



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

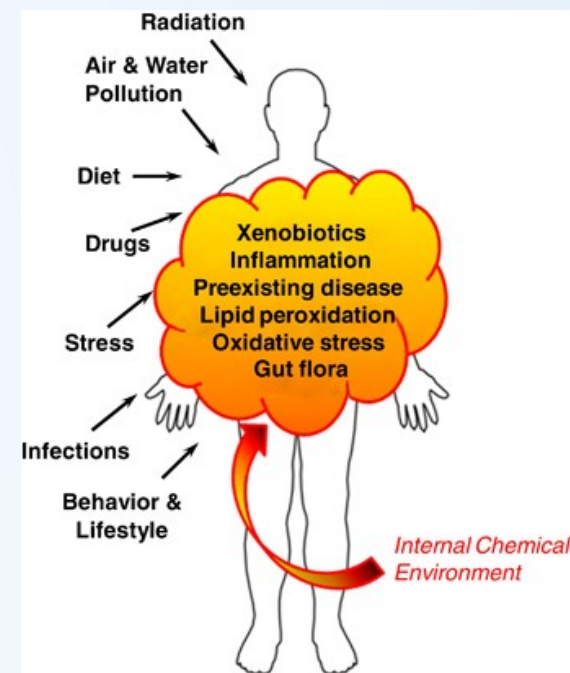
Co by si student(ka) měl(a) odnést ?

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

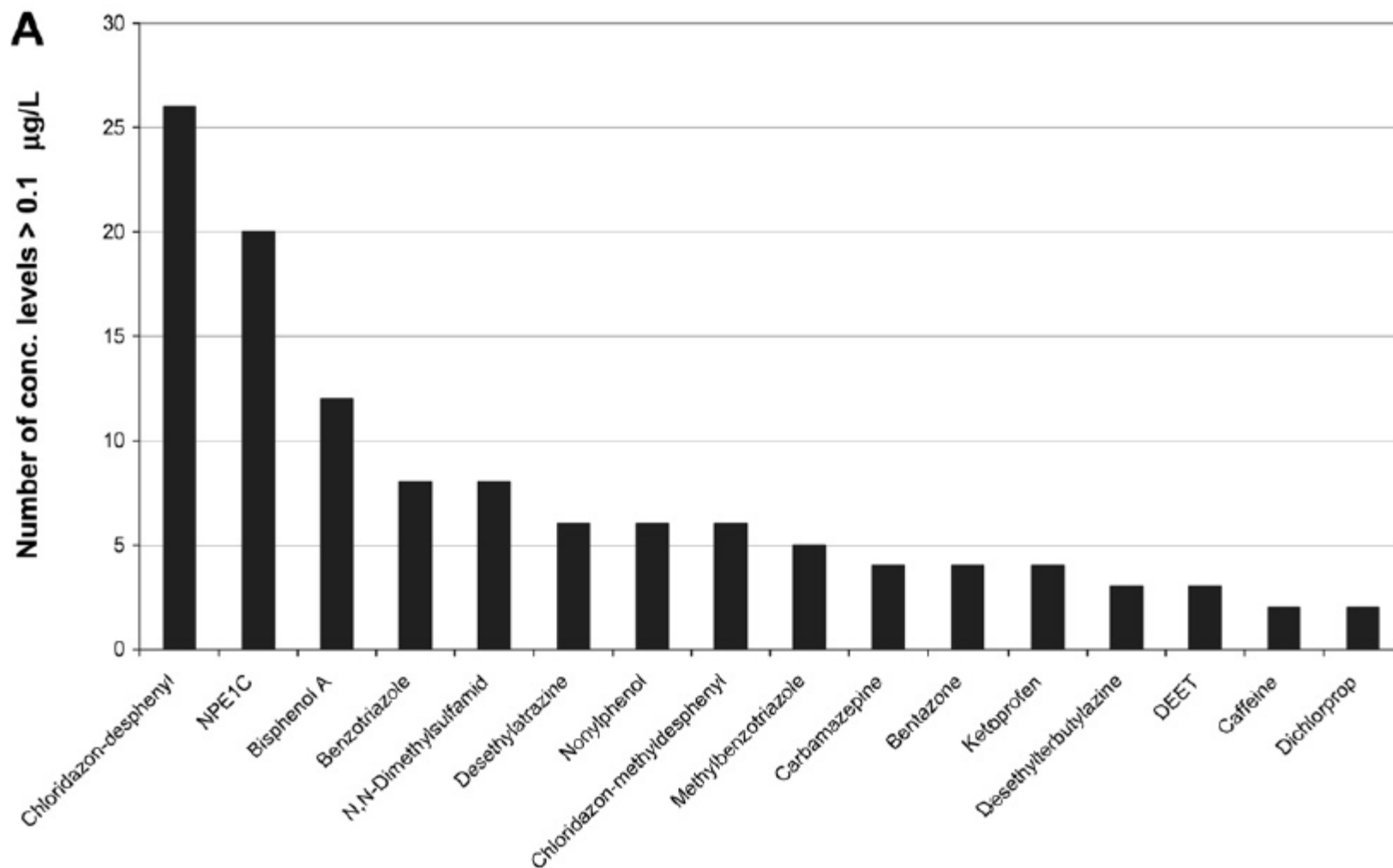


Chemické látky v hlavních složkách “prostředí” člověka

- **Potraviny** a potravní řetězce (viz jiná část přednášek):
 - Pesticidy, Toxické kovy, Veterinární léčiva ... a další
- **Ovzduší**
 - Prachové částice – vazba různých látek
 - Organické látky v ovzduší - PAHs, POPs (PCBs, PCDD/Fs, DDTs atd)
 - Další toxické látky v ovzduší – NO_x, SO_x, O₃
 - **SMOG (smoke and fog)**
 - Vnitřní prostředí – Bromované zhašeče hoření atd (PBDE/Fs)
- **Pitná voda**
 - Toxické kovy, patogeny ...
 - Organické mikropolutanty (pesticidy, léčiva – viz dále)
 - Toxiny sinic (viz dále)
- **Velký nevyřešený problém:**
SMĚSI + spolupůsobení faktorů
= Charakterizace EXPOZOMu



Podzemní voda – pesticidy, repelenty, léčiva, bisfenol-A ...



Loos et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants **in ground water** (Water Research 44, 2010, 4115-4126)



What numbers of CHEMICALS ?

www.cas.org

The screenshot shows the CAS website homepage. At the top left is the CAS logo with the text 'CAS A DIVISION OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY'. To the right are navigation links for 'ACS | Journals | C&EN | CAS | Languages' and a 'Site Search' box with a 'GO' button. Below that is a 'Log In To:' section with 'SciFinder' selected and another 'GO' button. A dark blue navigation bar contains links for 'Products', 'Content', 'Training', 'Contact Us', 'News', and 'About CAS'. The main content area features a large banner for 'SCIFINDERⁿ A CAS SOLUTION' with the text 'CAS CHANGED CHEMISTRY RESEARCH. IT'S HAPPENING AGAIN.' and 'Available Spring 2017'. A 'LEARN MORE' button is in the bottom right of the banner. Below the banner are two columns: 'Scientists' and 'Patent Experts'. The 'Patent Experts' section features the 'STN' logo with the tagline 'THE CHOICE OF PATENT EXPERTS™'. To the right of these columns is a statistics box titled 'No one else has more...' showing '1 2 9, 7 4 8, 5 7 9' and 'ORGANIC AND INORGANIC SUBSTANCES TO DATE'. Below this is a 'Latest News' section with a snippet about 'CAS announces highly anticipated early access of its revolutionary new solution, SciFinderⁿ to select...'. A red arrow points from the text 'www.cas.org' to the 'Patent Experts' section.

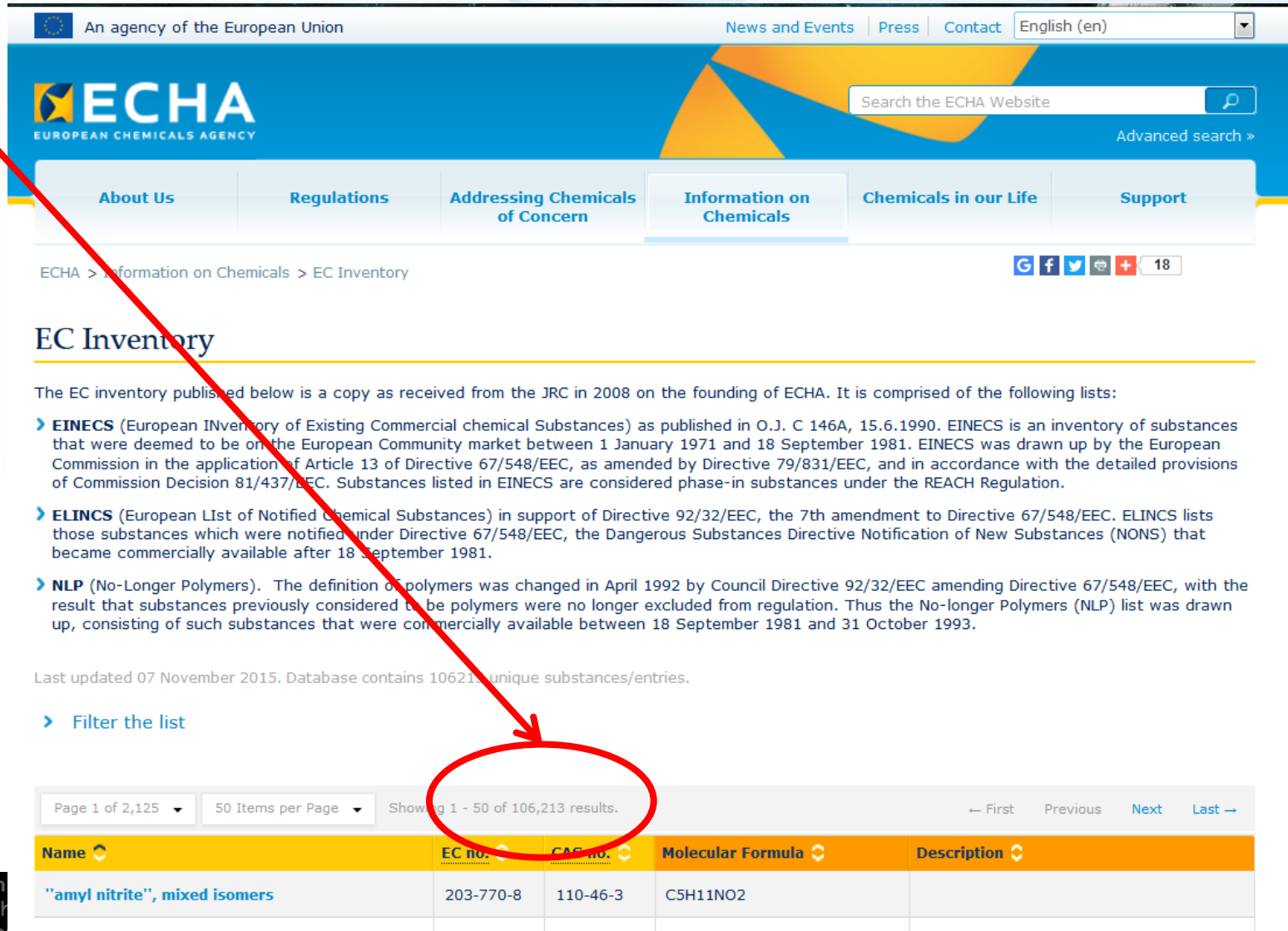


Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

What numbers of CHEMICALS ?

<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/ec-inventory>

Cc
100,000
are used
by industry



An agency of the European Union

News and Events | Press | Contact | English (en)

ECHA
EUROPEAN CHEMICALS AGENCY

Search the ECHA Website

Advanced search »

About Us | Regulations | Addressing Chemicals of Concern | **Information on Chemicals** | Chemicals in our Life | Support

ECHA > Information on Chemicals > EC Inventory

EC Inventory

The EC inventory published below is a copy as received from the JRC in 2008 on the founding of ECHA. It is comprised of the following lists:

- ▶ **EINECS** (European Inventory of Existing Commercial chemical Substances) as published in O.J. C 146A, 15.6.1990. EINECS is an inventory of substances that were deemed to be on the European Community market between 1 January 1971 and 18 September 1981. EINECS was drawn up by the European Commission in the application of Article 13 of Directive 67/548/EEC, as amended by Directive 79/831/EEC, and in accordance with the detailed provisions of Commission Decision 81/437/EEC. Substances listed in EINECS are considered phase-in substances under the REACH Regulation.
- ▶ **ELINCS** (European List of Notified Chemical Substances) in support of Directive 92/32/EEC, the 7th amendment to Directive 67/548/EEC. ELINCS lists those substances which were notified under Directive 67/548/EEC, the Dangerous Substances Directive Notification of New Substances (NONS) that became commercially available after 18 September 1981.
- ▶ **NLP** (No-Longer Polymers). The definition of polymers was changed in April 1992 by Council Directive 92/32/EEC amending Directive 67/548/EEC, with the result that substances previously considered to be polymers were no longer excluded from regulation. Thus the No-longer Polymers (NLP) list was drawn up, consisting of such substances that were commercially available between 18 September 1981 and 31 October 1993.

Last updated 07 November 2015. Database contains 10621 unique substances/entries.

▶ [Filter the list](#)

Page 1 of 2,125 | 50 Items per Page | Showing 1 - 50 of 106,213 results. | — First | Previous | Next | Last —

Name	EC no.	CAS no.	Molecular Formula	Description
"amyl nitrite", mixed isomers	203-770-8	110-46-3	C5H11NO2	

Významné pojmy

Definice nejsou zcela jednoznačné ... ale je dobré chápat význam jednotlivých pojmů

TOXIKANTY / TOXINY / EKOTOXIKANTY

➔ TOXIKANTY

= látky které jsou toxické v relativně nízkých koncentracích, jsou do prostředí vnášeny lidskými činnostmi

➔ TOXINY

= přírodní tox. látky – produkované rostlinami, bakteriemi, živočichy

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



Ekotoxikanty

- Vybrané 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
 - Další...



Ekotoxikanty vs. Kontaminanty ?

- **Kontaminanty**

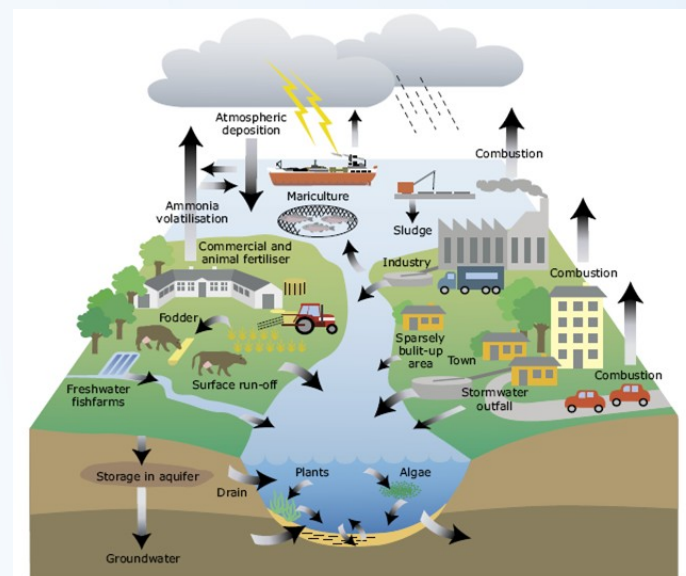
- Látky znečišťující prostředí ... nemusí být přímo toxické, ale jsou škodlivé
- **! nutrienty (NO_x a PO_x)**
 - nejsou ekotoxikanty ALE mají řadu sekundárních efektů
→ eutrofizace
- **! organický komunální odpad**
 - není přímo toxický, ALE zvyšuje obsah organického uhlíku
 - → rozkladné procesy → snižují obsah kyslíku → toxicita pro vodní organismy
- **! těžké kovy, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)**
 - existují v přírodě přirozeně ALE v “pozadových” koncentracích
- **! jednoduchá mýdla**
 - uvolňovány ve vysokých koncentracích ALE rychlá hydrolýza na netoxické produkty



Zdroje... a příklady reprezentativních kontaminantů

• Přehled zdrojů kontaminace

- *student by měl mít celkový přehled a znát vybrané typické znečišťující látky*
 - viz přehled dále
- BODOVÉ ZDROJE (lze lépe kontrolovat, postihovat)
 - odpadní komunální vody
 - průmyslové odpadní vody
 - pevné městské a průmyslové odpady - skládky / spalování
- DIFUZNÍ ZDROJE (obtížná kontrola)
 - průmysl, produkty motorů, výroba energie
 - splachy z povrchů (silnice, střechy, nátěry ...)
 - zemědělské činnosti



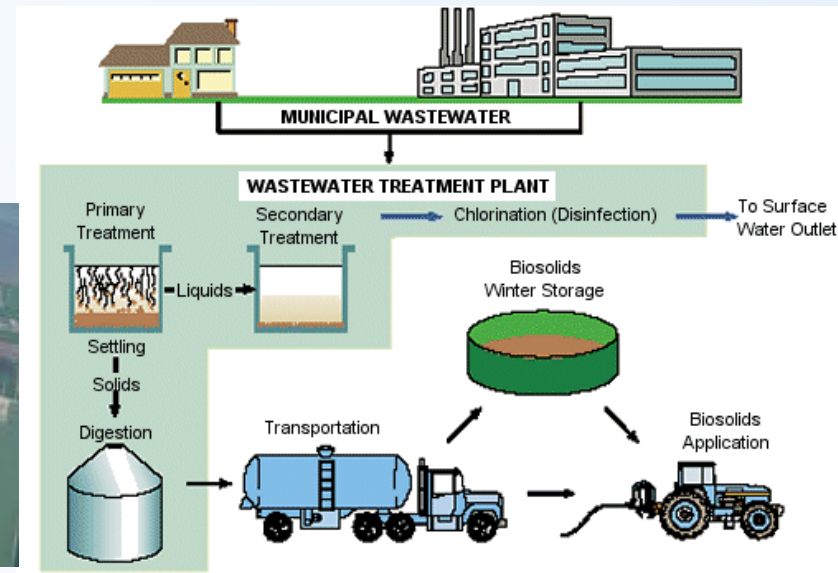
Odpadní komunální vody

- **Vliv na složky prostředí**

- Primárně vliv na vodu ... sekundárně i na půdu a přenos do potravních řetězců (zavlažování, kaly z ČOV)

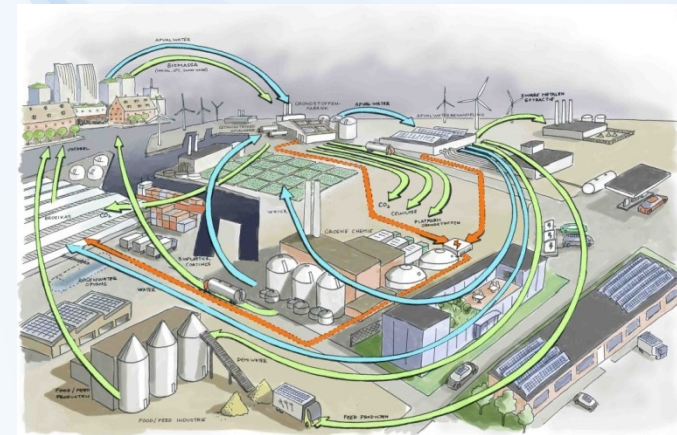
- **Významné kontaminanty**

- Netoxické organické látky (fekální znečištění)
- **PPCP** (Pharmaceuticals and Personal Care Products)
 - Léčiva
 - Domácí chemie (detergenty, změkčovadla, vůně/mošusy)
- Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)
- Chlorované látky
- Toxické kovy



Odpadní vody z průmyslu

- **Vliv na složky prostředí**
 - Primárně vliv na vodu ...
- **Významné kontaminanty**
 - Konkrétní produkty podle typu průmyslu, příklady:
 - Potravinářství – organické znečištění, fytoestrogeny z rostlin
 - Papírenství – chlor, organické látky vznikající chlorací
 - Zpracování kovů – chladicí a obráběcí kapaliny (chlorované alkyly / parafíny)
 - atd
 - Toxické kovy
 - Kyseliny, rozpouštědla (vč. halogenovaných)
 - Globálně významné kontaminanty
 - Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)
 - Polychlorované bifenyly (PCBs)
 - Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)



Skládky pevného odpadu (landfills) Průmyslové zony – staré zátěže

- **Vliv na složky prostředí**

- Primárně vliv na **podzemní vodu** (ground water, GW)

- **Významné kontaminanty**

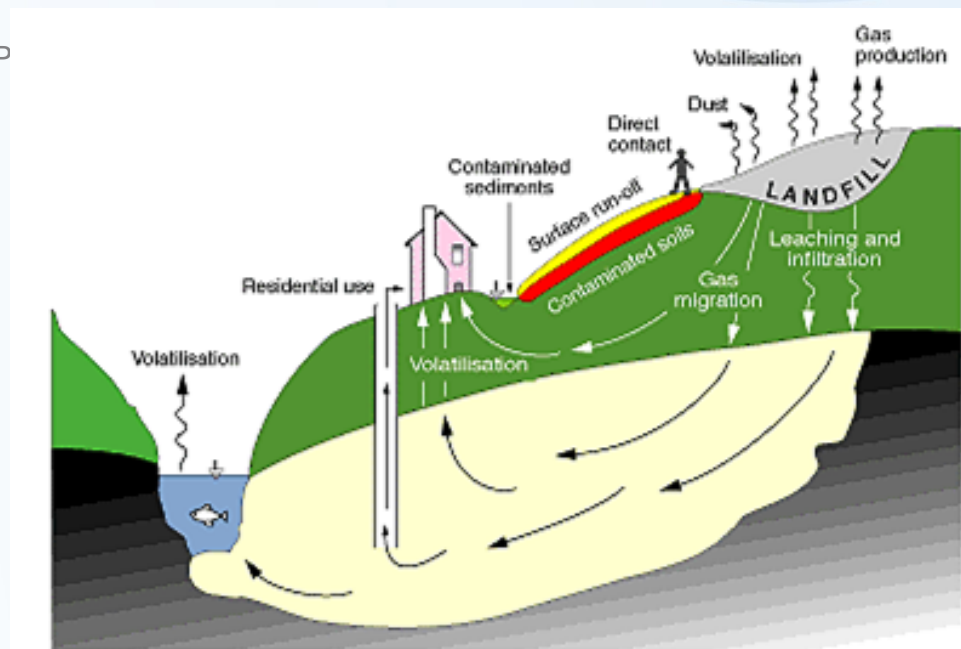
- Konkrétní produkty podle typu průmyslu a skládkování, časté kontaminanty GW

- BTEX – benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes
- Nízkomolekulární halogenovaná rozpouštědla – př. ethyleny (TCE, DCE)

- Toxické kovy

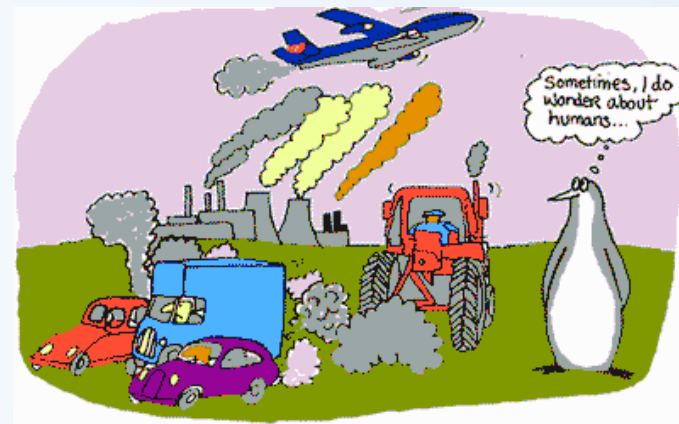
- Globálně významné kontaminanty

- Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)
- Polychlorované bifenyly (PCBs)
- Organochlorové pesticidy (OCPs)



Průmysl, spalovací motory, výroba energie

- **Vliv na složky prostředí**
 - Difuzní znečištění
 - Primárně **vliv na atmosféru** + na všechny ekosystémy
- **Významné kontaminanty**
 - Toxické kovy (např. Pb, Cd a další)
 - CO, CO₂
 - Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)
 - SO_x, NO_x
 - Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)
- **Specifické organické látky používané v průmyslu**
 - Dle typu průmyslu
 - Globální význam např. Polychlorované bifenylly (PCBs)



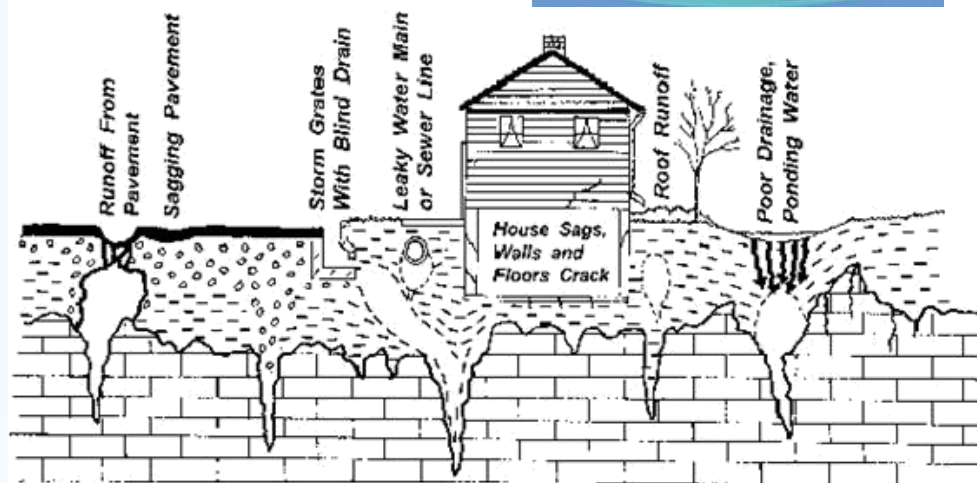
Splachy z povrchů (runoffs)

- **Vliv na složky prostředí**

- Difuzní znečištění
- Primárně vliv na vodu (povrchovou a podzemní)...

- **Významné kontaminanty**

- Stavební chemie
- Chlorované látky
- Toxické kovy
- Globálně významné látky
 - Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)
 - Polychlorované bifenyly (PCBs)
 - Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)



Zemědělství

- **Vliv na složky prostředí**
 - Difuzní znečištění
 - Zejména vliv na půdu ... ale nepřímo na všechny složky
- **Významné kontaminanty**
 - Přípravky na ochranu rostlin (pesticidy)
 - Hnojiva (N-, P-) a jejich kontaminanty (často např. Cd)
 - Veterinární léčiva (→ aplikace keřů)

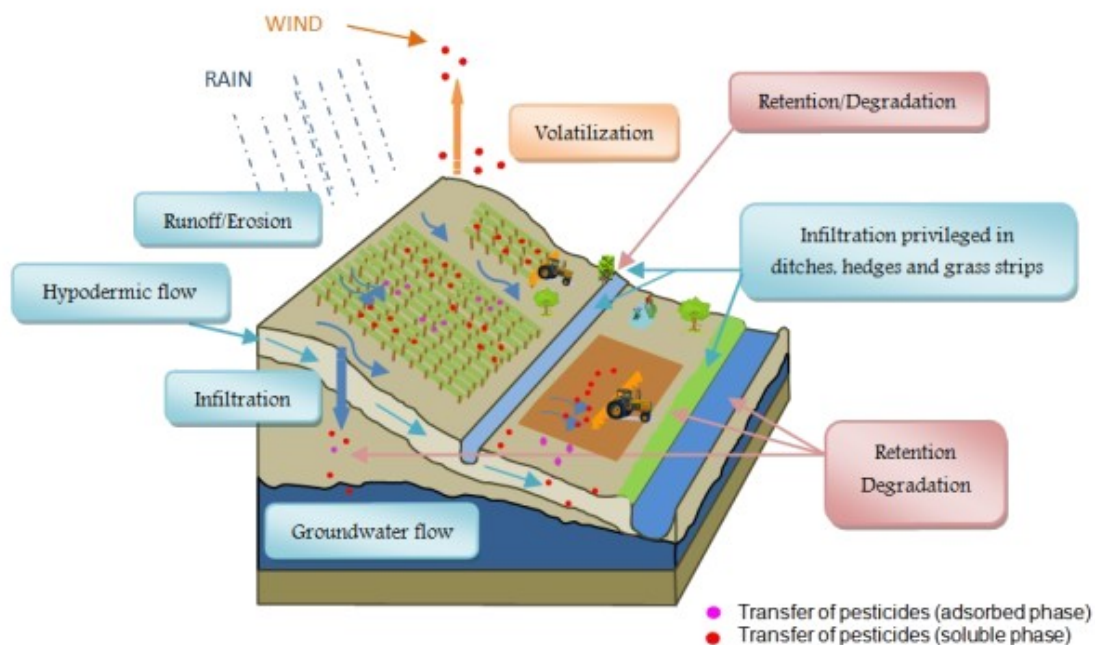


Figure 1: Main pesticides transfers at the catchment area scale



Hlavní skupiny znečišťujících látek Významné termíny, zkratky ... a struktury



Skupiny látek podle účinků

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, alkylbenzen sulfonáty
Persistentní látky	Velmi dlouhý život v prostředí (nedegradují se)	DDT, PCB
Volatilní organické látky	Volatile organic compounds (VOCs)	Acetone, Benzene, Formaldehyde, Xylene, Perchloroethylene, Toluene atd

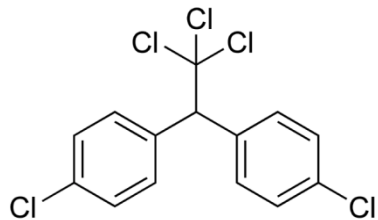


Významné skupiny látek podle struktury

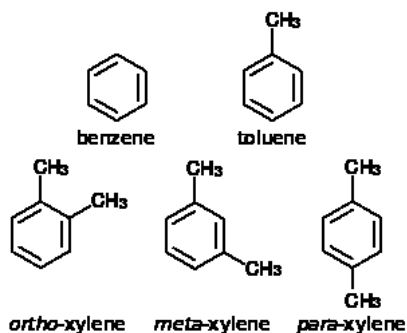
Chlorované uhlovodíky, organochlorové látky	Chlorohydrocarbons, organochlorines	DDT, PCB, PCDD/Fs
Polychlorované bifenyly (PCB)	Polychlorinated biphenyls	PCB153
Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)	Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)	Benzo[a]pyren
Polychlorované dibenzo-p-dioxiny („dioxiny“) 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 (OPs)	Látky (insekticidy) – např. parathion
BTEX látky	Benzen a jeho deriváty – kontaminace podzemních vod a vzduchu (těkavé)	Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes

Znát nejvýznamnější struktury

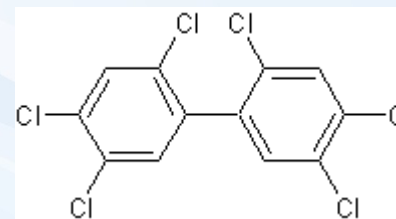
DDT



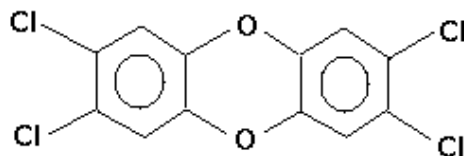
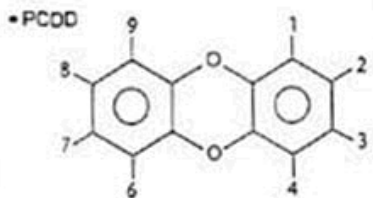
BTEX



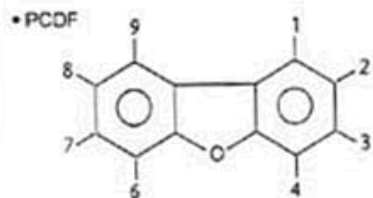
PCB153 (velmi častý)



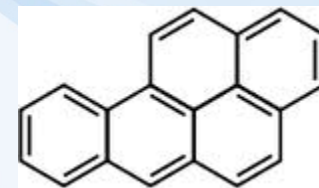
Polychlorované dioxiny a furany (PCDD/Fs)



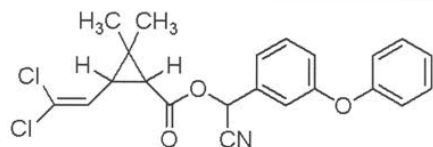
2, 3, 7, 8 - p - TCDD



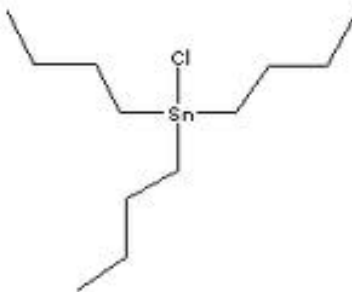
Benzo[a]pyren – zástupce PAHs



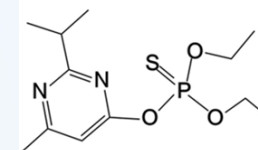
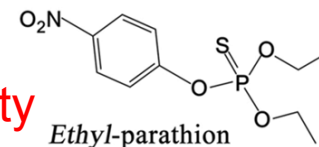
Cypermethrin



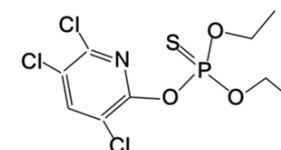
Tributyl-cín chlorid (Organokov)



Organofosfáty



Diazinon



Chlorpyrifos



Významné zkratky –skupiny látek

- **HPVC** - High-production volume chemicals (z legislativy REACH)
- **CMR** - Carcinogenic, mutagenic or reprotoxic (z legislativy REACH)
- **EDC** - Endocrine disruptive compounds
- **POPs** - Persistent Organic Pollutants (dle definice Stockholmské úmluvy)
- **OCPs** - Organochlorine pesticides (např. DDT, lindan atd)
- **PBT** - Persistent Bioaccumulative and Toxic compounds
 - velmi nebezpečné - specifická legislativa
- **PPCP** - Pharmaceuticals and personal care products
- **PPP** - Plant protection products
 - (Česky: POR – Prostředky na ochranu rostlin = obecně/lidově „pesticidy“)
- **HCs** - Halogenated compounds (užíváno zpravidla při kontaminaci podzemních vod)
- **Emerging contaminants** - “Nové typy kontaminantů”
 - zpravidla polární látky, které se doposud méně studovaly (dříve velká pozornost spíše látky persistentní!)

Environmentální procesy



Riziko látky v prostředí – které parametry ho podmiňují/určují?

Schematický obrázek – shrnuje pojmy vysvětlené v další části přednášky

RIZIKO

(např. Úbytek populace ryb v ČR)

Vlastnosti látky NEBEZPEČNOST

Vstupuje do ryby? (**biokoncentrace**)
Může se **bioakumulovat**?
Koncentruje se v potravní pyramidě
(**bioobohacování**)?
Je pro ryby **nebezpečná/toxická**?
Jakým mechanismem/typem toxicity?

Při jakých koncentracích ?

Situace v prostředí EXPOZICE

Je látka ve vodě? (**osud**)
Je ve formě dostupné pro ryby?
(**biodostupnost**)

Jaká je biodostupná koncentrace?

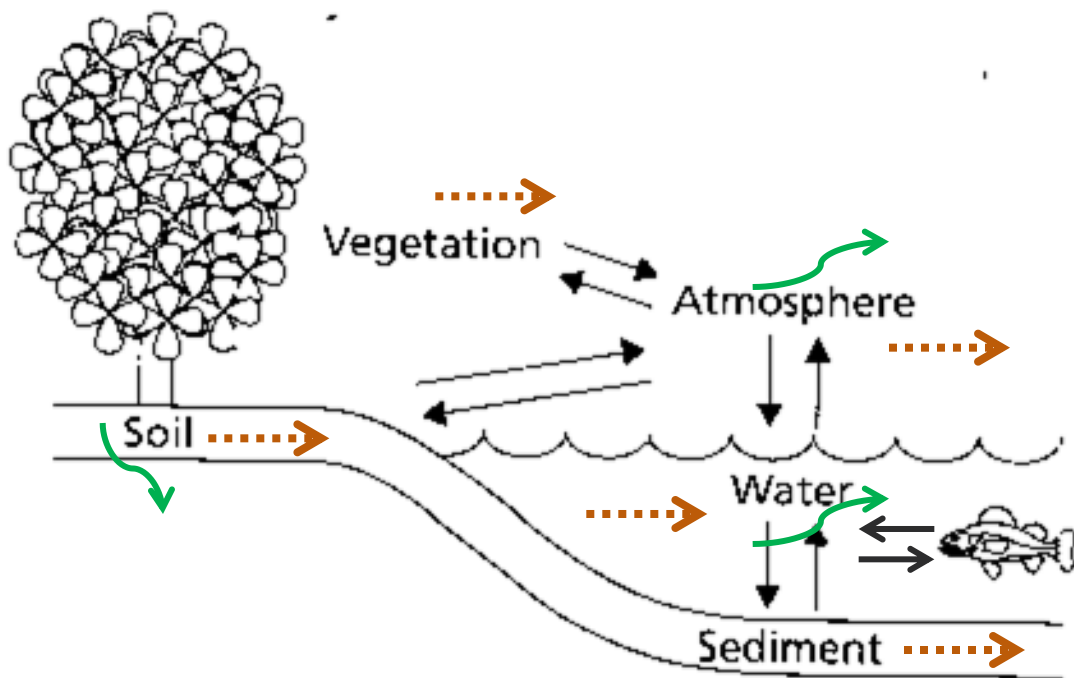


OSUD látky v prostředí určuje míru EXPOZICE

ENVIRONMENTÁLNÍ OSUD (fate) popisuje

- ? V kterých složkách prostředí se látka nachází
- ? Jak se uvnitř složek pohybuje
- ? Jak se uvnitř složek přeměňuje

ROZDĚLOVÁNÍ mezi složky
TRANSPORT – např. vzduchem
TRANSFORMACE
– chemické a biologické



EXPOZICE (exposure)

Míra vystavení organismu látce (v určité koncentraci, po určitou dobu atd = *Expoziční scénáře*)



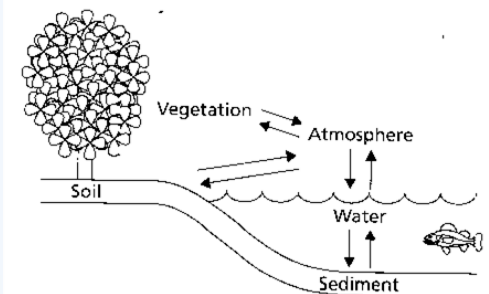
Které parametry určují jaký bude osud chemické látky?

	ROZDĚLOVÁNÍ	TRANSPORT	TRANSFORMACE
Vlastnosti látky	Polarita vs hydrofobicita (Kow , rozpustnost ve vodě) Těkavost, bod varu, vypařování (H , bod varu) Reaktivita vs stabilita a persistence (t1/2)		
Vlastnosti prostředí	Proudění (rychlost, směr, typ ...) Teplota Světlo (a jeho parametry) Chemické složení pH (volné H ⁺) Redox potenciál (... přítomnost O ₂) Přítomnost anorganických iontů / výměnných míst (např. jílu) Částice – typ, velikost, množství Organický materiál – typ, množství (humínové látky atp.)		
Voda			
Sedimenty			
Půda			
Atmosféra			
Vlastnosti bioty vegetace, konzumenti ...	Počet / Pohyb / Velikost (povrch) / Množství (%) tuku / Stupeň v trofické pyramidě atd. atd.		

Kow, H, t1/2



Kombinace uvedených parametrů určí osud a výslednou expozici organismů



- **1) Tendence vstupovat do organismů**
 - vyšší *hydrofobicita* (tuky v organismech)
 - rozdělovací koeficient oktanol/voda (**Kow**, logP)
- **2) Stabilita (persistence, pomalá degradace)**
 - dlouhodobé působení v prostředí
 - poločas života (**t1/2**)
- **3) Toxické účinky v organismech**

... o každé z vlastností musíme něco vědět

1+2 - v této části kurzu
3 – ostatní přednášky



Vstup látky do bioty (přestup z prostředí do organismu)

- **Distribuce látky mezi složkami prostředí**

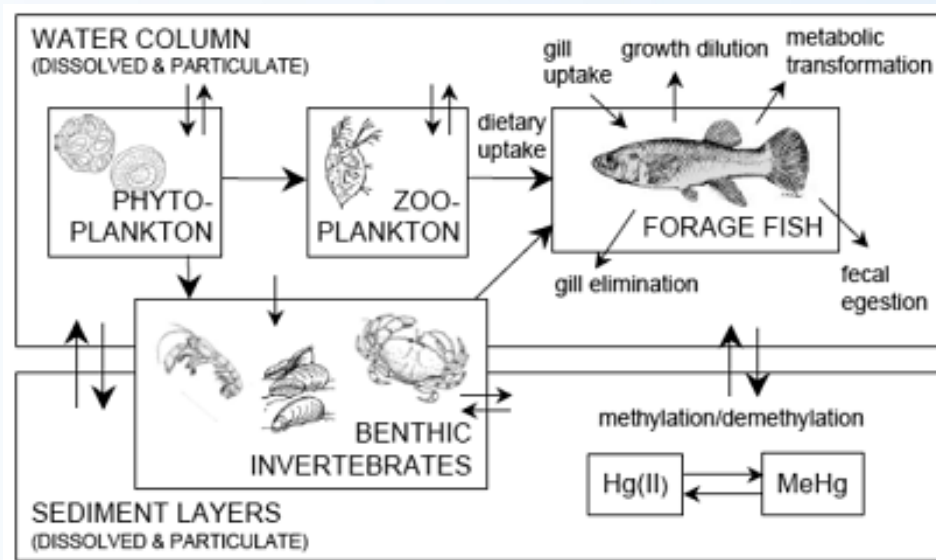
- Rozdělovací procesy mezi složkami prostředí (kompartmenty/matrice/fáze)

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

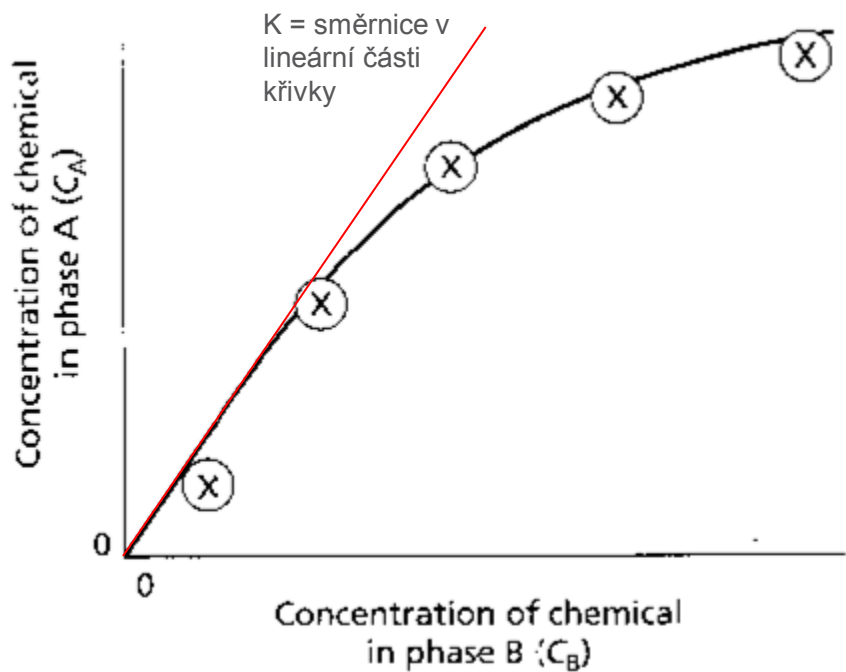
- **Jednou ze složek je BIOTA**

- důležité jsou procesy rozdělování “prostředí \leftrightarrow biota”

- Atmosféra / biota
- Voda / biota
- Sediment / biota
- Půda / biota
- Biota (potrava) / Biota (predátor)



Rozdělovací procesy mezi fázemi v ROVNOVÁZE odpovídají kinetice prvního řádu – popis *Freundlichova rovnice*



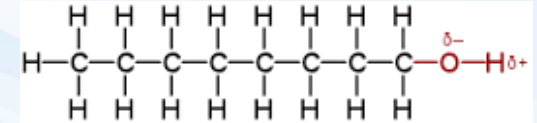
- **$C_a = K \cdot C_b^{1/n}$**
C - koncentrace ve fázích A (C_a) a B (C_b)
K - rozdělovací konstanta
n - konstanta nelinearity
- V případě lineárního vztahu ($n=1$)
 $K = C_a / C_b$
= “rozdělovací koeficient”
 - Velikost K určuje tendenci přechodu látky z fáze B do fáze A
- Z praktického experimentu (*rozdělování látky mezi dvě fáze*) lze odečíst příslušné konstanty
 $\log C_a = 1/n \cdot \log C_b + \log K$



Model rozdělování “Biota-Voda”

- **Rozdělovací koeficient BIOTA / VODA**

- je náročné stanovit
(standardní postup – stanovení biokoncentrace: viz dále)
- Alternativa - využití modelu s **n-octanolem**



- **N-octanol**

- Nemísí se s vodou, obdobné vlastnosti jako tuky či fosfolipidy biologických membrán

- **Rozdělování n-octanol/voda**

- **Kow** – rozdělovací koeficient
- Charakterizuje HYDROFOBICITU (resp. LIPOFILICITU)
- Časté vyjádření jako logKow (resp. logP)

Experimentální stanovení Kow

System
n-octanol/voda + přidání látky



Třepání do ustavení
rovnováhy

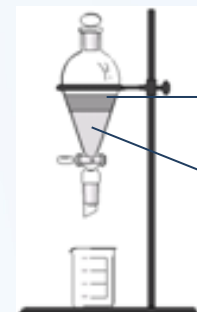
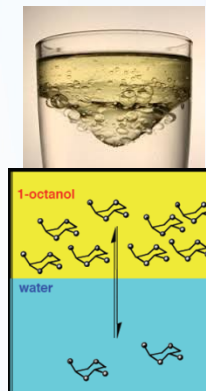
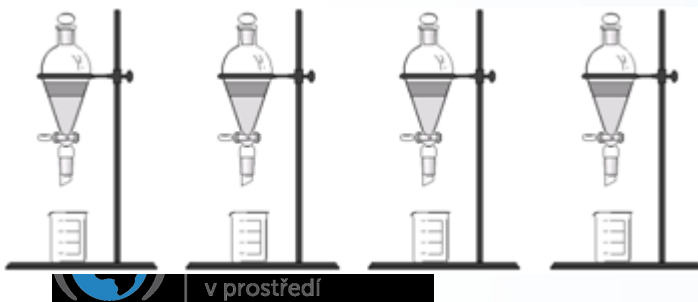


Chemická analýza
koncentrací

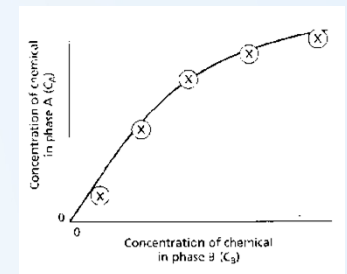


Výpočet Kow

4 různé počáteční koncentrace



n-oct
water



Kow – příklady

Látka	Kow	logKow (logP)	K_bioakumulace (experimentální)
Lindane	5 250	3.72	470
DDT	2 290 000	6.35	1 100 000
Arochlor 1242 (PCB)	199 600	5.30	3 200
Naftalen	3 900	3.59	430
Benzen	135	2.13	13

Hydrophobicity

Measured as Water/Octanol Partition Coefficient (P)

$$\log P_A = \log \frac{[A]_{1\text{-octanol}}}{[A]_{\text{water}}}$$

$\log P > 0$ lipid phase
 $\log P < 0$ water phase

$$\log BCF = \log Kow - 1.32$$

Bioakumulace, Biokoncentrace, Bioobohacování

Biokoncentrace

Míra příjmu látky do organismu (ryby) z vody

BCF – Bioconcentration factor

$$BCF = \frac{Concentration_{Biota}}{Concentration_{Water}}$$

Experimentální stanovení

Testy s rybami (standard OECD 305)

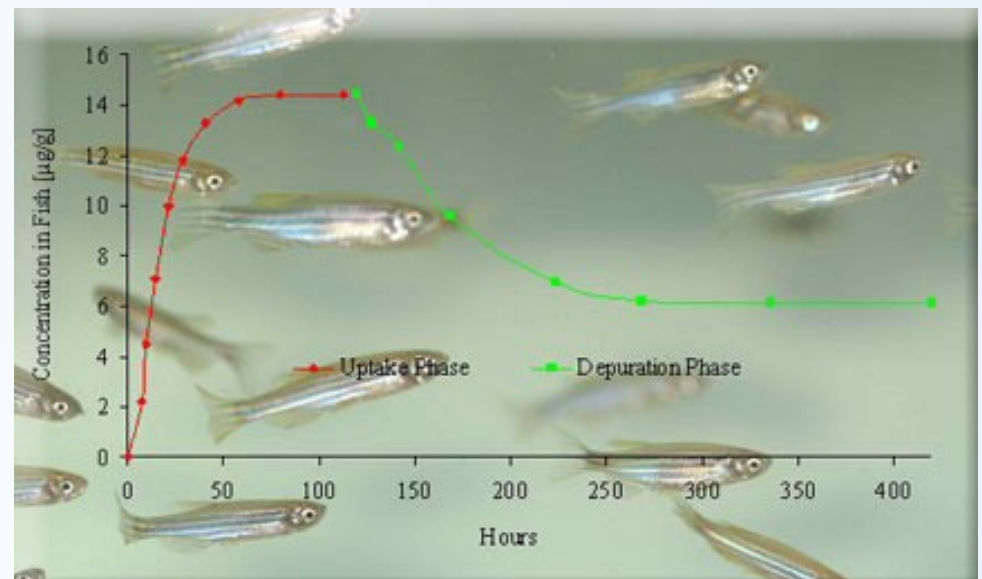
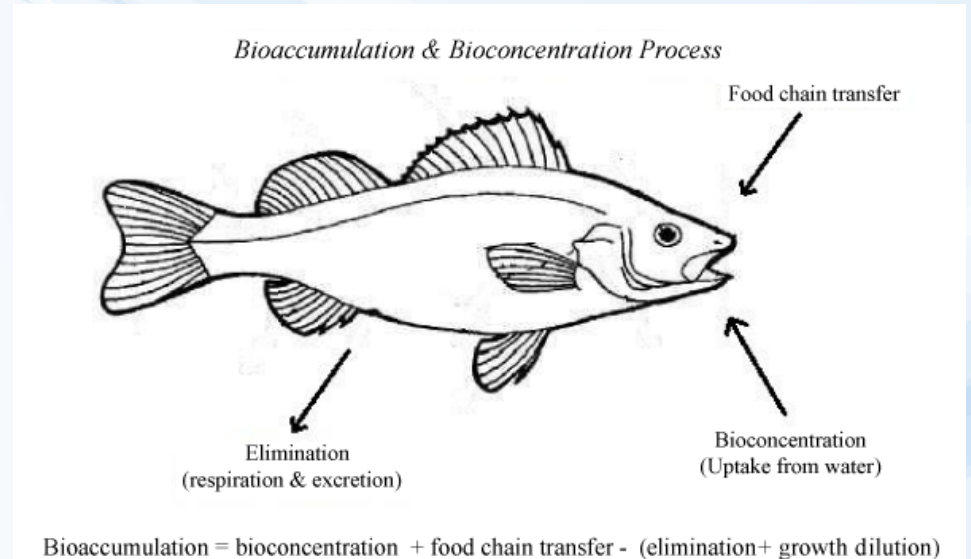
Dlouhé, náročné testy, testy s rybami in vivo

BCF lze predikovat z K_{ow}

$$\log BCF = \log K_{ow} - 1.32$$



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí



Bioakumulace, Biokoncentrace, Bioobohacování

Bioakumulace

Akumulace látky (všechny cesty expozice)

BAF – Bioaccumulation factor

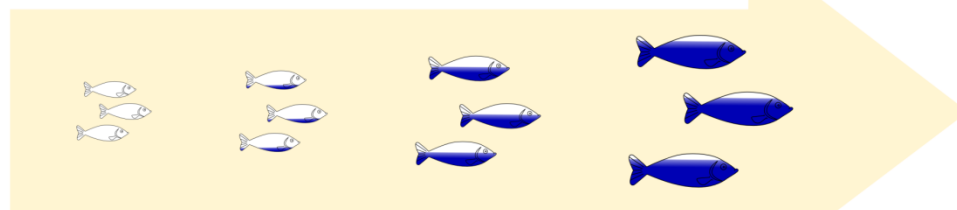
$$\text{BAF} = \frac{\text{Concentration of HM in dry fish tissue (mg Kg}^{-1}\text{)}}{\text{Concentration of HM in rivulet water (mg L}^{-1}\text{)}}$$

Bioobohacování (Biomagnification)

Zvyšování koncentrací látek v organismech v potravním řetězci

BMF – Biomagnification factor ($C_{\text{predator}}/C_{\text{food}}$)

Bioaccumulation



Contaminant Levels

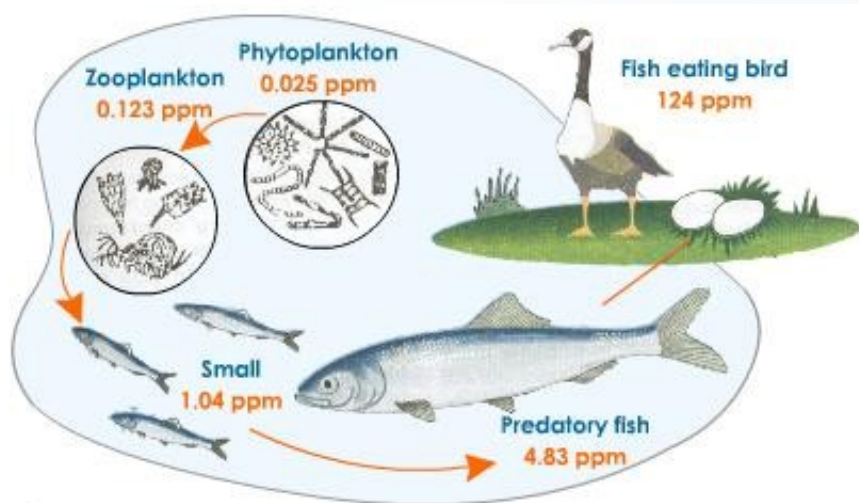


Contaminant Levels

Biomagnification



Bioobohacování (Biomagnification)






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






Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí



(a) Freshwater Lakes in Southern Sweden

			
	phytoplankton	zooplankton	juvenile fish
PCB 153 (7.1)	60 (25 - 170)	48 (25 - 125)	180 (90 - 500)

(b) Fjord in Northern Norway

			
	sandeel (whole fish)	cod (liver)	seal (blubber)
Σ DDT (7.6 - 7.9)	60 (30 - 130)	200 (100 - 470)	2000 (600 - 7800)
PCB 153 (7.1)	25 (10 - 60)	95 (45 - 300)	1200 (550 - 2800)
HCB (5.1)	4 (2 - 8)	60 (40 - 70)	95 (90 - 100)
Σ HCH (3.8)	40 (25 - 60)	30 (20 - 40)	65 (5 - 200)

(c) Bobio River in Chile

		
	various fish	various water birds
Σ DDT (7.6 - 7.9)	890 (480 - 1340)	1570 (970 - 2350)
PCB 153 (7.1)	80 (50 - 130)	550 (400 - 700)
HCB (5.1)	25 (10 - 35)	50 (25 - 75)
Σ HCH (3.8)	150 (80 - 360)	45 (24 - 94)

Average values of lipid-normalized concentrations (ranges in parentheses) of some organochlorine compounds: PCB153, Σ DDT = *o,p*-DDT + *p,p*-DDT = *o,p*-DDE + *p,p*-DDE, Σ HCHs = α - + β - + δ -hexachlorohexane, and HCB = hexachlorobenzene in organisms belonging to some food chains ($\log K_{ow}$ values are given in parentheses after the compound names). All concentrations are expressed in $\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$ lip. (a) Planktonic food webs in 19 lakes in Southern Sweden (Berglund et al., 2000). The average lipid contents were 5.4, 8.8, and 6.6% for the phytoplankton, zooplankton, and fish. (b) Local marine food chain in a fjord in Northern Norway (Ruus et al., 1999) (c) Fish and fish-eating water birds from the Santa Barbara location, Bobio River, Chile (Focardi et al., 1996)

Rozdělování ATMOSFÉRA / VODA



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Rozdělování ATMOSFÉRA / VODA

- 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 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

Pozn: ukazatelem "volatility" je např. také bod varu látky

H ($\text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)	Charakteristika
> 100	Velmi rychle se uvolňují z vody Příklad: halogenované alifatické uhlovodíky (dichlorethan apod.)
25-100	Volatilizace pomalejší Příklad: chlorované benzeny
1-25	Pomalá volatilizace Příklad: většina PCBs
< 1	Nevýznamná volatilizace Příklad: vysocechlorované PCDDs



Environmentální transformace / Persistence



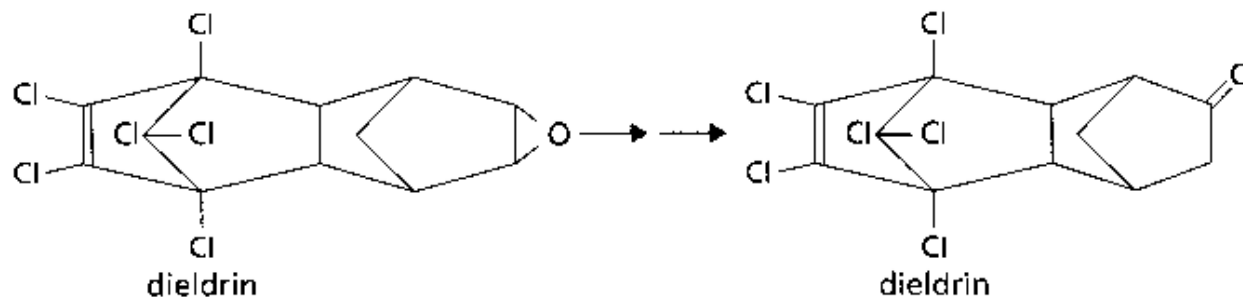
Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Přeměny látek v prostředí – (bio)transformace

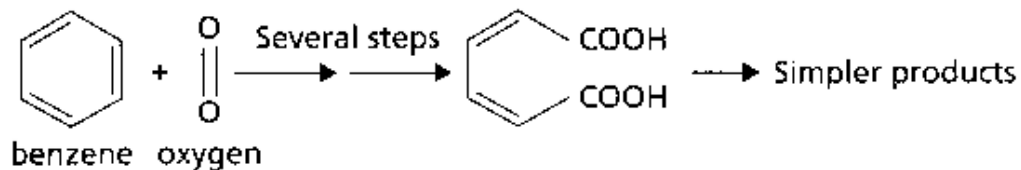
- **Typy transformací organických látek:**
 - částečná změna struktury (např. vstup OH do neutrální mk)
 - degradace na menší organické molekuly
 - úplná degradace org. látky (CO₂, H₂O)
- **Hlavní procesy**
 - **Chemické** - dle typu prostředí
 - atmosféra – fotochemické reakce, reakce s kyslíkem (!)
 - voda – hydrolyza, oxidační reakce
 - anoxické prostředí (sedimenty, podzemní voda) – redukční reakce
 - **Biotické (enzymatická)**
 - **Úplná biotransformace** („Ready biodegradability“)
 - látka je využívána mikroorganismy jako zdroj uhlíku → produkce CO₂
 - **Kometabolizace**
 - mikroorganismy potřebují jiný (hlavní) zdroj C (transformace látky v rámci „vedlejších“ procesů)
- **Výsledek transformace**
 - netoxické produkty
 - tvorba ještě toxičtějších produktů (! př. Hg → methyl-Hg)
- **Biodegradabilita vs Persistence**
 - Látky polární a reaktivní – zpravidla krátký poločas života
 - Halogenované, neutrální látky – persistentní v prostředí

Jednoduché transformační procesy (za přítomnosti kyslíku)

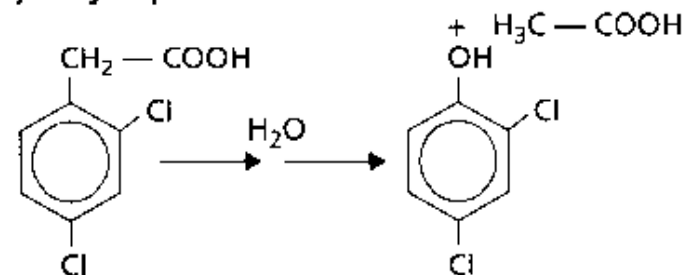
Transforming process



Transforming process



Hydrolysis process



2, 4-dichlorophenyl
acetic acid

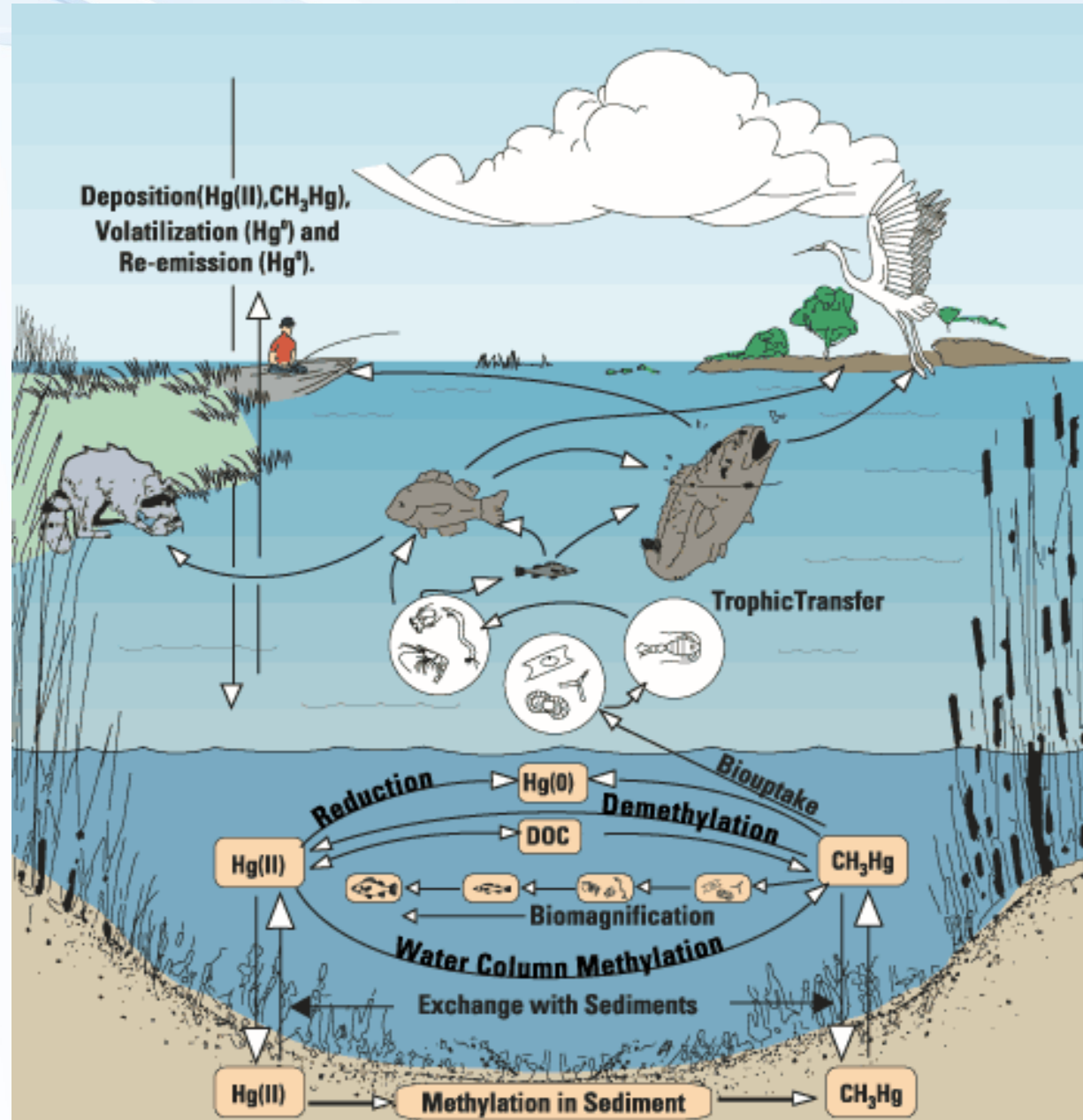
Fig. 3.6 Some transformation and degradation patterns for chemicals discharged to the environment.



Anaerobní biotransformace – příklad methyl-rtuť

Me-Hg

- Bioakumulace
- Vysoká toxicita



Charakterizace persistence – poločas života

- Kinetika transformace - kinetika prvního řádu

- $C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$

- C_t - koncentrace v čase t

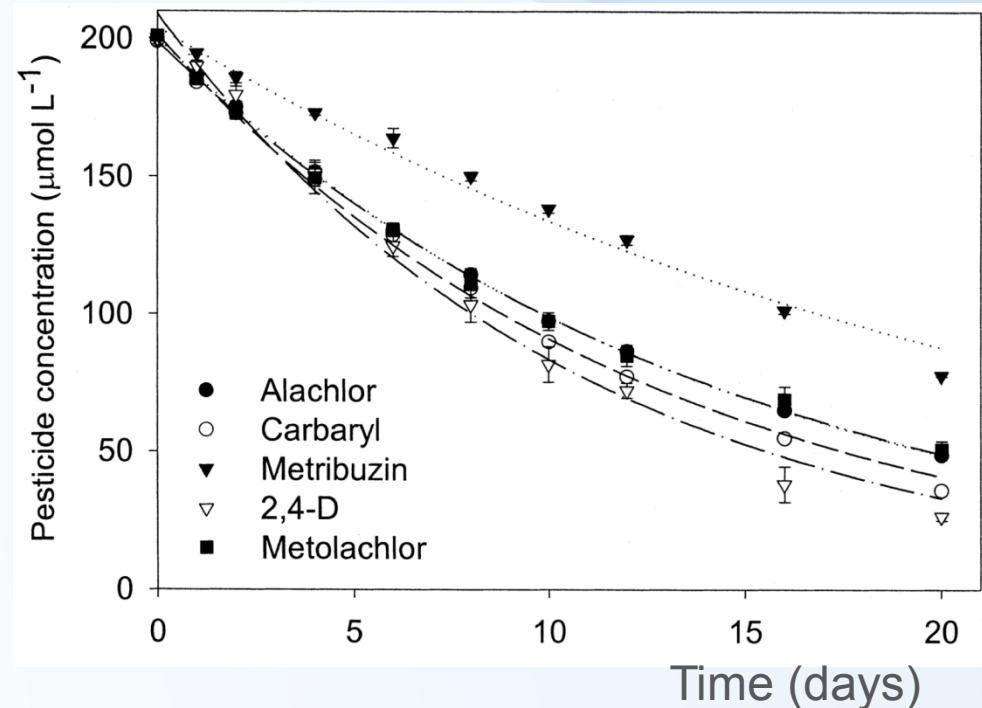
- C_0 - počáteční koncentrace

- k - konstanta (rychlost degradace)

- t – čas

- Po odvození (poločas života, half-life)

- $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / k$



Poločas života vybraných pesticidů v půdě - příklady

Látka	Poločas života v půdě (roky) <i>($t_{1/2}$, resp. DT50 – disappearance time 50%)</i>
Chlorované látky	
DDT	3-10
Dieldrin	1-7
Toxafen	10
Organofosfát – chlorfenos	0,2
Karbamát – carbofuran	0,05 – 1



Stanovení degradace v praxi (standarty) Doporučení OECD – guideline 307

- Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil
 - Přidání studované látky (může být radioaktivně značená)
 - Inkubace v čase
 - extrakce půdy (volatilní frakce)
 - stanovení úbytku původní látky
vznik produktů transformace
 - Chemické metody (GC, LC apod)

Domácí úkol

Experimentální test anaerobní degradace viz YOUTUBE
http://www.youtube.com/watch?v=Y_zFPkbrwSY



Osud (procesy) v prostředí → Expozice: BIODOSTUPNÁ látka

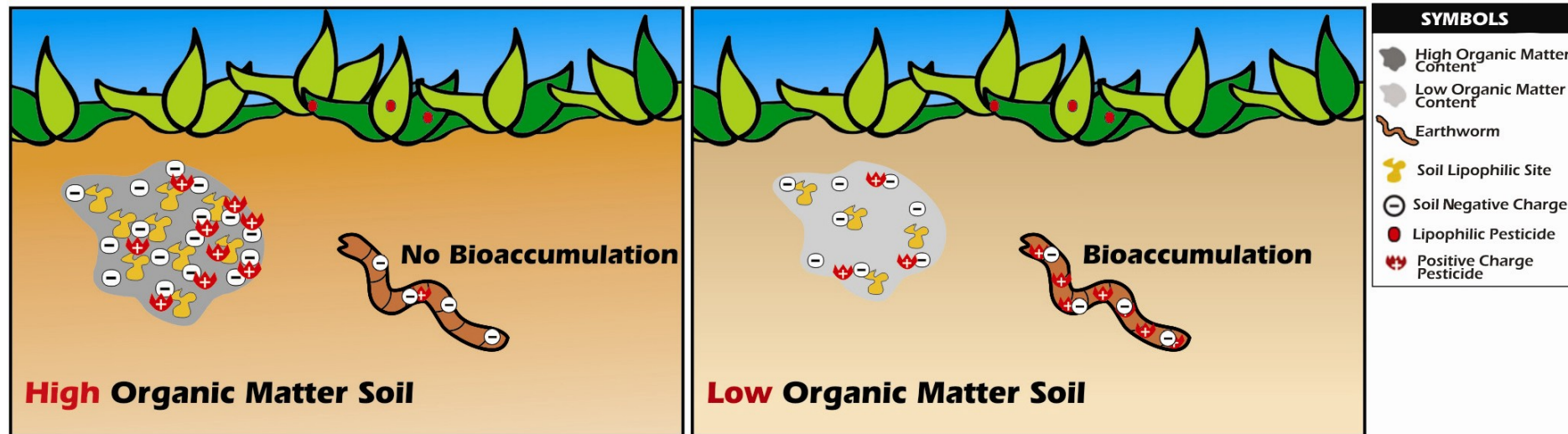


BIODOSTUPNOST

- **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 v prostředí - např. na organický uhlík apod.)
- **Biodostupnost popisuje procesy (vztahy) mezi**
 - Látkami přítomnými v prostředí
 - Vstupem (akumulací) látek do organismů
 - Vlastnostmi prostředí

Příklad - Půda

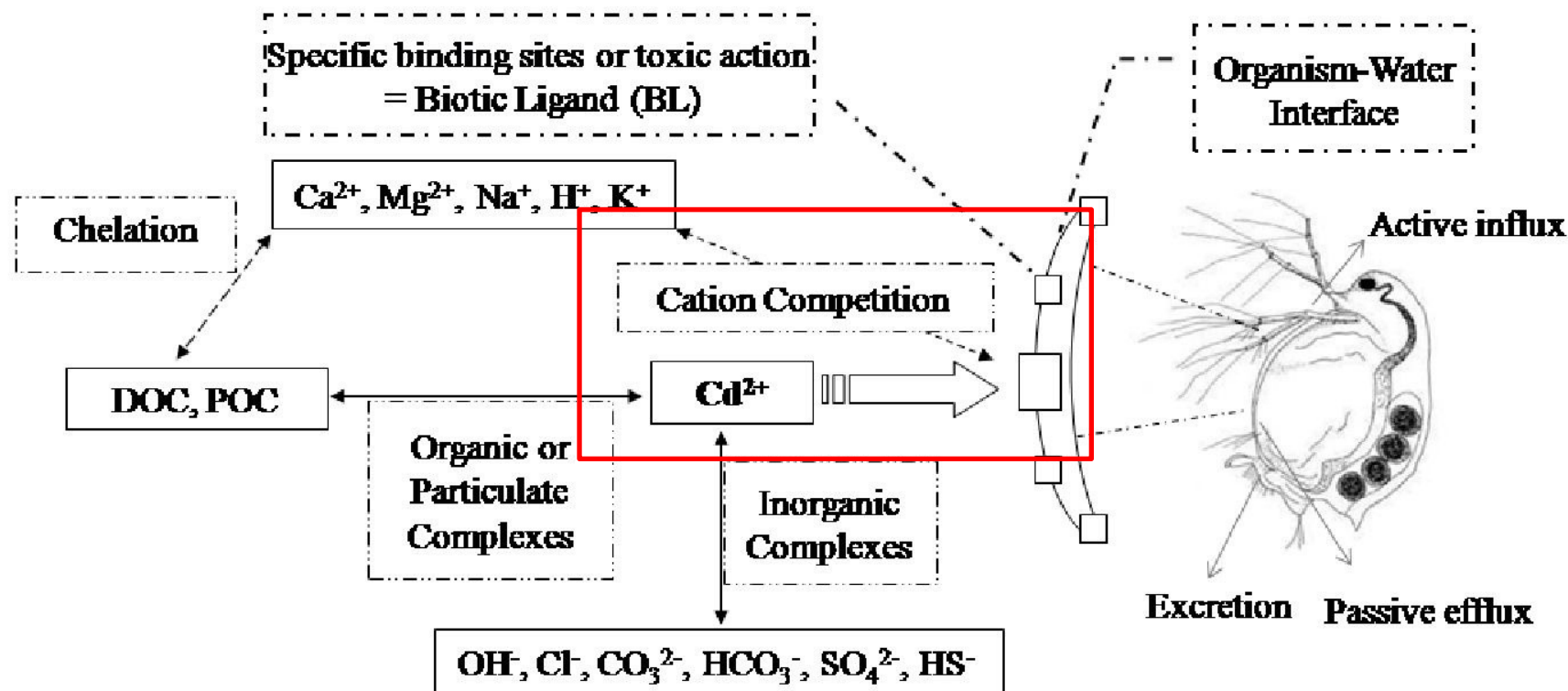
dvě rozdílné půdy (vysoký a nízký obsah organického uhlíku)
biodostupnost (a tedy i bioakumulace) je vyšší v případě “low”



Biodostupnost - příklady

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)



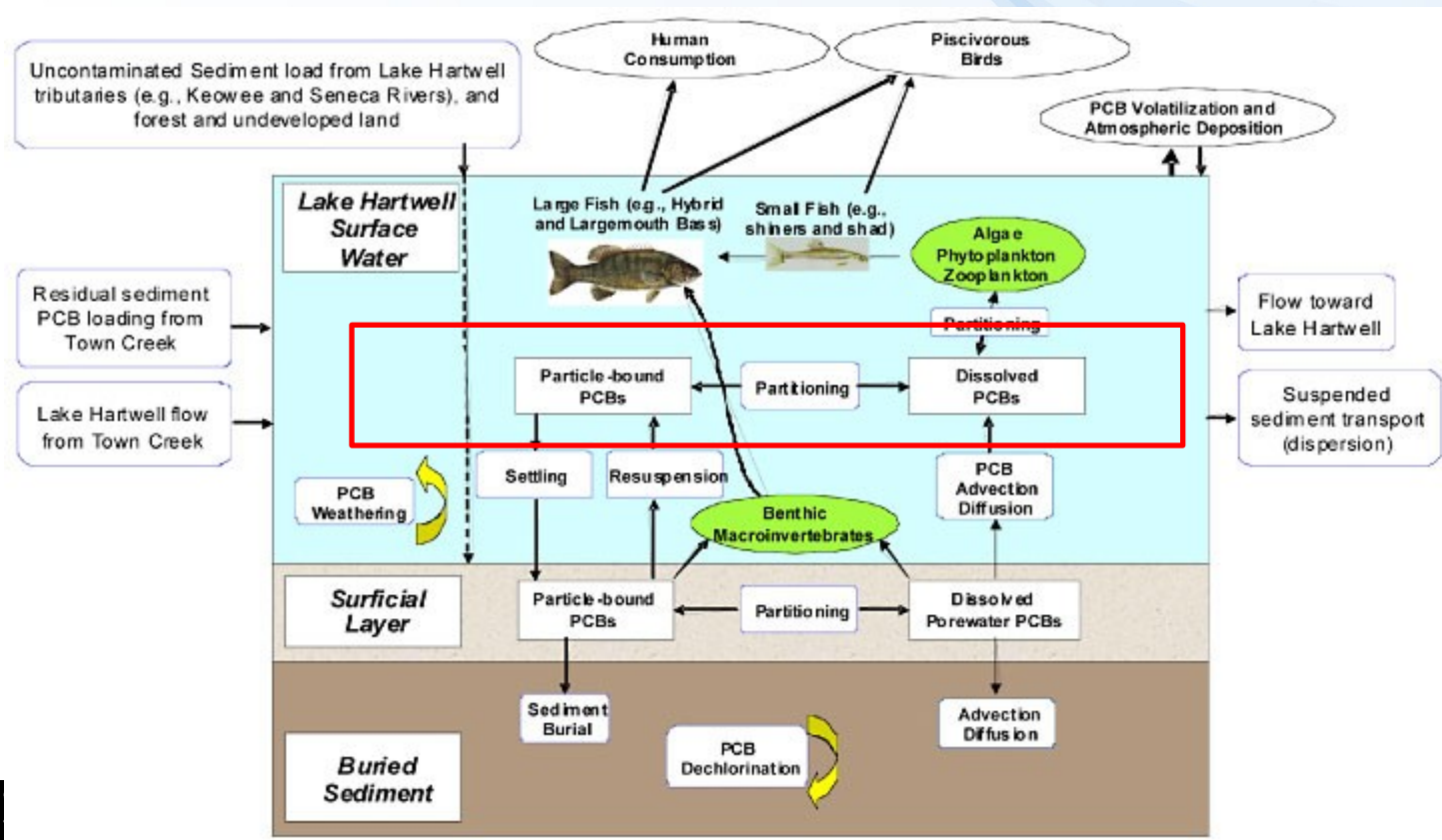
Biodostupnost - příklady

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

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

(ale současně i v mrtvé organické hmotě - OC)

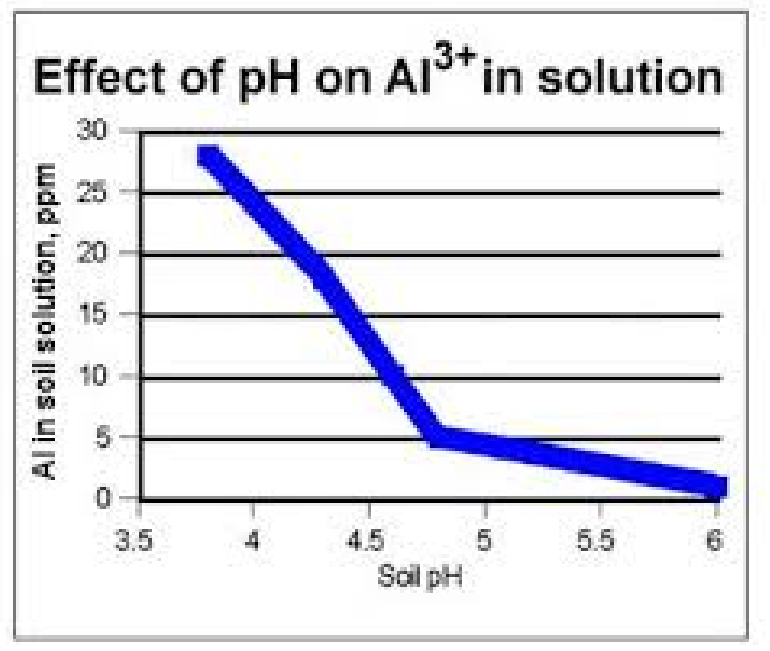
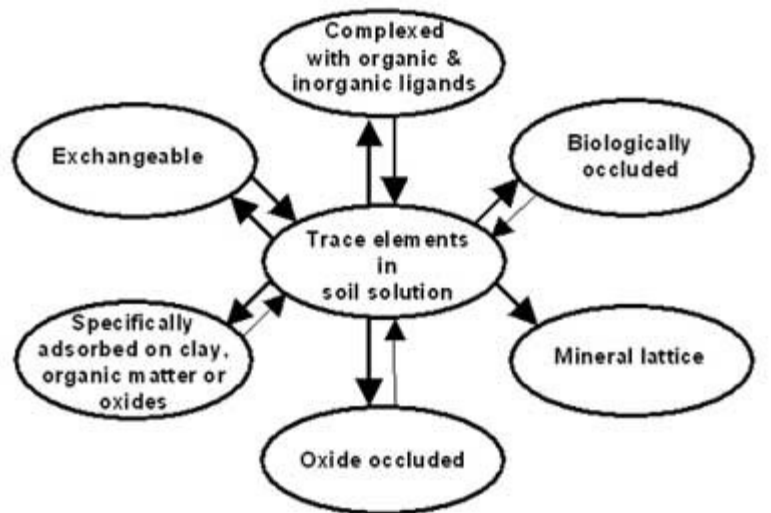
-> **vysoký obsah OC v prostředí (ve vodě): snížení biodostupnosti látek**



Biodostupnost - příklady

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**



Kde najít informace o environmentálních vlastnostech ?
(Kow, t1/2 atd)



- **CAS – Chemical Abstract Services**
 - Provozuje Americká Chemická Společnost (ACS)
 - CAS Number - Unikátní identifikátor
- **eChemPortal.org**

OECD

Print

English ▾

The Global Portal to Information on Chemical Substances

eChemPortal

eChemPortal ▾

- > Home
- > Substance Search
- > Property Search
- > What's new?
- > General Information
- > Participating Databases
- > Roles & Responsibilities

Substance Search

Substance Search > Search Result Step 1 > Search Result Step 2

Search history

- You searched for
Name: limonen*

- **Domácí úkol**
- Pro jednu z chemických „látek“, které jste našli v koupelně vyhledejte tyto údaje
 - CAS Number
 - Biodegradabilita

SHRNUTÍ – otázky 1/3

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 2/3

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 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?



SHRNUTÍ – otázky 3/3

Který prvek hraje nejvýznamnější roli v transformacích chemických látek v prostředí země?

Které hlavní transformační procesy prodělávají látky v různých matricích v prostředí (vzduch, půda, voda, sedimenty)

Co je to poločas života látky? Uveďte příklad látky s krátkým a dlouhým poločasem života? Jak dlouhé jsou u takových látek jejich poločasy života?

Jak se v praxi stanovuje biodegradovatelnost chemické látky?

Jak se bude lišit poločas života benz[a]pyrenu (BaP) v těchto rozdílných situacích? BaP je vázán na částice aerosolu ve vzduchu, BaP vázán v sedimentu na dně vodní nádrže.

V půdě je triazin v koncentraci 120 mg/kg a jeho DT50 je 180 dní. Za jak dlouho lze očekávat snížení koncentrace pod 10 mg/kg?