

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ III

Vybrané typy environmentálních polutantů

(03)

Organochlorované látky (OCCs) – přírodní;
antropogenní (HCX, PCBzs, PCPs)

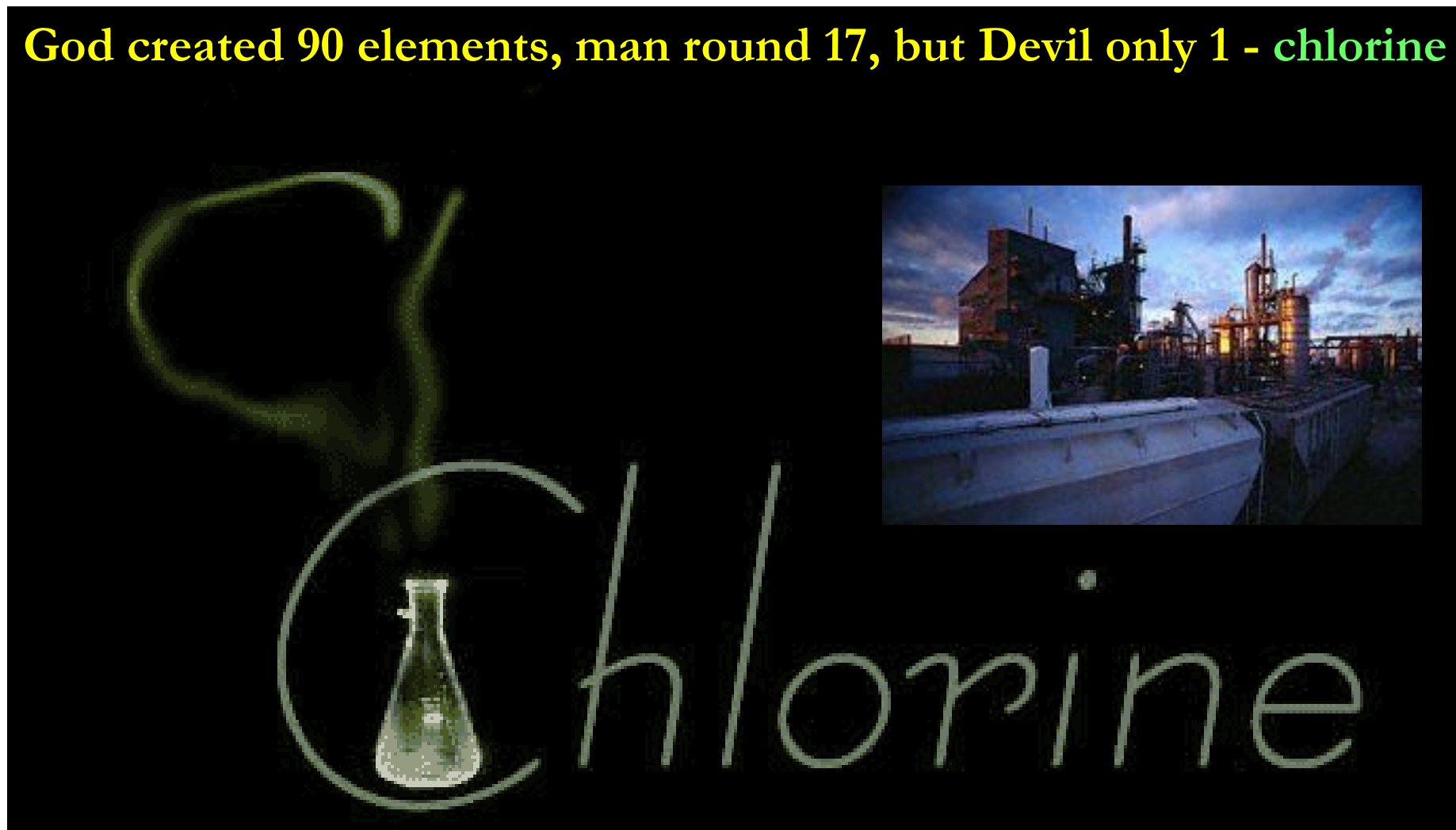
Ivan Holoubek

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 C₁ 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*

~ 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 chlorované organochlorové sloučeniny, který je produkován některými mořskými mikroorganismy.”

(Neviditelný pes 8. 2. 2001)

Přírodní halogenované sloučeniny

AOX = Adsorbable Organic Halogens

Detekované sloučeniny:

- ↪ **XAD-4 kyseliny**
- ↪ **organochlorové sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností (LMOX)**
- ↪ **substituované chlorfenoly**
- ↪ **chloroctové kyseliny**
- ↪ **bromované tolueny**

Vyhledávání organochlorových sloučenin

↪ Ve vodách: AOX - adsorbovatelné organicky vázané halogeny

↪ V půdách, sedimentech a kalech:

TOX - celkové organicky vázané halogeny

LOX - vyluhovatelné organicky vázané halogeny

↪ GC-AED

halogenované struktury v huminových látkách nejsou dostupné pro GC

- AOX až 200 $\mu\text{g Cl.l}^{-1}$ ve zdánlivě neznečištěné povrchové vodě ve Skandinávii, bohaté na huminové látky
- Organická hmota půd a sedimentů - významný podíl organochlorových látek

Stanovení přírodních halogenovaných uhlovodíků

1. **Specifická izolace v systému XAD8/XAD4 (u XAD-4 kyselin)**
2. **Stanovení produktů oxidativní degradace AOX**

1. Specifická izolace v systému XAD8/XAD4 (u XAD-4 kyselin)

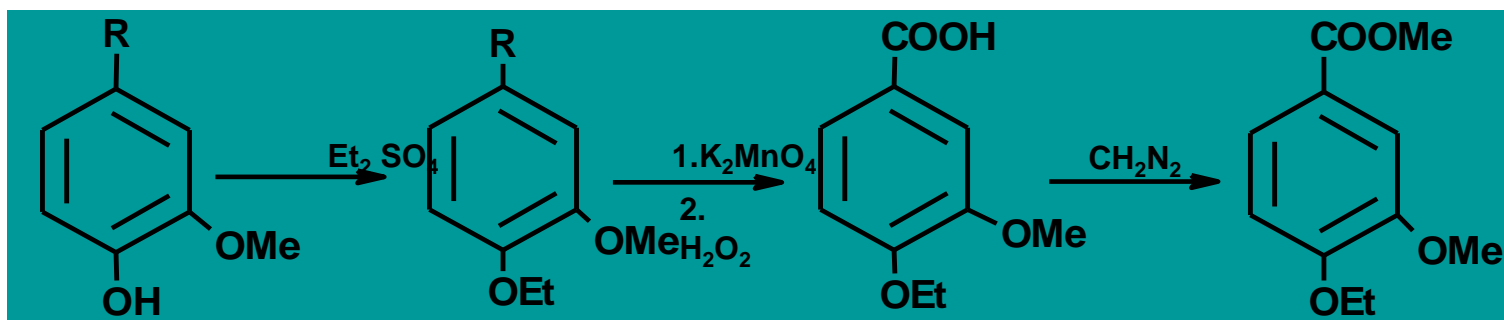
XAD8 – resin – izolace makromolekul

XAD4 – resin – izolace organických kyselin nízké molekulové váhy se dvěma až třemi uhlíky

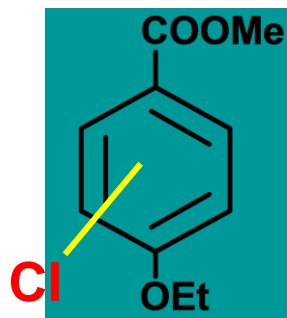
Stanovení přírodních halogenovaných uhlovodíků

2. Stanovení produktů oxidativní degradace AOX

Základem je reakce:



Aromatické degradační produkty:

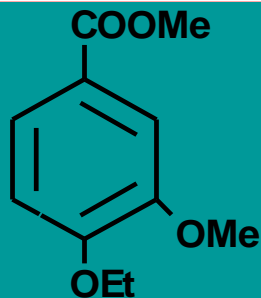


Methyl ester kys. 4-ethoxybenzoové:

mono a di – chlorované analoga detekována

- po rozpadu fulvo kyselin v mořích
- v extraktu ze smrkového dřeva
- v extraktu močálových půd

Výskyt přírodních halogenovaných uhlovodíků

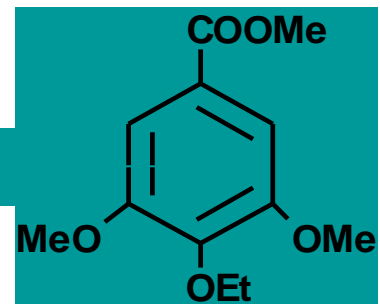
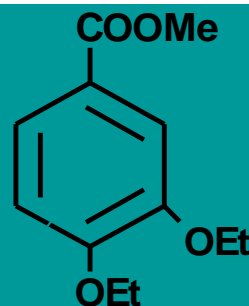
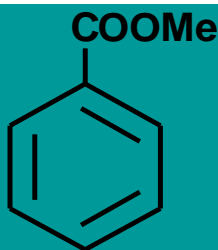


Methyl ester kys. 4-ethoxy-3-methoxybenzoové:
mono a di – chlorované analoga detekována

nejčastěji zastoupený produkt

- v extraktu ze smrkového dřeva
- v extraktu močálových půd

Další degradační produkty:



Methyl ester kys. benzoové – vznik v půdě (nebyl nalezen ve smrkovém extraktu)

Methyl ester kys. 3,4-diethoxybenzoové

Methyl ester kys. 4-ethoxy-3,5-dimethoxybenzoové

Výskyt přírodních halogenovaných uhlovodíků

Bromované deriváty:

Detekovány: u extraktů močálových půd

v terestrickém prostředí

mono- a di-bromované deriváty methyl esteru kyseliny 4-ethoxybenzoové

Jodované deriváty:

Detekovány: u extraktů močálových půd

z rozkladu mořských fulvo kyselin

v terestrickém prostředí

methyl ester kyseliny monojodo-4-ethoxybenzoové

Pozn.: kombinované deriváty chloro-bromo nebyly detekovány v žádném vzorku

XAD-4 kyseliny

- ↪ 85 a více organických kyselin (stanoveno v přírodních vodách)
- ↪ nízká molekulová hmotnost
- ↪ název je odvozen od izolačního kroku – XAD-4 kyseliny jsou izolovány od makromolekulárních látek v systému XAD8/XAD4 (adsorbenty na bázi přírodních pryskyřic), kdy hydrofóbní frakce XAD-4 kyselin je zachycena na sorbentu XAD4
- ↪ světle žlutá barva (absorpce při 254 nm)
- ↪ podílí se na zvyšování acidity vody, na geochemických reakcích

XAD-4 kyseliny

Vznik XAD-4 kyselin:

- ↪ chlorací a ozonizací pitné vody
- ↪ fotooxidačními procesy z huminových a fulvo kyselin
- ↪ rozkladem rostlin
- ↪ rozkladem vysokomolekulárních huminových látek

Složení XAD-4 kyselin:

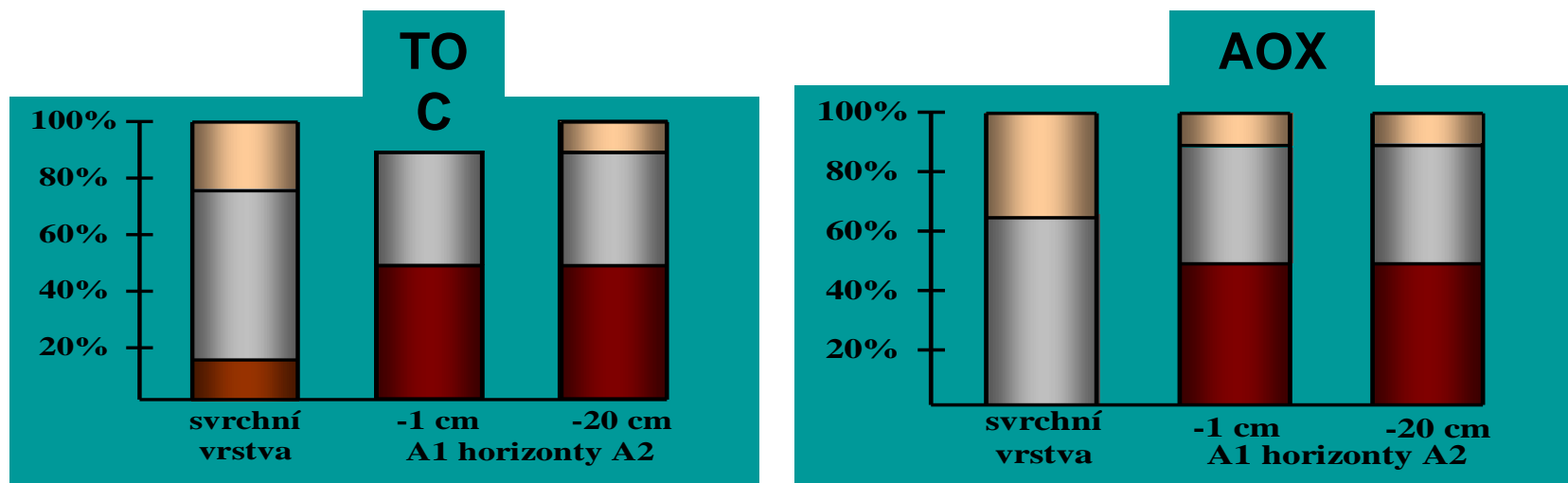
- ↪ obsahují rozkladné produkty z huminových a fulvo kyselin, monomery vzniklé rozpadem rostlin
- ↪ odlišné od huminových a fulvo kyselin (XAD-4 kyseliny mají více karboxylových skupin a méně fenolických skupin, procentuelně obsahují méně aromatického uhlíku)

Vznik organochlorových sloučenin s nízkou molekulovou hmotností (LMOX)

- ↪ produkty jsou podobné látkám vzniklým při chlorování pitné vody: chloroform, kyseliny chloroctové, chloraceton, acetonitrily, acetamidy, kyselina maleinová, fumarová aj.
- ↪ LMOX vznikají reakcí chloridů a huminových sloučenin za katalýzy chlorperoxidázou
- ↪ vznik v mořském prostředí (2-5 mil. tun), méně v terestrickém prostředí

AOX v půdě jehličnatých lesů

- ↪ ve všech vzorcích byly nalezeny po oxidativní degradaci chlorované deriváty ligninu a nechlorované aromatické sloučeniny
- ↪ v neznečištěných půdách byly nalezeny chlorované sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností
- ↪ množství chlorovaného methylesteru kyseliny 4-ethoxybenzoové roste s hloubkou



AOX ve vodním prostředí

Identifikováno:

- ↪ chlorované uhlovodíky vzniklé při **spalovacích procesech** (vulkanická činnost, hoření lesů)
- ↪ 130 chlorovaných uhlovodíků izolovaných **z vyšších rostlin a kapradin** (chlorované polyacetyleny, thiofeny, sesquiterpenlaktony, fenoly, alkaloidy, aminokyseliny, mastné kyseliny aj.)
- ↪ v **mořích** bylo detekováno více než 250 halogenovaných látek, nalezeny byly halomethany, halofenoly, halované aromatické ethery - většina jsou metabolity červených řas, např. bromoform zaujímá až 3% suché váhy řasy

AOX ve srážkových vodách

- ↪ liší se od AOX povrchových vod
- ↪ neutrální charakter, netěkavé s $M_w < 1000$ Da
- ↪ nízké koncentrace AOX ve srážkové vodě vylučují původ AOX z moří
- ↪ organické kyseliny jsou hlavní složkou AOX povrchových i srážkových vod, kde jsou zastoupeny jen v nízkých koncentracích, nejvíce zastoupena byla kyselina trichloroctová, méně pak dichloroctová
- ↪ ve srážkových vodách nebyly přítomny huminové AOX
- ↪ průměrná koncentrace AOX ve srážkových vodách byla $2-3 \mu\text{g Cl} \cdot \text{l}^{-1}$

Přírodně produkované organohalogenované látky

Mezinárodní konference

- ↪ 1. mezinárodní konference týkající se organohalogenovaných látek přírodního původu
- ↪ Místo konání – Delft, Nizozemí
- ↪ Organizující země – Nizozemí, Švédsko, Dánsko
- ↪ Nové informace týkající se rozporů mezi množstvím organohalogenovaných látek vznikajících v životním prostředí a vstupujících do ŽP z antropogenních zdrojů

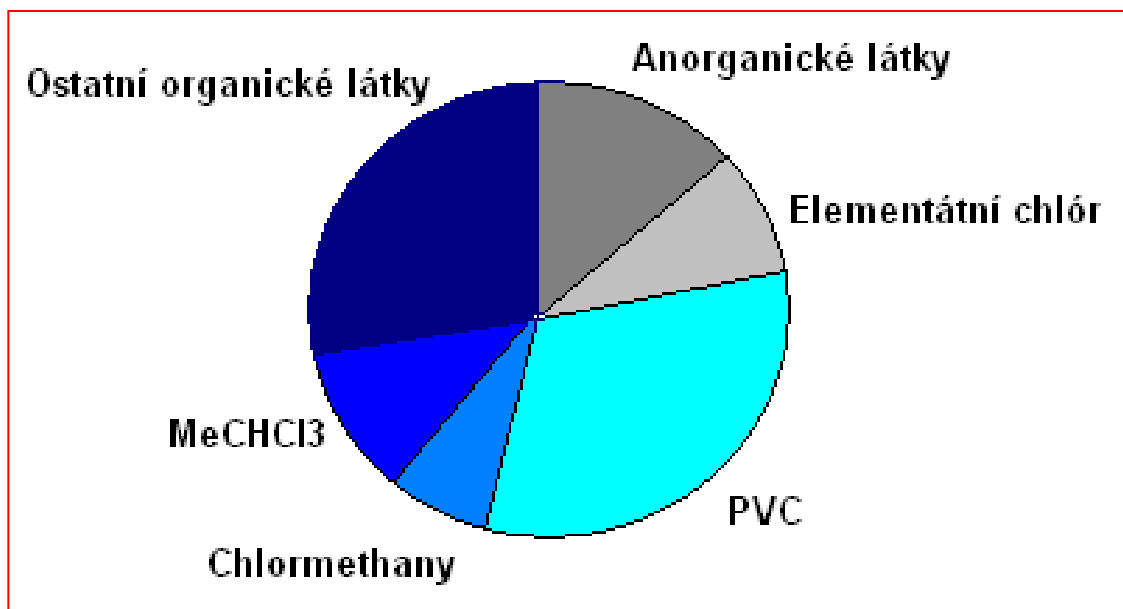
Témata konference

- ↪ Identifikace zdrojů a distribuce výskytu přírodně produkovaných organohalogenů
- ↪ Charakterizace organohalogenovaných látek přírodního původu
- ↪ Mechanizmy inkorporace těchto sloučenin do organických látek
- ↪ Výskyt a produkce organohalogenů v terestrické, mořské a atmosférické složce životního prostředí
- ↪ Politické aspekty

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.

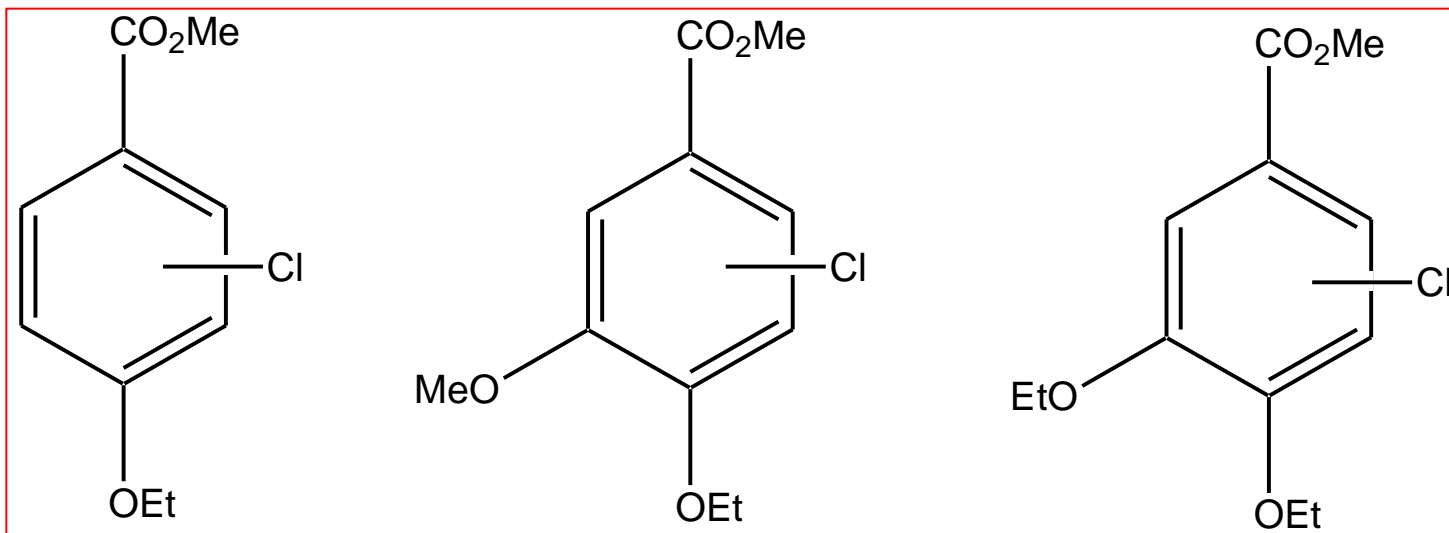
↪ **Methyljodid** – hlavním zdrojem přírodně produkováného methyljodidu jsou mořské řasy.

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

Byly pozorovány sezónní variace koncentrací bromoformu nad hladinou oceánů.

Výskyt halogenovaných organických látek v akvatickém prostředí

- ↪ **Analýza neznečištěných vodných vzorků** ⇒ separace kyselé vysokomolekulární frakce huminových sloučenin
- ↪ **Identifikace těchto látek** pomocí oxidační degradační techniky – ethylace fenolických skupin a následná oxidační degradace manganistanem a peroxidem vodíku



Výskyt halogenovaných organických látek v akvatickém prostředí

Skupiny halogenovaných metabolitů	Hlavní zdroje
Jednoduché chlorované alkaný	Mořské řasy, houby, vyšší rostliny
Alkoholy, ketony, karboxylové kyseliny	Mořské řasy, houby, vyšší rostliny
Terpeny	Mořské řasy, houby, vyšší rostliny
Pyrroly	Bakterie, mořské houby
Indoly	Mořští živočichové, houby, vyšší rostliny
Fenoly a fenolické ethery	Mořské houby, mořští živočichové

- ↪ Nalezeny zvýšené koncentrace chlorovaných alkanů v mořské vodě v místech s vysokou produktivitou biomasy
- ↪ Informace o těchto látkách lze získat:
 - analýzou vzorků před-industriálního původu
 - kvantitativní odhad zásob a toků těchto látek v životním prostředí

Stanovení halogenovaných organických látek v půdě



- ↪ **Stanovuje se poměr Cl/C s vyloučením anorganického chlóru u různých druhů půd**
- ↪ **Je sledován rozklad (mineralizace) organohalogenovaných látek po dobu 6 měsíců, poté následuje produkce halogenovaných metabolitů (methylhalogenidy, chlorované anisyl metabolity, chlorfenoly, chlorkatecholy)**

Produkce halogenovaných organických látek v půdě

Půdními mikroorganismy a houbami:

- ↪ identifikováno mnoho druhů mikroorganismů produkující halogenované metabolity
- ↪ více než 1% konverze anorganického chlóru na organický
- ↪ nízkomolekulární produkty metabolismu inkorporovány do organických makromolekul

Enzymová halogenace organické hmoty:

- ↪ enzymy katalyzující biohalogenaci (haloperoxidasa, non-hem haloperoxidasa)
- ↪ v přítomnosti peroxidu vodíku převod halogenidů na reaktivní halogenovou částici HOCl, která oxiduje a chloruje organické sloučeniny

Výskyt a produkce organohalogenů v mořském prostředí

Těkavé organické látky

- ↪ Těkavé organické sloučeniny jsou všudypřítomné látky v prostředí
- ↪ Hrají roli v globální cirkulaci halogenů
- ↪ Jsou schopné ovlivnit množství atmosférického ozonu

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.

Halogenované organické látky v polárních oblastech

- ↪ **Jodované a bromované uhlovodíky** mohou být emitovány koloniemi řas žijícími v pórech antarktického i arktického mořského ledu, tzv. „ice algae“.

- ↪ **Existují dvě metody odběru vzorků ledu.**
 - Kusy nahnědlého ledu ze spodní strany kry odebere potápěč a led je ihned přenesen na loď. Led je porózní a slaná voda z pórů je pomalu vypuštěna. Aby se zabránilo kontaminaci, je voda natažena injekční jehlou do skleněných stříkaček. Teplota během odběru je 0 °C. Takové vzorky se potom nazývají „ICE PORE WATER“.

 - Druhý typ vzorků zvaný „MELTED ICE“ je sbírán z ledových ker, z mezivrstvy mezi usazeným sněhem a mořským ledem, kde se nachází kolonie řas. Po odběru jsou drženy zmrazené během transportu a před analýzou pomalu rozpouštěny při 2 °C a ihned analyzovány.

Bromoperoxidáza

↪ V mořských řasách bylo nalezeno mnoho fyziologicky aktivních halogenovaných látek - **haloperoxidázy**.

↪ Katalyzují reakci:

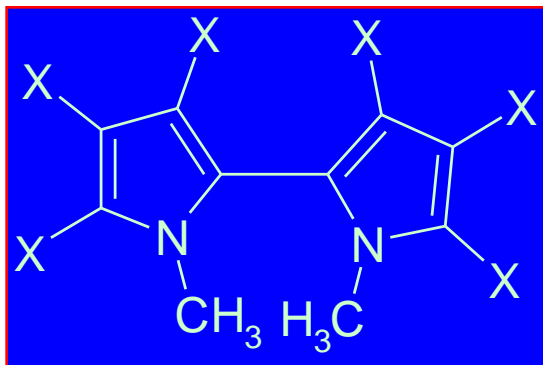


↪ Byla studována **bromoperoxidáza** v mořských řasách (např. *Corallina pilulifera*).

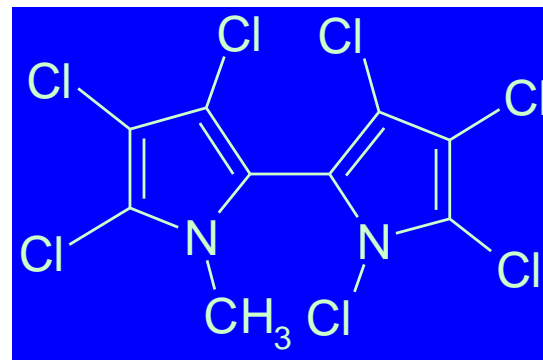
↪ **Bromoperoxidáza** je schopna produkovat různé halogenované aromatické látky.

Mořské ekosystémy

- ↪ Směsné chlorované a bromované bipyroly
- ↪ Ve vejcích mořských ptáků, v koncentracích 1,8 - 400 ng/g tuku
- ↪ Vzorke z Tichého oceánu, v tělech ptáků, kteří se živí na hladině moře (albatrosi a bouřňáci)
- ↪ Bipyroly jsou produkovány málo pohyblivými organismy, (červené řasy, mořské houby mořští červi, mikroorganismy)
- ↪ Působí jako chemická ochrana



X = Cl, Br



Závěr

- ↪ Poprvé jsou jako přírodní zdroje těkavých halogenovaných organických látek v mořské vodě zmiňovány chaluhy (Lovelock et al. 1973 a Lovelock 1975)
- ↪ V pozdějších letech se studie zmiňují o červené chaluze, *Asparagopsis taxiformis* (Fenical 1981)
- ↪ Bentické makrořasy uvolňují bromo- a bromochloromethan (Gschwend et al. 1992)

Závěr

- ↪ Řasy žijící ve vodě z pórů arktického ledu uvolňují bromoform (Sturges et al. 1993)
- ↪ Řasy žijící ve vodě z pórů antarktického ledu uvolňují bromované methany (Sturges et al. 1993)
- ↪ Rozsáhlé měření a další studie podporují názor na znečištění fytoplanktonem, ale přímý důkaz o tom není

Výskyt a produkce organohalogenů v terestrickém prostředí

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 (CH_3Cl)

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**

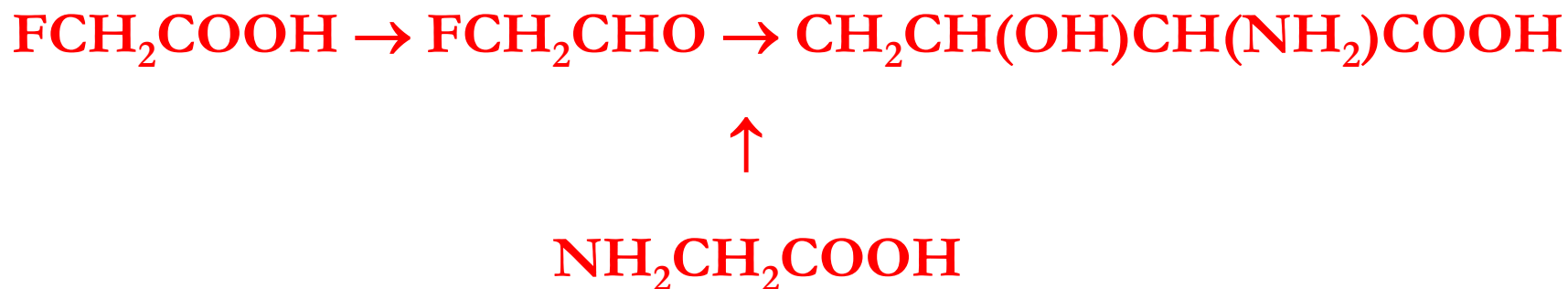
=> hromadění citrátu v tkáních a vzrůst koncentrace citrátu v krevní plazmě

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



Fyziologicky významné halogenované sloučeniny

↪ Některé z halogenovaných sloučenin v tělech organismů mají **fyziologickou roli**, např.

tyroxin (hormon)

2,6-dichlorofenol (feromon)

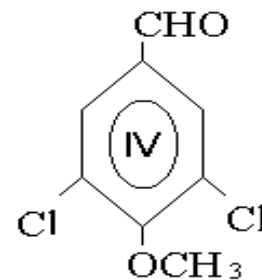
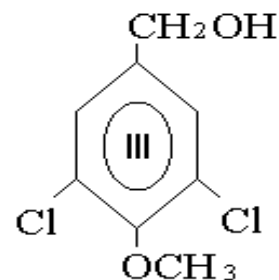
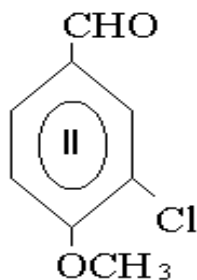
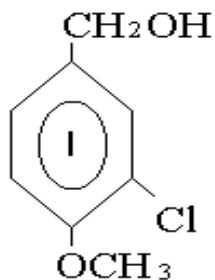
4-chlorindol-3-octová kyselina (auxin)

Chlorované sloučeniny produkované dřevokaznými houbami

- ↪ **Dřevokazné houby** produkují chlorované látky strukturně podobné chlorovaným aromatickým sloučeninám.
- ↪ Během biodegradace dřeva jsou tyto látky substrátem pro extracelulární oxidázy, které vytváří H_2O_2 potřebný pro lignin degradující peroxidázy.

Systemy pro studium fyziologického významu chloraromátů

- ↪ Modelovým organismem pro studium fyziologické role chloroaromátů je basidiomyceta houba rodu *Bjerkandera*.
- ↪ Produkuje monochlorované (3-chloroanisylalkohol, 3-chloroanisaldehyd) a dichlorované metabolity (3,5-dichloroanisylalkohol a 3,5-dichloroanisaldehyd).



Terestrické ekosystémy

biogeneze organochlorových sloučenin houbami

- ↪ Některé houby produkují organochlorové sloučeniny - antibiotika
- ↪ Basidiomycety - vyšší houby, tvoří plodnice
- ↪ Významná úloha v rozkladu lignocelulózy
- ↪ Syntetizují tři skupiny organohalogenových látek:
 - halomethany
 - halogenované aromáty
 - halogenované alifatické sloučeniny

Bylo identifikováno 43 halogenovaných aromátů od 22 druhů basidiomycet

Většinou jednoduché methyl-etry chlorfenolů,
(chlorované metabolity anizolu, hydrochinonu a rezorcinu)

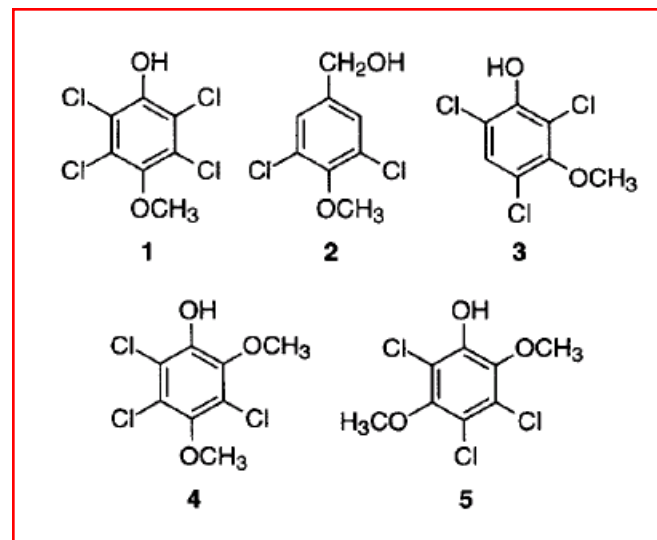
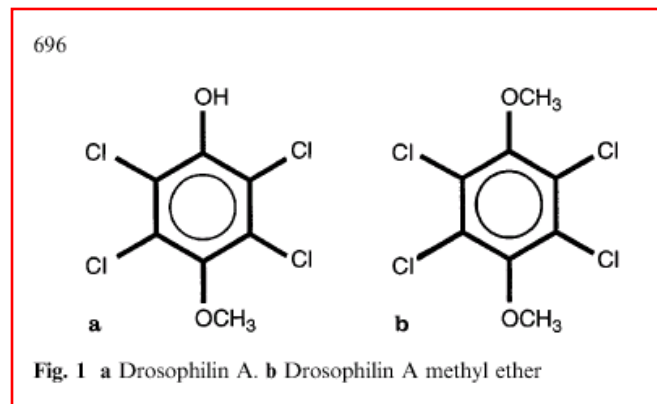
Koncentrace v laboratorních kulturách 0,5 - 47 mg.l⁻¹ v
substrátech z opadu nebo dřeva 15 - 75 mg.kg⁻¹

Další složitější metabolity, dimery a polymery - produkty
oxidativního slučování

Výšechlorované přírodní aromáty

- ↻ První byl identifikován **Drosophilin A** a jeho metyl ether (r. 1952)
- ↻ Ve vyšších houbách, i v plodnicích
- ↻ Struktura podobná pentachlorofenolu
- ↻ Prekurzorem je hydrochinon
- ↻ Chlorace chloroperoxidázami a následná methylace za použití adenosylmethioninu a CH_3Cl
- ↻ Koncentrace 74 – 2 400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ v plodnicích hub
- ↻ Také v podhoubí jedlých žampionů

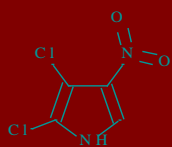
- další trichlorované metabolity
- prekurzory dioxinů



Terestrické ekosystémy

biosyntéza halogenovaných metabolitů bakteriemi

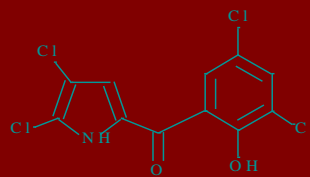
- ↪ Bakteriální druhy *Pseudomonas*, *Streptomyces*, *Actinomyces*, *Actinosporangium*, *Actinoplanes*
- ↪ Přírodní antibiotika - deriváty fenyl-pyrrolu, Pyrrolomyciny, Pyrrolnitrin, Pyoluteorin a Pentachloropseudilin



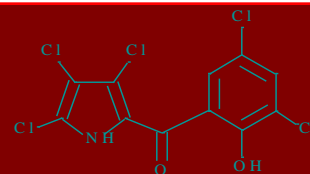
Pyrrolomycin A



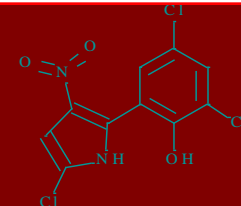
Pyrrolomycin B



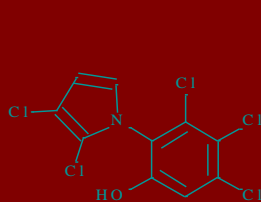
Pyrrolomycin C



Pyrrolomycin D



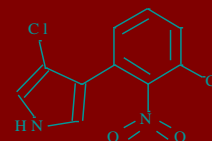
Pyrrolomycin E



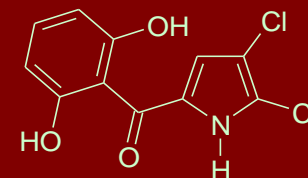
Neopyrrolomycin



Pentachloropseudilin



Pyrrolnitrin



Pyoluteorin

Fyziologická funkce přírodních organochlorových sloučenin

- ↪ Biosyntéza organochlorových sloučenin není nehoda
- ↪ Fyziologické funkce: **antibiotika**
- ↪ **Silný antibiotický efekt**, potírají nepřátelské organismy - bakterie, plísně a mikrofungi
- ↪ Substráty oxidáz produkujících H_2O_2 , substrát aryl alkohol oxidázy
- ↪ Fyziologická role v degradaci ligninu
- ↪ Methyl donory
- ↪ Sekundární produkce CH_3Cl , methylační činidlo v biosyntéze methyl benzoátů

Reaktivní chlór a halogenované organické sloučeniny v atmosféře

Reaktivní chlór a halogenované organické sloučeniny v atmosféře

- ↪ Chlór a jeho sloučeniny v atmosféře
- ↪ Významná složka troposférické chemie
- ↪ Principy a mechanismy
- ↪ Velmi reaktivní

Cyklus anorganického Cl v mořské hraniční vrstvě

Aerosoly mořských solí

- ↪ formy iontů
- ↪ setrvání v atmosféře
- ↪ depozice, vytěkání

Přeměny kyselin:



Cyklus anorganického Cl v mořské hraniční vrstvě

Reakce s dusíkatými plyny:



Reakce s ozónem:

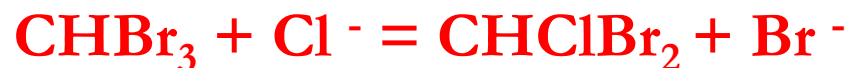


Produkce fotolytických prekurzorů Cl z mořského aerosolu

Organobromidy

Organobromidy:

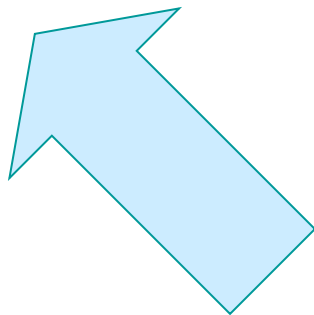
- ↪ produkce mikroorganismy (i.e. microalgae)
- ↪ přeměna ve voním prostředí



Distribuce, transport a transformace halogenovaných organických sloučenin

Distribuce, transport a transformace halogenovaných organických sloučenin

Environmentální osud



Fyzikální a chemické vlastnosti

Fyzikálně-chemické vlastnosti

- ↪ Pro osud v prostředí jsou klíčové: P , WS , HLC , K_{OW} , K_{OC} distribuce mezi vzduch, vodu, půdu, sediment a organickou fází (C_{ORG} , rostliny, živočichové)
- ↪ Více Cl → větší K_{OW} → větší bioakumulace
- ↪ P , WS , HLC závisí na T – často nutná extrapolace

Transport a distribuce

Atmosféra

↪ **Prostředí transportu na velké vzdálenosti**

↪ **Formy výskytu:**

- **Plyn**

- **Ve vodné fázi**

- **Sorpce na tuhé částice**

↪ **Mokrá a suchá depozice**

Atmosféra

- ↪ Transport z tropických oblastí
- ↪ Kontinuální depozice, re-evaporace
- ↪ Globální frakcionace v závislosti na volatilitě a perzistenci

Tropické oblasti

- ↪ **Zdrojové oblasti především chlorovaných pesticidů (HCH, DDT)**
- ↪ **Vysoké teploty a hodně srážek – rychlé vymývání a ztráty z atmosféry a vody, vysoká volatilizace**
- ↪ **Rychlý transport do chladnějších pásem**

Oceány

- ↪ Recipienty polutantů během transportu
- ↪ Cl-pesticidy - změna distribuce na přelomu 80/90. let
- ↪ PCBs, chlordan – celosvětové znečištění, redistribuce „starých zásob“

Polární oblasti

- ↪ **Finální recipienty látek s nejnižší těkavostí a nejvyšší perzistencí**
- ↪ **Nízká T a biologická aktivita, málo světla**
- ↪ **Polární oceány – nízká stratifikace, lepší biodostupnost**
- ↪ **Jarní tání sněhu – „shock-wave“**

Perzistence

Perzistence

- ↪ Dána degradací v jednotlivých složkách prostředí
- ↪ 3 procesy: biotransformace, chemické reakce, fotolýza
- ↪ Závisí na struktuře a vlastnostech polutantu, distribuci v jednotlivých složkách prostředí a povaze prostředí

Perzistence v atmosféře

↪ **Závisí na formě výskytu**

↪ **Plynná fáze:**

- **Reakce s OH•**
- **Alkany, alkeny – fotolýza, reakce s O₃**
- **Fotolýza – vyšší vrstvy atmosféry**

Perzistence v atmosféře

↪ Vodná fáze – hodně oxidantů ($\text{OH}\cdot$, H_2O_2 , $\text{HO}_2\cdot$, O_3 , NO_x)

↪ Sorbované látky

➤ Fotolýza (proměnlivá, závisí na povrchu částic, intenzitě světla)

➤ Příklad - PCDDs/Fs – prach x silikagel (Koester & Hites 1992)

Voda - hydrolýza

Velká variabilita $t_{1/2}$ i u podobných látek

- ↪ Příklad - Roberts et al. (1993) – 28 X-alkanů, $t_{1/2}$ se lišily o 8 řádů, žádný přímý vztah se stupněm halogenace
- ↪ Příklad – důležitá je i struktura látky:
 - 2,2-dichlorpropan 35 h
 - 1,2-dichlorpropan 15,8 r

Voda - hydrolýza

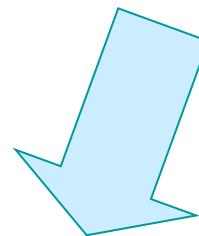
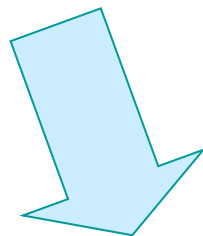
- ↪ **Experimenty** – většinou při $t = 20 \text{ C}$ a $\text{pH} = 7$
- ↪ **Reálné prostředí jiné** - vliv teploty, pH, nutné extrapolace
 - Příklad - Jeffers & Wolfe (1998): CCl_4 40/2790 r při $20 \text{ }^\circ\text{C}$, CH_3CCl_3 1/74 r
 - Změna pH o 1 – změna $t_{1/2}$ o řád
- ↪ **Potenciální vliv huminových látek a kovových iontů**
(katalýza) x nízké koncentrace

Voda – mikrobiální degradace

- ↪ Ovlivněny množstvím polutantu, složením mikrobiálního společenstva (enzymatická výbava), množstvím dalších živin, dostupností lépe metabolizovatelných látek

Polutant podobný
přírodní látce

Opakovaná
expoze



Rychlejší odpověď

Voda - hydrolýza

Příklad – Rochkind et al. (1986): degradační cesty chlorbenzenů a N-aromatických látek:

↪ chlorbenzeny → chlorfenoly → chlorkatecholy

↪ N-sloučeniny → chloraniliny → chlorkatecholy

Obecné pravidlo – vyšší stupeň chlorace = nižší biodegradabilita v aerobních podmínkách

Voda – fotolýza

- ↪ Absorpční maxima většinou v UV oblasti
- ↪ Alifatické sloučeniny – nepodstatné
- ↪ Substituované aromatické látky – posun do vyšších vlnových délek (chlorfenoly)
- ↪ V přírodních vodách je významná nepřímá fotolýza
- Příklad – Zepp et al. (1976): methoxychlor - 2-5h x 4-5 m
- Příklad – Friesen et al. (1990): PCDDs - 2-15x rychleji

Půda a sedimenty - biodegradace

↪ Hlavní transformační proces v půdách a sedimentech

↪ Cl-pesticidy:

- Starší (chlordan) – $t_{1/2}$ několik let
- Nové – méně Cl, lépe degradovatelné

↪ Dehalogenace - v aerobních i anaerobních podmínkách:

- X nahrazen H
- Vznik dvojné vazby
- Alifatické (chlorethany, ethyleny) i aromatické sloučeniny (PCBs, toxafen, chlorbenzeny, PCDDs, chloraniliny...)

Půda a sedimenty - fotolýza

- ↪ **Povrchy sedimentů – odlišné podmínky od vodního sloupce**
→ změny v reaktivitě, vznikají odlišné produkty
- ↪ **Celkově malý význam**

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 C₁₀-C₁₃-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)

Využití přírodních organochlorových sloučenin

- ↪ **Pyrrolnitrin** - přírodní fungicid, produkují bakterie rodu *Pseudomonas*, aktivní proti *Rhizoctonia spp.* a *Fusarium spp.*
- ↪ Vývoj nových zemědělských fungicidů
- ↪ **Fungicidy** fenpiclonil a fludioxonil
- ↪ **Pyrrolová antibiotika** testována proti mykobakteriím, *Mycobacterium tuberculosis* a *Mycobacterium avium*

