tyto látky byly nalezeny ve skoro celé mořské biotě na všech lokalitách.
 - Koncentrace u organismů na vyšší trofické úrovni je často vyšší než u organismů na nižší trofické úrovni.

Původ halogenovaných organických látek

- ↪ V mořské vodě je **velká rozmanitost** těkavých halogenovaných látek.
- ↪ Množství biogenních halogenovaných organických látek přítomných ve vodě se **mění sezónně a prostorově**.
- ↪ **Sezónně:** v květnu se objevuje květ fytoplanktonu a to může vést ke zvýšení množství jodovaných a bromovaných látek.
- ↪ **Prostorově:** největší koncentrace látek je na povrchu a do hloubky rapidně klesá.

Výskyt organohalogenů v terestrickém prostředí

- ↪ Sloučeniny obsahující chlór jsou v tělech suchozemských rostlin **spíše neobvyklé, ale vyskytovat se mohou.**
- ↪ Identifikováno již bylo více jak **200 sloučenin.**
- ↪ Většina těchto látek jsou **chlorohydriny nebo látky od nich odvozené.**

Chlormethan (CH₃Cl)

Ročně ho v přírodě vzniká zhruba 3-8 milionů tun:

- ↪ hořením a spalováním vegetace
- ↪ reakcí chloridových iontů s jodomethanem v mořské vodě
- ↪ během růstu dřevokazných hub (např. rod *Phellinus*)

Výskyt organohalogenů v terestrickém prostředí

- ↪ Kromě již zmiňovaného chlormethanu byly v ovzduší nad kulturou identifikovány také methyl estery kyseliny benzoové a salicylové.
- ↪ Produkce esterů nebyla pozorována u druhů hub, které neuvolňují chlormethan.

=> možná existence vzájemných vztahů mezi biosyntézou chlormethanu a esteru
- ↪ Mimo již zmiňované organochlorové sloučeniny se objevují v tělech rostlin také fluoro-, bromo- a jodosloučeniny.
- ↪ Z organofluorových sloučenin se nejčastěji vyskytuje fluoroacetát.

Fluoroacetát

- ↪ Ve vysokých koncentracích se vyskytuje u **tropických rostlin** (např. *Gastrolobium*, *Acacia*).
- ↪ Neobvykle vysoké koncentrace fluoroacetátu slouží zřejmě jako **obrana proti býložravcům**.

Kyselina fluoroctová

- ↪ **Vysoce toxická látka**
- ↪ **V těle se přeměňuje na fluoroacetyl koenzym A a fluorocitrát, který blokuje Krebsův cyklus**

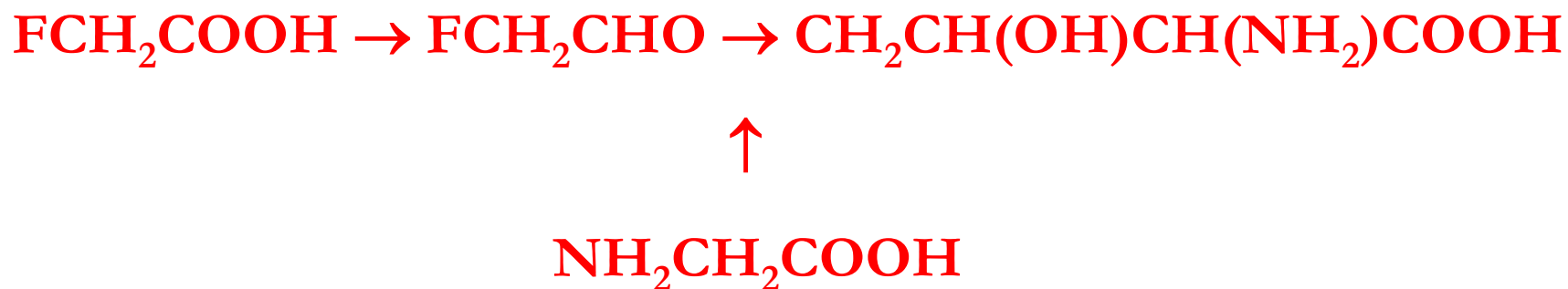
=> hromadění citrátu v tkáních a vzrůst koncentrace citrátu v krevní plazmě

Sodná sůl kyseliny fluoroctové

- ↪ V USA a řadě dalších zemích dříve používána jako prostředek na hubení hlodavců.
- ↪ V současnosti využití omezeno díky její vysoké toxicitě.

Systemy pro studium přírodní fluorace

- ↪ Nejvhodnějšími systémy ke studiu procesu fluorace jsou **mikroorganismy**.
- ↪ Jedním z druhů je např. *Streptomyces cattleya* - je schopna biosyntézy kyseliny fluoroctové a 4-fluorthreoninu



Chlorované alifatické sloučeniny

- ↪ **Chlorovaná rozpouštědla** (methylchlorid, trichlorethylen, perchloroethylen, methylchloroform...) – dlouhodobé a široké použití
- ↪ Vinylchlorid a polyvinylchlorid – výroba plastů
- ↪ C₁-C₃ chlorovaná rozpouštědla
- ↪ Snadno těkají, 90% se dostává do atmosféry
- ↪ Nad pevninou koncentrace 10 – 100 x vyšší než nad oceánem (průmyslová Evropa a Severní Amerika – jednotky až stovky ng.m⁻³)

Zdroje a výskyt chlormethanu

- ↪ Příspěvek přírodních halogenačních procesů k celkové zátěži ovzduší
- ↪ CFCs a další halogenované plyny poškozují ozonovou vrstvu
- ↪ Snaha identifikovat a kvantifikovat přírodní těkavé halogenované sloučeniny
- ↪ CH_3Cl nejvíce zastoupený halogenovaný uhlovodík v atmosféře
- ↪ 26 tisíc tun/rok - uměle vyrobený
- ↪ 3 - 8 milionů tun/rok - z přírodních zdrojů
 - zdroje přírodního CH_3Cl : hořící biomasa, sopečné erupce, oceány ~ 5 milionů tun/rok (mořské řasy),
 - terestrické zdroje CH_3Cl - organismy (fungi) působící při hnití dřeva
 - uvolňování CH_3Cl z vyšších rostlin (brambory)

Chlorované alifatické sloučeniny

- ↪ **Adsorbce** ze vzduchu na kutikuly rostlin (zejména jehličnany)
- ↪ Ve vzduchu i jehlicích reakce s ozonem vznik **di- a tri-chlorooctových kyselin** ovlivňujících energetický metabolismus rostlinných buněk, blokujících cyklus kyseliny citronové a zřejmě částečně odpovědných za opadávání jehličnatých lesů
- ↪ **Listnaté stromy méně citlivé** (pravidelná obnova listů potlačuje negativní působení polutantů)

Chlorované alifatické sloučeniny

C₁-C₃ chlorovaná rozpouštědla

- ↪ Snadno pronikají membránami a koncentrují se v tukových tkáních
- ↪ Metabolizovány cytochromy p450 a GST a rychle vylučovány
- ↪ Vzhledem k vysoké těkavosti mohou být z biologických systémů eliminovány v nezměněné podobě
- ↪ Nedochází k jejich akumulaci nebo bioobohacování
- ↪ Jediný významnější poločas života má metabolit trichloroctová kyselina (u savců 36 – 70 hod)

Chlorované alifatické sloučeniny

Polychlorované parafíny (CPs)

- ↪ Plasticizéry a retardéry hoření, rozpouštědla, dielektrika, aditiva lubrikantů, olejů, barev, inkoustů, gumy, těsnících materiálů
- ↪ $\log K_{OW}$ komerčních C_{10} - C_{13} -CP směsí 5.85 – 7.14
- ↪ **Bioakumulace rybami**; ryby také částečně metabolizují CPs, ale pravděpodobně jen na terminálním atomu C
- ↪ V 11 vzorcích bioty ze Švédska koncentrace CPs 130 – 4400 $ng.g^{-1}$ tuků; jinak ale málo informací o kumulaci na různých trofických úrovních

Chlorligniny, chlorhuminové látky a rezidua vázaná v půdách

Chlorligniny

- ↪ Produkty oxidace a chlorace ligninu, méně aromatický charakter než lignin
- ↪ Slabě rozpustné v nepolárních rozpouštědlech, většina dobře rozpustná ve vodě při pH nad 8 (až 500 mg/l), naopak při pH pod 7 vytváří koloidy a micely a při nižším pH precipitují a stávají se více rozpustné v nepolárních rozpouštědlech
- ↪ Část chlorligninů (30-70%) produkovaných při bělení celulózy je biodegradovatelná; zbytek je velmi perzistentní s poločasem života vyšším jak 1 rok ve vodních ekosystémech
- ↪ Adsorbují se, ale výrazně neakumulují v sedimentech a mikrobiálních biofilmech ⇒ svědčí o tom, že mikrobiální společenstva na površích jsou schopna mineralizovat chlorligniny

Chlorligniny, chlorhuminové látky a rezidua vázaná v půdách

Chlorhuminové látky

- ↪ **Organohalogenové sloučeniny („chlorhumus“)** vznikající při desinfekci vody bohaté na huminové látky, event. odpadních vod
- ↪ **Chlorhumus i chlorlignin** relativně hydrofilní, bioakumulace není známa
- ↪ **Hydrofobní vlastnosti mohou získat během mikrobiálních transformací** - zřejmě hlavní příčina vysokého obsahu EOX - extrahovatelných organických halogenů v rybách v oblastech bez jiných známých zdrojů kontaminace OCs

Chlorligniny, chlorhuminové látky a rezidua vázaná v půdách

Rezidua pesticidů vázaná v půdách

- ↪ **Dosavadní názor:** rezidua pesticidů vázaná v půdách zpravidla mají vysokou molekulovou hmotnost a špatnou rozpustnost a nejsou pravděpodobně významně akumulována
- ↪ Ale žížaly žijící v půdách s vysokým obsahem vázaných halogenů kumulovaly 10 – 50 x více halogenů než kontrolní
- ↪ Další studie s dichloranilinem vázaným na glykosidické a ligninové modelové sloučeniny ukázaly, že OCs se uvolňovaly v zažívacím traktu potkanů a stávaly se tak biodostupné (zřejmě důsledek metabolické aktivity bakteriální flóry GIT)