



Centrum pro výzkum  
toxických látek  
v prostředí

# Chemické látky v ekosystémech - úvod -

Luděk Bláha, PŘF MU

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# Co by si student(ka) měl(a) odnést ?

- Znat názvy, chemickou povahu (základní strukturní charakter) a zdroje **hlavních skupin** znečišťujících látek
- Vysvětlit, které faktory v prostředí ovlivňují **chování** látek v prostředí (logKow, H)...
- ... a podmiňují tak míru **biodostupnosti** látek v prostředí a **expozici** organismů



# CHEMICKÝ STRES = TOXICKÉ LÁTKY V PROSTŘEDÍ

Paracelsus (+/- 1500 n.l.)

All substances are poisons, only the dose makes a distinction between one which is a poison and one which is a remedy

**=> TOXIKANTY**

**= látky které jsou toxické v relativně nízkých koncentracích a nejsou přírodního původu**

*Toxické látky přírodní - TOXINY rostliny, bakterií, živočichů ...*

*Výjimka - několik příkladů environmentálně významných přírodních toxinů, které jsou současně ekotoxikanty: toxiny sinic - environmentální význam nabývají díky antropogenní činnosti - eutrofizace*

# CHEMICKÝ STRES = TOXICKÉ LÁTKY V PROSTŘEDÍ

## EKOTOXIKANTY

Takové látky z širokého spektra chemických látek (*nafta a její produkty - organické látky, farmaceutika, pesticidy*), které mohou být uvolňovány do prostředí a mohou mít v ekosystémech specifické efekty/interakce.

## Každá lidská činnost vnáší do prostředí (toxické) látky

- produkty a vedlejší produkty průmyslu
  - domácí odpad (*detergenty, plasty ....*)
  - produkty užívané v zemědělství
  - odpady z dopravy
  - veterinární a humánní farmaceutika
- ....



# CHEMICKÝ STRES = TOXICKÉ LÁTKY V PROSTŘEDÍ

## Co je ekotoxikant ?

### ! nutrienty (N a P)

- nejsou ekotoxikanty ALE mají řadu sekundárních efektů

### ! těžké kovy, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)

- existují v přírodě ALE v přirozeně nízkých koncentracích

### ! jednoduchá mýdla

- uvolňovány ve vysokých koncentracích ALE rychlá hydrolýza na netoxické produkty

### ! organický komunální odpad

- není toxický, ALE zvyšují obsah organického uhlíku, rozkladné procesy, snižují obsah kyslíku ....

# ZDROJE EKOTOXIKANTŮ

## Hlavní zdroje toxikantů a příklady významných zástupců

- průmysl, produkty motorů, výroba energie
- odpadní komunální vody
- splachy z povrchů (silnice, střechy, nátěry ...)
- průmyslové odpadní vody
- pevné městské a průmyslové odpady - skládky / spalování
- zemědělské činnosti

- **Průmysl, spalovací motory, výroba energie**

- Primárně vliv na atmosféru + na všechny ekosystémy
- Olovo a další toxické kovy
- CO, CO<sub>2</sub>
- Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)
- SO<sub>x</sub>
- Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)
  
- Specifické organické látky používané v průmyslu
- Polychlorované bifenyly (PCBs)



# • Odpadní komunální vody

- Primárně vliv na vodní ekosystém
- Netoxické organické látky (fekální znečištění)
- Domácí chemie (detergenty, změkčovadla, vůně)
- Léčiva
- Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)
- Chlorované látky
- Toxické kovy
- Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)





- **Splachy z povrchů**

- Primárně vliv na vodní ekosystém
- Stavební chemie
- Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)
- Chlorované látky
- Toxické kovy
- Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)
- Polychlorované bifenyly (PCBs)



# • Průmyslové odpadní vody

- Primárně vliv na vodní ekosystém
- Toxické kovy
- Kyseliny, rozpouštědla (vč. halogenovaných)
- Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)
- Chlorované látky
- Toxické kovy
- Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)
- Polychlorované bifenyly (PCBs)



- **Skládky odpadů**
  - Vliv na všechny typy ekosystémů (odpařování, prosakování)
  - Všechny typy látek
- **Zemědělská činnost**
  - Vliv na všechny typy ekosystémů
  - Přípravky na ochranu rostlin (pesticidy)
  - Hnojiva
  - Veterinární léčiva

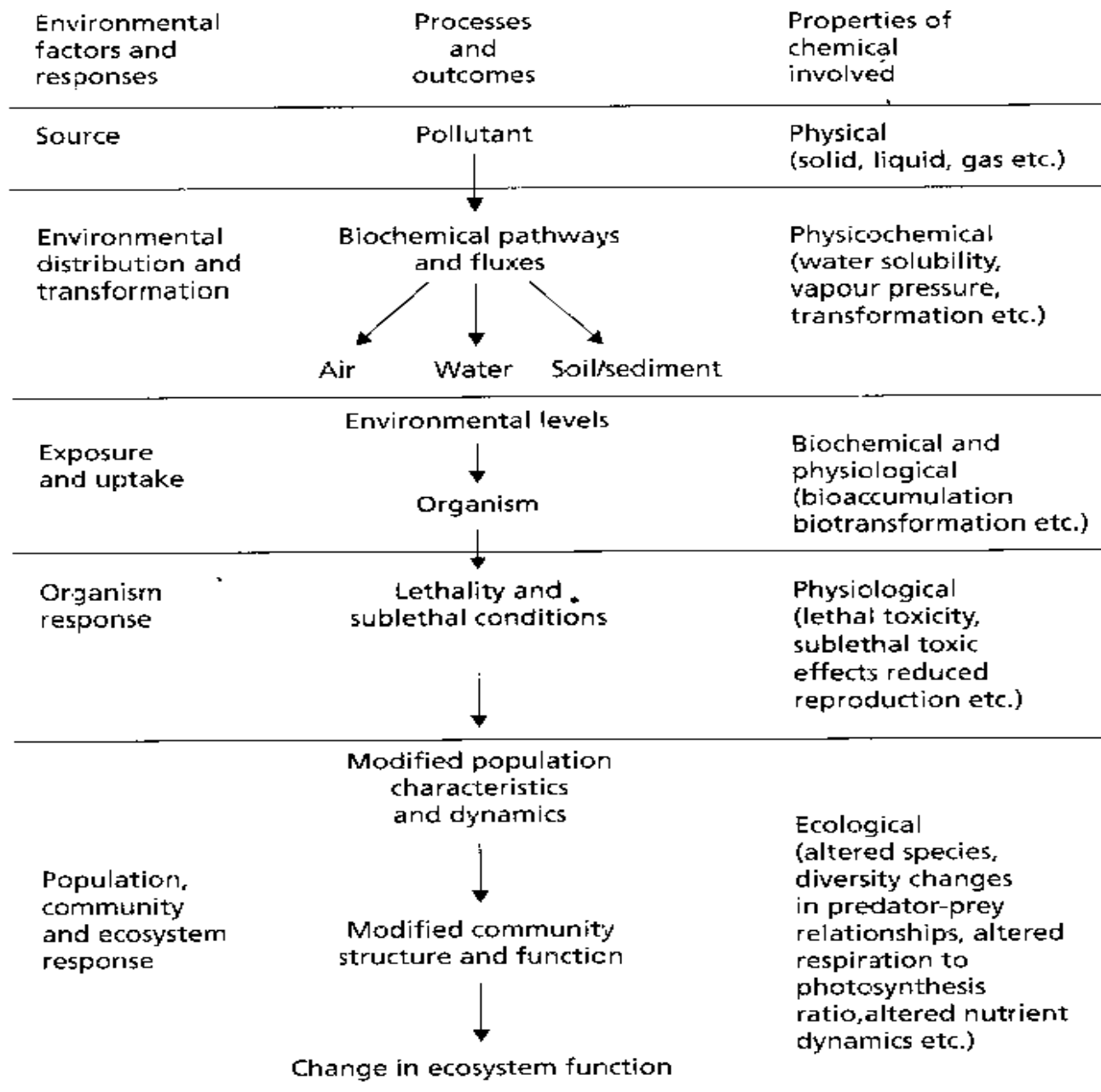


# VLASTNOSTI EKOTOXIKANTŮ

Chování, osud a ekologické efekty (viz schéma) závisí na řadě vlastností chemických látek:

- Stav a fyzikálně chemické vlastnosti (*rozpustnost, výpar, transformace*)
- Biochemické a farmakologické vlastnosti (*tendekce k bioakumulaci*)
- Reaktivita či stabilita - *biotransformace a stabilita*
- Ekologicky významné vlastnosti - *schopnost zasahovat do klíčových procesů v ekosystémech*
  - *fotosyntéza,*
  - *růst, rozmnožování, životnost potomstva*
  - *vztahy predátor/kořist*





**Fig. 2.1** Relationship between the properties of an ecotoxicant and its interaction with ecosystems.



# ZÁKLADNÍ TERMINOLOGIE

Základní terminologie – chemické látky:

*viz tabulky*

- skupiny **látek podle biologických vlastností**
- skupiny **látek podle struktury**
- skupiny **podle fyzikálně chemických vlastností**



- **Skupiny látek podle (eko)toxikologických vlastností**

Pesticidy	Toxické pro nežádoucí organismy („pests“)	DDT, parathion, glyfosát (round-up), atrazin
Insekticidy	Toxické pro hmyz/členovce	DDT, parathion
Herbicidy	Toxické pro rostliny	2,4-D, glyfosát, atrazin
Fungicidy	Toxické pro houby/plísně	Pesticidy s toxickými kovy (Hg, Cu)
Rodenticidy	Toxické pro hlodavce	Kyanid
Karcinogeny	Indukují rakovinu	Benzo[a]pyren
Reprodukčně toxické	Vliv na rozmnožování	Ethinyl-estradiol
Endokrinní disruptory	Vliv na hormonální aparát	Ethinyl-estradiol, tributylcín

- **Skupiny látek podle fyz-chem vlastností**

Lipofilní (hydrofobní)	Rozpustné v tucích / málo rozpustné ve vodě	DDT
Hydrofilní	Rozpustné ve vodě	Fenol, moderní insekticidy
Neutrální organické látky	Látky bez náboje (neionizují se)	DDT, PCB
Radioaktivní látky	Nestabilní, rozpad a uvolnění záření	Radon
Surfaktanty, detergenty	Látky snižující povrchové napětí na rozhraní dvou fází	Nonylfenol, alkybenzen sulfonáty
Persistentní látky	Velmi dlouhý život v prostředí (nedegradují se)	DDT, PCB
Mošusové látky	Látky používané jako „vůně“ nebo regulátory zápachů	



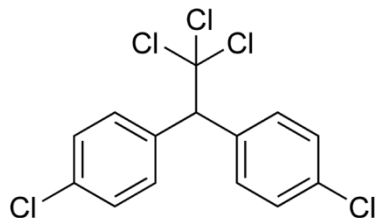


- **Skupiny látek podle struktury**

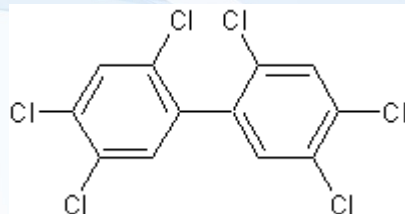
Chlorované uhlovodíky, organochlorové látky	Chlorohydrocarbons, organochlorines	DDT, PCB, PCDD/Fs
Polychlorované bifenyly (PCB)	Polychlorinated biphenyls	PCB153
Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)	Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)	Benzo[a]pyren
Polychlorované dibenzo-p-dioxiny („dioxiny“) a – furany	Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans (PCDD/Fs)	2,3,7,8-TCDD
Těžké kovy, toxické kovy	Heavy metals	Hg, Pb, Cd (+ další)
Organokovové látky	Organometallics	Alkyl-cíny
Organofosfáty	Organophosphates	Látky (insekticidy) – např. parathion
Pyrethroidy	Pyrethroids	Insekticidy/repelenty odvozené z látek produkovaných v květinách (zejm. Asteraceae) – např. cypermethrin



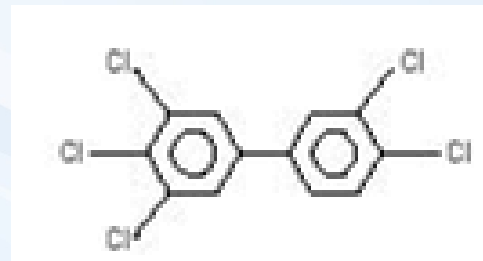
DNT



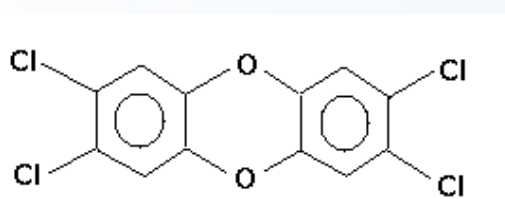
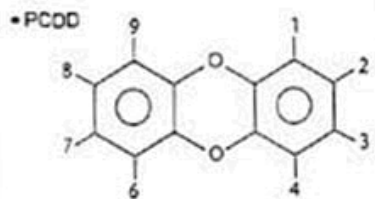
PCB153 (velmi častý)



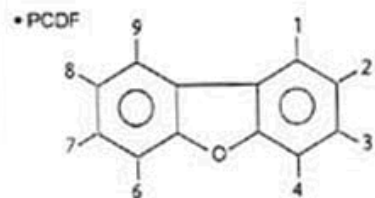
PCB126 (toxický - koplánrní)



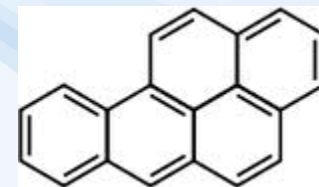
Polychlorované dioxiny a furany



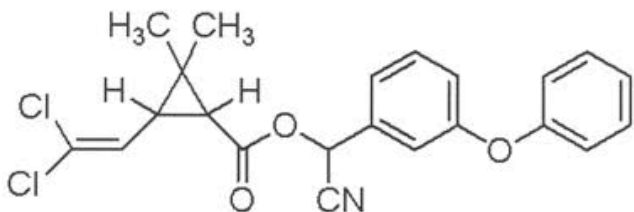
2,3,7,8-p-TCDD



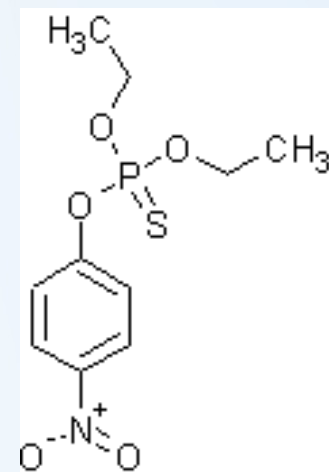
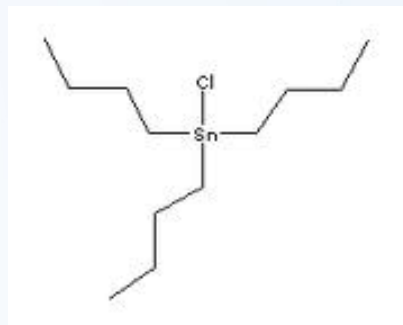
Benzo[a]pyren – zástupce PAHs



Cypermethrin



Tributyl-cín chlorid



# Které vlastnosti dělají látku nebezpečnou pro prostředí ?

## 1) Tendence vstupovat do organismů

- vyšší hydrofobicita (tuky v organismech)
- rozdělovací koeficient oktanol/voda ( $\log P$ ,  $K_{ow}$ )

## 2) Stabilita (persistence, pomalá degradace)

- dlouhodobé působení v prostředí
- poločas života ( $t_{1/2}$ )

## 3) Toxické účinky v organismech

... o každé z vlastností musíme něco vědět



# OSUD LÁTEK V PROSTŘEDÍ

## → EXPOZICE organismů



# CHEMICKÉ LÁTKY V PROSTŘEDÍ & EXPOZICE

## EXPOZICE

- toxicita závisí na koncentraci/dávce  
Jaká je koncentrace/dávka látky procházející prostředím ?
- Po vstupu do prostředí → látka je různě distribuována a transformována
  - : proudění (vzduch voda)
  - : rozdělování (půda  $\leftrightarrow$  voda  $\leftrightarrow$  organismus....)
  - : chemické transformace / biodegradace
- V ideálním systému: dosažení rovnováhy  
→ biodostupná část látky → Expozice

## Míra efektu závisí na expozici

- v místě a v čase vstupu  $\triangleright$  v jiném místě po delší době
- látka rozdělená v různých částech (kompartmentech) prostředí  
-> efekty v různých organismech



# ENVIRONMENTÁLNÍ ROZDĚLOVACÍ PROCESY (*partitioning processes*)

Pro posouzení environmentální distribuce látky

je nutné nejprve **charakterizovat prostředí**

- zjednodušení - ROZDĚLENÍ na SLOŽKY (kompartmenty/matrice)  
A FÁZE

## Kompartmenty

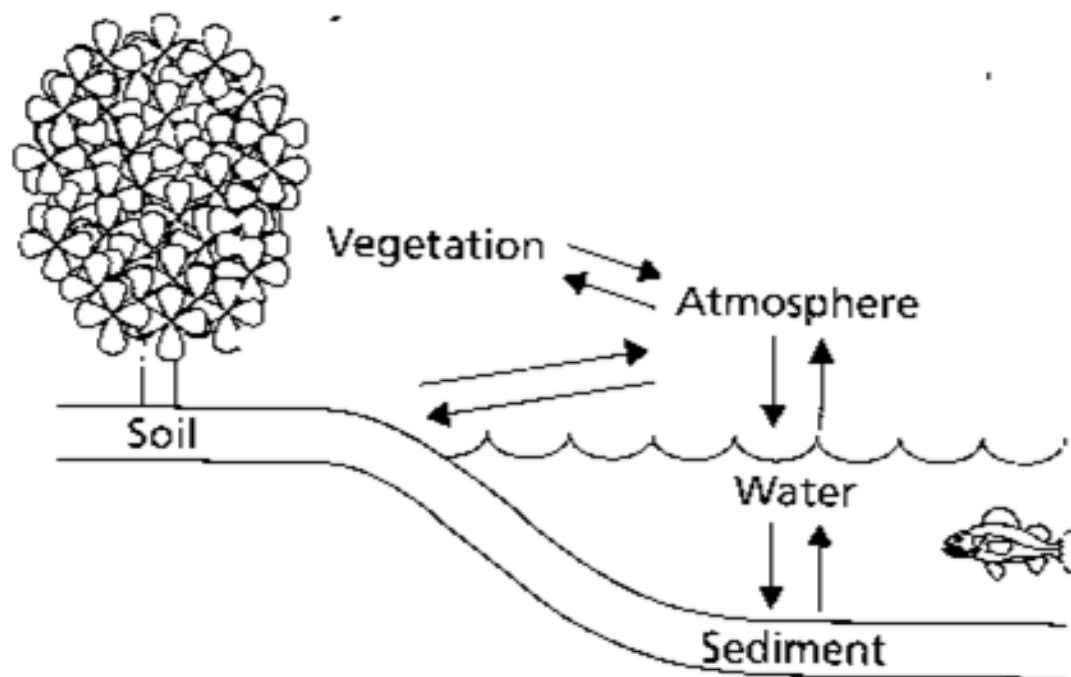
- akvatická / terestrická / atmosferická složka

## Fáze

- homogenní část, ve které lze předpokládat uniformní chování dané látky

**Po vstupu látky do prostředí dochází vždy v menší či větší míře k rozdělování / distribuci mezi různé kompartmenty / fáze**

## Hlavní fáze (složky) v prostředí a výměnné (rozdělovací procesy)



**Fig. 3.2** Phases within an environment and the two-phase exchange processes expected to operate.





# ENVIRONMENTÁLNÍ ROZDĚLOVACÍ PROCESY (*partitioning processes*)

Distribuce / rozdělování látky závisí na:

## chemické povaze látek

*látky lipofilní -> organická hmota*

## kontaktu příslušných kompartmentů

*ryba / suchozemská vegetace (?)*

Procesy rozdělování (probíhají obousměrně) mohou být zjednodušeny na několik dvoufázových přechodů:

- biota/atmosféra
- půda/atmosféra
- voda/atmosféra
- sediment (půda) / voda
- biota/voda





# ENVIRONMENTÁLNÍ ROZDĚLOVACÍ PROCESY (*partitioning processes*)

Rozdělování látek mezi fáze (v rovnovážném stavu) se řídí **Freundlichovou rovnicí:**

$$C_a = K \cdot C_b^{1/n}$$

C - koncentrace ve fázích A a B

K - rozdělovací konstanta

n - konstanta nelinearity

v případě lineárního vztahu (n=1)

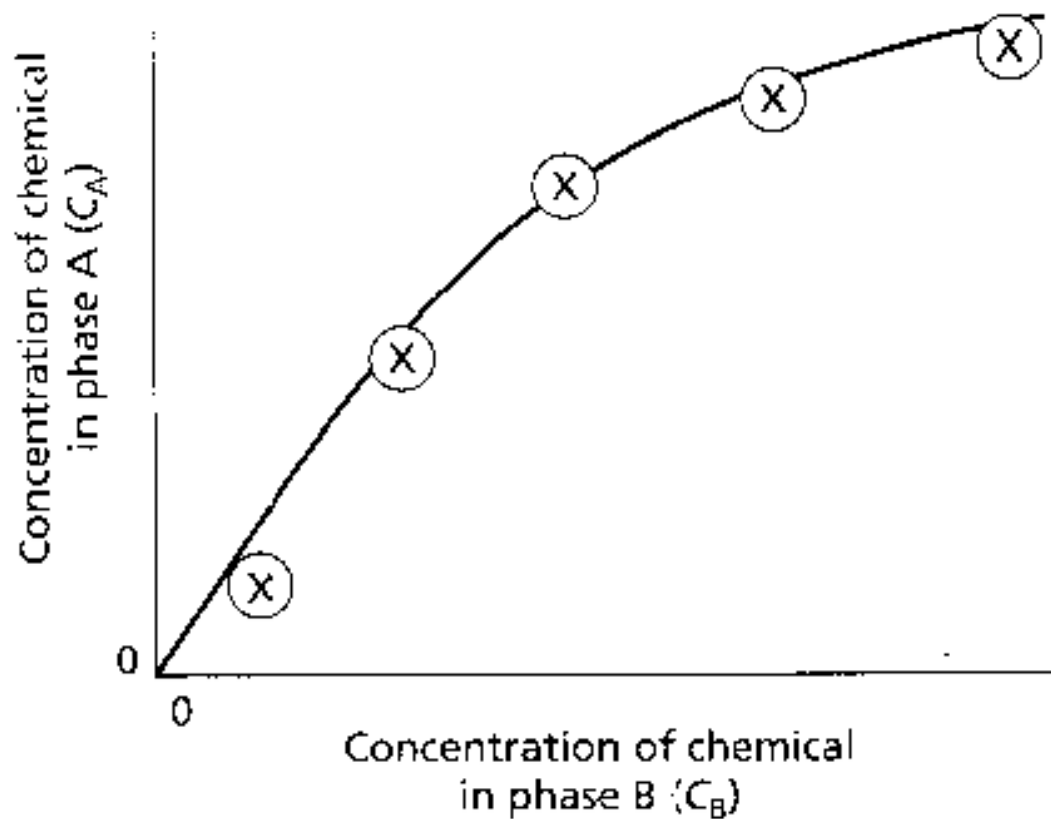
$$K = C_a / C_b$$

z praktického experimentu (*rozdělování různých koncentrací mezi fáze*)

lze odečíst příslušné konstanty:

$$\log C_a = 1/n \cdot \log C_b + \log K$$

**Velikost K určuje tendenci přechodu látky mezi fázemi**



**Fig. 3.3** Plot of the equilibrium concentrations of a chemical in two phases (A and B) at different concentrations.

$$C_A = K.C_B^{1/n}$$

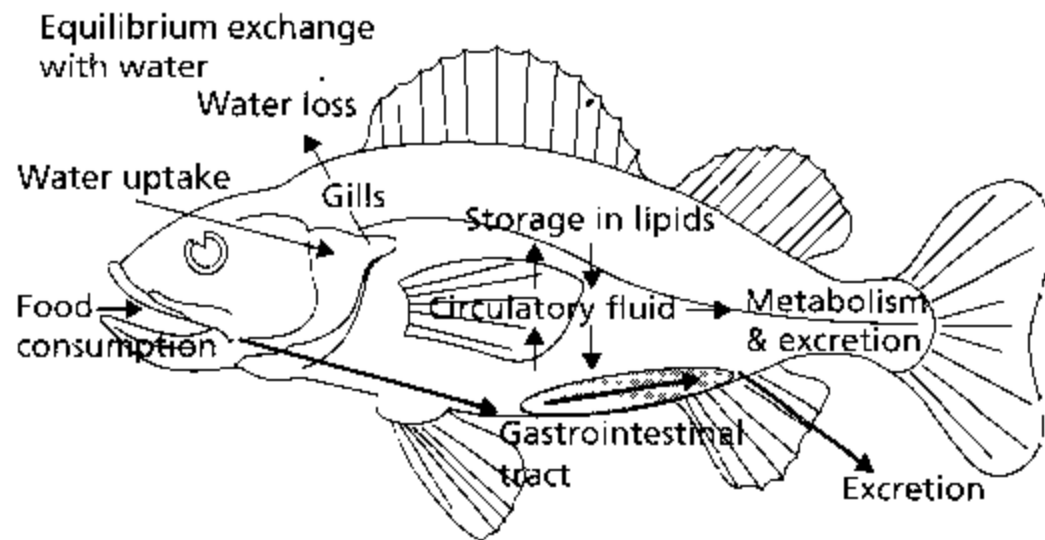
(3.1)



# AKVATICKÉ ROZDĚLOVACÍ PROCESY

## Hlavní akvatické rozdělovací procesy:

1. biota / voda
2. sediment / voda



# AKVATICKÉ ROZDĚLOVACÍ PROCESY (1)

## Rozdělování BIOTA / VODA

- významné je rozdělování zejm. u organických neutrálních látek
    - *látky ionizované, polární (hydrofilní) : rozpouštění ve vodě*
  - lipofilita → tendence koncentrovat se v biotě, hlavně v tuku
  - modelem pro tuk/fosfolipidy/membrány („organismus“) je n-oktanol  
modelové rozdělování **n-oktanol / voda**
- $K_B$  = biokoncentrační faktor

$$K_B = y \cdot K_{BL} = y \cdot K_{ow}$$

$K_B$  rozdělovací koeficient biota/voda

$K_{BL}$  rozdělovací koeficient lipidy-v-biotě/voda

y podíl tuku v biotě (frakce 0-1)

**$K_{ow}$  rozdělovací koeficient oktanol / voda**

*příklady: viz tabulka*



# Hydrofobicita vybraných látek

## Příklady

Látka	Kow	K_bioakumulace (experimentální)
Lindane	5 250	470
DDT	2 290 000	1 100 000
Arochlor 1242 (PCB)	199 600	3 200
Naftalen	3 900	430
Benzen	135	13



# AKVATICKÉ ROZDĚLOVACÍ PROCESY (2)

## Rozdělování SEDIMENT / VODA

- jako u bioty významné u organických neutrálních látek
- lipofilita → tendence vázat se na organický uhlík
  - : méně než na tuk v organismech
  - : zjednodušení - užívána konstanta **0.41**

platí:  $K_D = f_{OC} \cdot 0.41 \cdot K_{ow}$

$K_D$  rozdělovací koeficient sediment/voda

$f_{OC}$  podíl organického uhlíku ve vodě

**$K_{ow}$  rozdělovací koeficient oktanol / voda**

*příklady: viz tabulka*

## ROZDĚLOVACÍ PROCESY (3) - ATMOSFÉRA

- ionizované látky se do atmosféry nevypařují
- významné rozdělování (opět) u **organických neutrálních látek**
- rozdělování mezi vodnou a kapalnou fází popisuje

### Henryho zákon:

$$p = H \cdot C_w$$

$p$  - parciální tlak látky (Pa)

$H$  - Henryho konstanta ( $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

- *charakteristická pro danou látku*

$C_w$  - koncentrace ve vodě ( $\text{mol} \cdot \text{m}^3$ )

*existuje řada aproximací pro specifické situace:*

*vegetace/vzduch ..... půda/vzduch ..... biota/vzduch*

*- uplatnění elementárních konstant*

# Henryho konstanty pro vybrané látky

## Příklady vyjadřování

### Příklady Henryho konstanta

H (Pa . mol <sup>-1</sup> . m <sup>-3</sup> )	Charakteristika
> 100	Velmi rychle se uvolňují z vody Příklad: halogenované alifatické uhlovodíky (dichloretan apod.)
25-100	Volatilizace pomalejší Příklad: <b>chlorované benzeny</b>
1-25	Pomalá volatilizace Příklad: <b>většina PCBs</b>
< 1	Nevýznamná volatilizace Příklad: <b>vysocechlorované PCDDs</b>

Bezrozměrné vyjádření  
(~ obrácená hodnota H)

Compound	K' <sub>H eq</sub>
1,1,2-TCE	0,035
1,1-DCE	0,198
1,2-DCP	0,095
Naphtalene	0,010
p-xylene	0,197
Toluene	0,193





# DALŠÍ ROZDĚLOVACÍ PROCESY – terestrické prostředí

## Další rozdělovací procesy:

- atmosféra / biota
- atmosféra / půda
  - využívají Henryho zákona s aproximacemi
- půda - organismus (*voda-biota*) - biokoncentrace



## Přestup látek v potravních řetězcích

Důležitý je přestup látek cestou Biota → Biota (potrava)

Postupné zakoncentrovávání **neutrálních látek** ve vyšších stupních potravních pyramid = Bioobohacování (*biomagnifikace*)

### Biomagnifikační faktor BMF

$$\text{BMF} = C_B / C_F$$

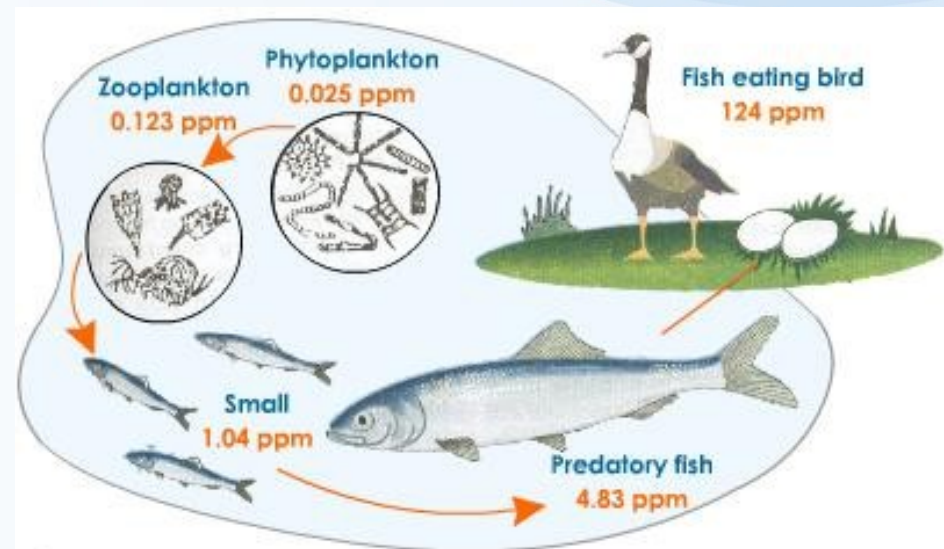
$C_B$  - koncentrace v těle (*body*)

$C_F$  - koncentrace v potravě (*food*)

*příklady: viz tabulka*



Organismus	Látka	BMF
Tur domácí	Dieldrin	0,13 – 3,95
Tur domácí	Dieldrin	0,11 – 0,17
Tur domácí	Heptachlor	0,16
Potkan	Organochlor. látky	0,02-18,3
Tur domácí	Organochlor. látky	0,3-2,7



Process of Biological Magnification;  
DDT concentrations increase in organisms along the food chain



# ROZDĚLOVACÍ PROCESY: MODELOVÁNÍ – fugacita

Integrace dvousložkových přechodů do složitějšího (relevantního) systému - modely založené na *fugacitě* chemických látek:

**Mackay** (1979) - poprvé uvedeno do environmentálních věd  
- modely založeny na *tendenci utíkat/prchat* z příslušné fáze

$$C = f \cdot Z$$

C - koncentrace v dané fázi

f - fugacita

Z - konstanta fugacity

V rovnováze platí:

$$f_{\text{soil}} = f_{\text{air}} = f_{\text{sediment}} = f_{\text{biota}}$$

Např.  $Z_{\text{air}} = 1 / RT$ ,  $Z_{\text{water}} = 1/H$ ,  $Z_{\text{sed}} = K_D/H$ ,  $Z_{\text{biota}} = K_B \cdot H \dots$



# BIODOSTUPNOST

## Biodostupnost

- Pojem původně z farmakologie (frakce látky, která je v těle účinná)
- V environmentálních vědách – **frakce látky, která může být přijata do organismu** (látka je ve formě, která je dostupná)  
(není tedy vázána např. na organický uhlík apod.)
- Biodostupnost závisí na situaci a je určena kombinací:
  - vlastností látky  
(neutrální?, kyselá?, ionizovatelná?)
  - vlastností prostředí  
(pH?, obsah iontů?, obsah organické hmoty? atd.)



# Biodostupnost - příklady

## Hydrofobicita – organické látky vs. organický uhlík (humínové látky)

-> hydrofobní látky - tendence akumulace v tucích / v biotě

(ale současně i v mrtvé organické hmotě - OC)

-> **vyšší obsah OC v prostředí (ve vodě): snížení biodostupnosti látek**

## Toxické kovy ve vodách vs. pH / složení vod

-> vyšší pH: kovy přítomny v nerozpustných hydroxidech (snížení biodostupnosti)

-> **nižší (kyselé) pH – vyšší rozpustnost a vyšší toxicita kovů**

## Toxické kovy ve vodách vs. tvrdost vody

-> **vyšší tvrdost vody (více Ca / Mg) – snížení biodostupnosti / snížení toxicity kovů**

(kompetice s toxickými kovy o vazná místa v biotě)



## SHRNUTÍ – otázky 1/2

Popište co jsou toxikanty, ekotoxikanty, toxiny a uveďte příklady  
Které jsou hlavní zdroje toxických látek do prostředí? Uveďte přehled.

Z které lidské aktivity (zejména) vstupují do prostředí polychlorované bifenyly, polychlorované dioxiny, polycyklické aromatické uhlovodíky ?

Co je hlavním zdrojem do prostředí u látek komunální chemie (mýdla, parfémy), léčiv?

Jaké látky se uvolňují do prostředí z plošných zdrojů znečištění? Uveďte příklady - zdroj:látky

Jaké látky vstupují do prostředí z bodových zdrojů znečištění? Uveďte příklady - zdroj:látky

Co jsou to pesticidy? insekticidy? herbicidy? fungicidy? rodenticidy? karcinogeny? látky toxické pro reprodukci? endokrinní disruptory? organofosfáty? pyrethroidy? toxické kovy?

Pro každou z uvedených skupin uveďte příklad a popište hlavní rysy jeho chemické struktury (aromatické/alifatické?, neutrální/ionizované? halogenované?, hydrofilní nebo hydrofobní?, persistentní nebo degradovatelný?)





## SHRNUTÍ – otázky 2/2

Které hlavní vlastnosti látky jsou klíčové pro to, abychom látku označili za látku nebezpečnou (rizikovou) pro prostředí?

Co se rozumí pod pojmem osud látek v prostředí?

Popište hlavní procesy, které látka v prostředí může prodělavat a uveďte hlavní parametry (vlastnosti) látek, které jsou pro tyto procesy klíčové.

Které vlastnosti chemické látky jsou klíčové pro vstup látky do organismu?

Co je to biokoncentrace? Na jaké vlastnosti látky závisí?

Co je to Kow? Jak ho lze experimentálně odvodit?

Která látka má větší Kow - hexan NEBO hexanol?

Která látka má větší Henryho konstantu - dichlormetan nebo dichlorbenzen?

Co je to bioobohacování? Která látka je např. bioobohacována a jakých hodnot cca dosahuje její BMF?

Co jsou to Mackayovské modely?

Co je to biodostupnost? Uveďte příklady rozdílných situací, kdy bude jedna příkladová látka hodně biodostupná a kdy bude málo biodostupná?

V řece byly změřeny koncentrace DDT takto: (1) DDT vázané na suspendované částice 1 miligram/L vody, (2) DDT rozpuštěné ve vodě 1 mikrogram/L vody. Jaká frakce (%) DDT je zhruba přímo biodostupná pro přestup přes žábry ryb?

