Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí

Chemické látky v ekosystémech

Obecná ekotoxikologie

Luděk Bláha, PřF MU

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

EVROPSKÁ UNIE esf

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost 2007-13

UNIVERSITAS MASARYKIANA BRUNENSIS

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

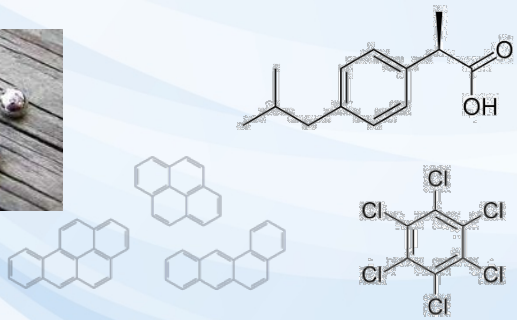
Co by si student(ka) měl(a) odnést ?

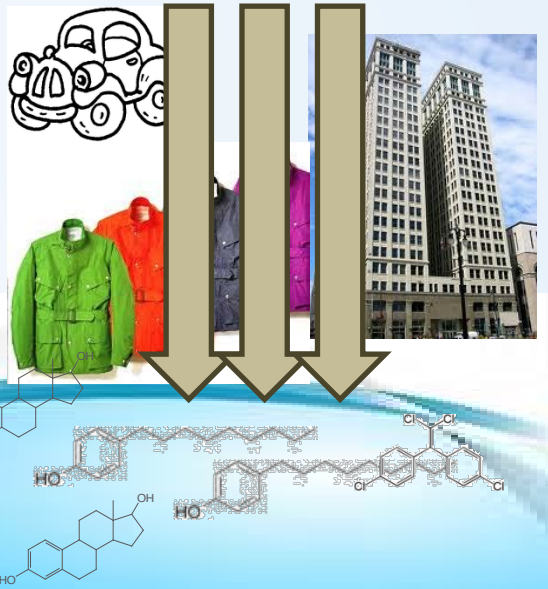
- Znát názvy, chemickou povahu (základní strukturní charakter) a zdroje **hlavních skupin** znečišťujících látek
- Vysvětlit, které faktory v prostředí ovlivňují **chování** látek v prostředí (logKow, H, persistence)…
- … a podmiňují tak míru **biodostupnosti** látek v prostředí a **expozici** organismů

Contamination of water - chemicals ?

Degradable „nontoxic“
organic material
+ nutrients / fertilizers (N/P)

„Other“ chemicals

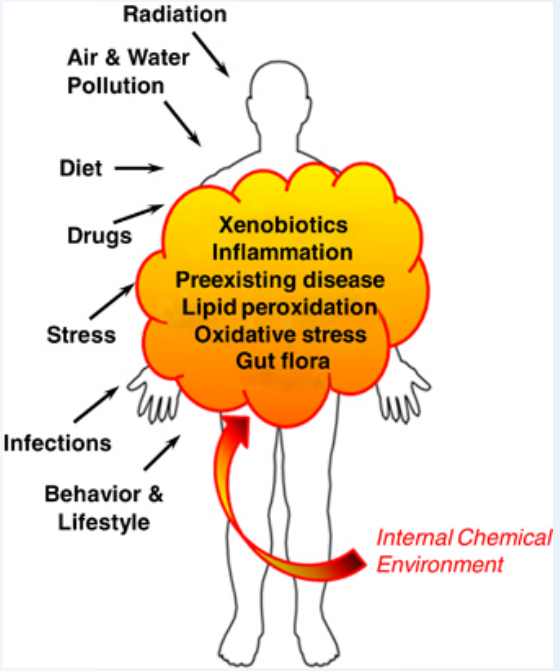




Chemické látky v hlavních složkách "prostředí" **člověka**

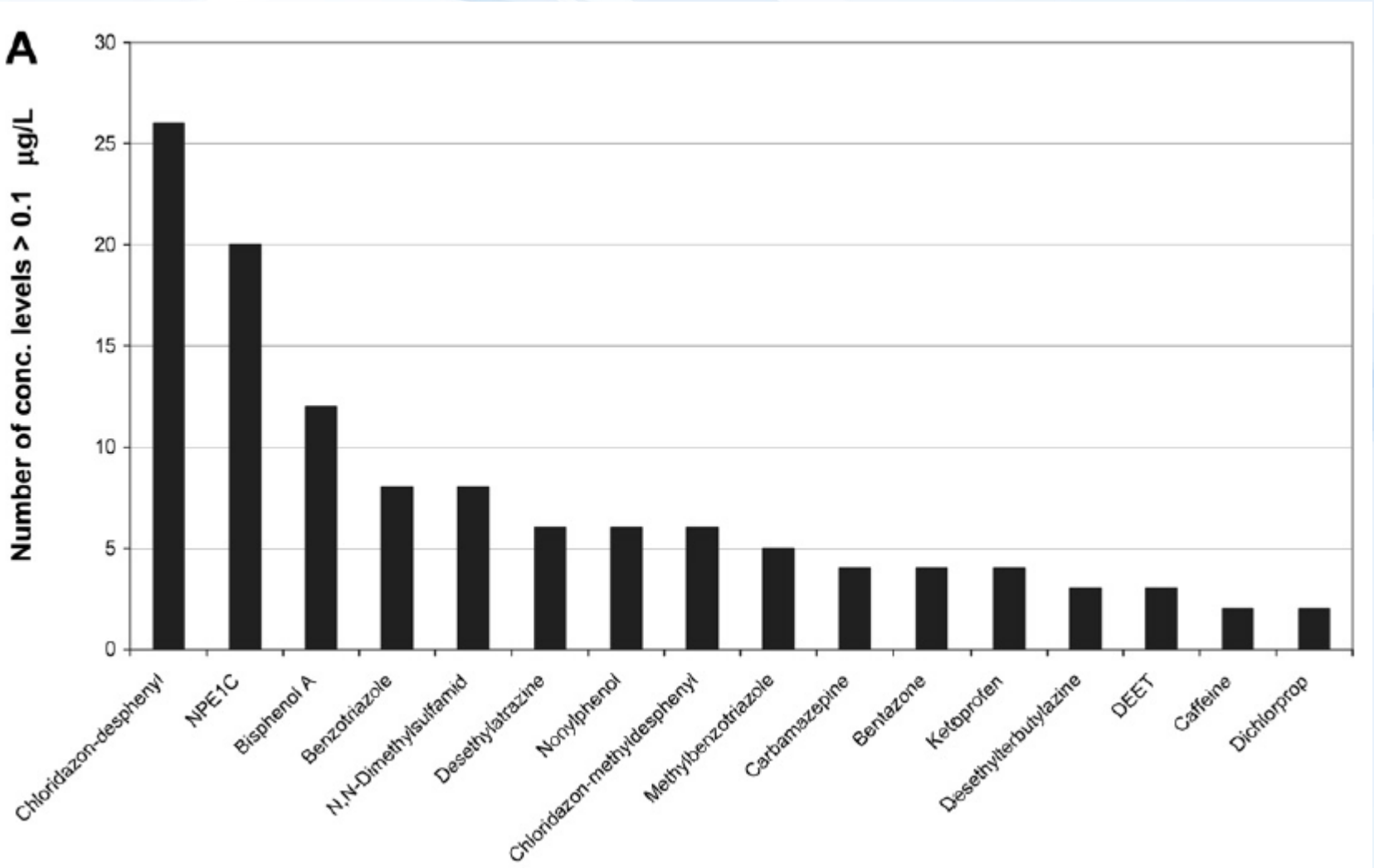
- **Potraviny** a potravní řetězce (viz jiná část přednášek):
  - Pesticidy, Toxické kovy, Veterinární léčiva … a další
- **Ovzduší**
  - Prachové částice – vazba různých látek
  - Organické látky v ovzduší - PAHs, POPs (PCBs, PCDD/Fs, DDTs atd)
  - Další toxické látky v ovzduší – NOx, SOx, O3
  - **SMOG (smoke and fog)**
  - Vnitřní prostředí – Bromované zhášeče 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



Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí

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)

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

➔Pozn.- 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
  - ! anorganické živiny - nutrienty (NOx a POx)
    - nejsou ekotoxikanty ALE mají řadu sekundárních efektů → eutrofizace
  - **!** organický komunální odpad (fekální znečištění)
    - 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 "pozaďových" koncentracích, člověk hladiny mění/přesouvá/zvyšuje
  - **!** jednoduchá mýdla
    - uvolňovány ve vysokých koncentracích … rychlá hydrolýza na netoxické produkty

Kolik chemických látek lidé skutečně znají, tj. vyrobili a prozkoumali jsme jejich vlastnosti a informace sdílíme v databázi?

Několik desítek tisíc (1 000 x)

Několik stovek tisíc (10 000 x)

Několik milionů (1 000 000 x)

Několik desítek milionů (10 000 000 x)

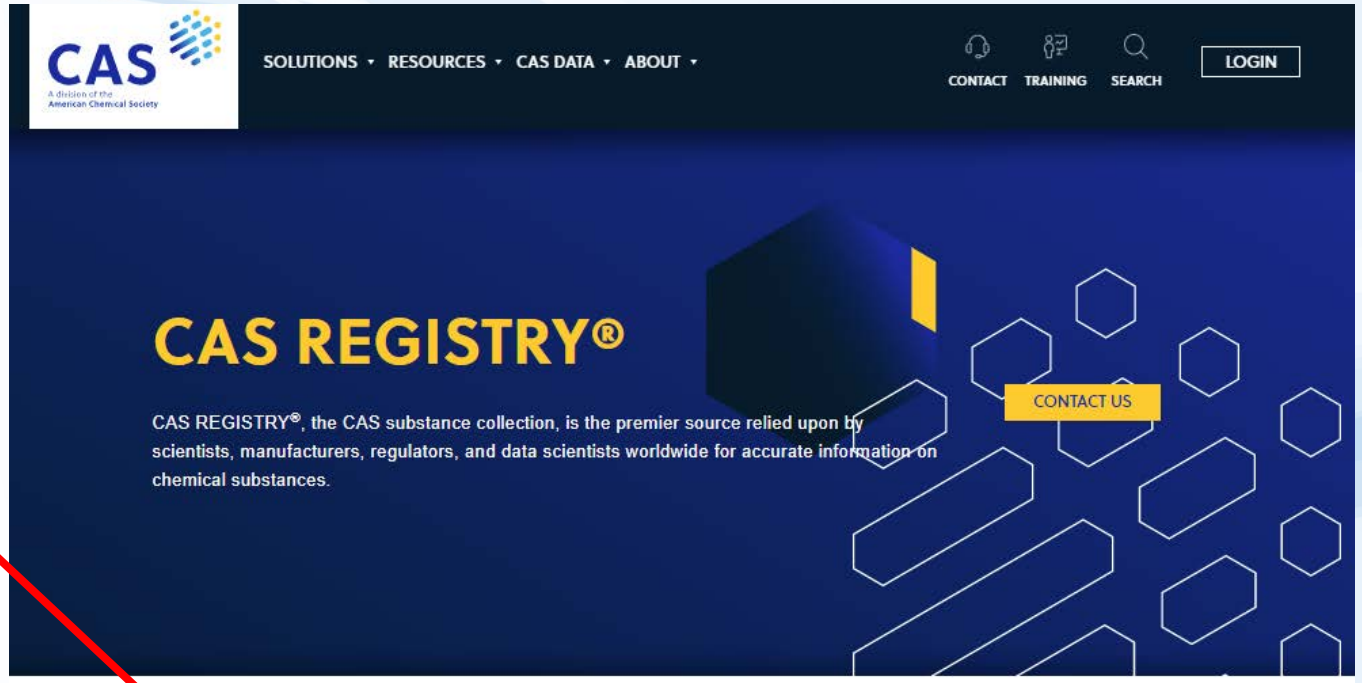
Několik miliard (1 000 000 x)

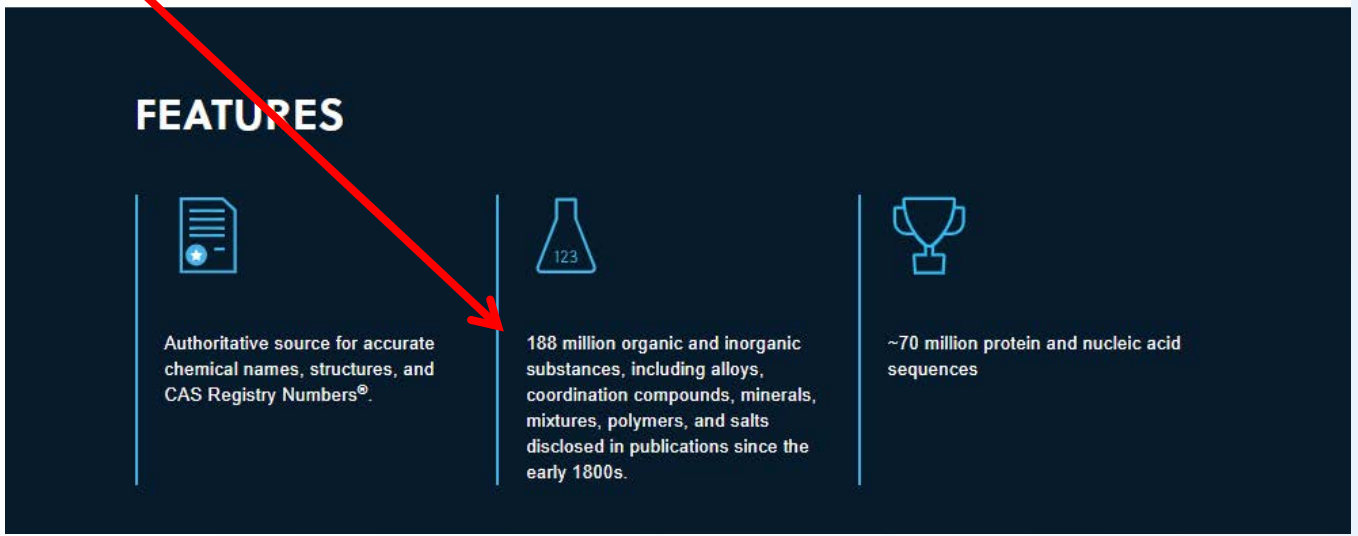
Několik desítek miliard (10 000 000 x)

Start the presentation to see live content. For screen share software, share the entire screen. Get help at **pollev.com/app**

What numbers of CHEMICALS ?

www.cas.org





Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí

Kolik různých chemických látek lidé v EU používají (ve větším množství, > 1t / rok)?

Několik stovek (100 x)

Několik tisíc (1 000 x)

Několik desítek tisíc (10 000 x)

Několik stovek tisíc milionů (100 000 x)

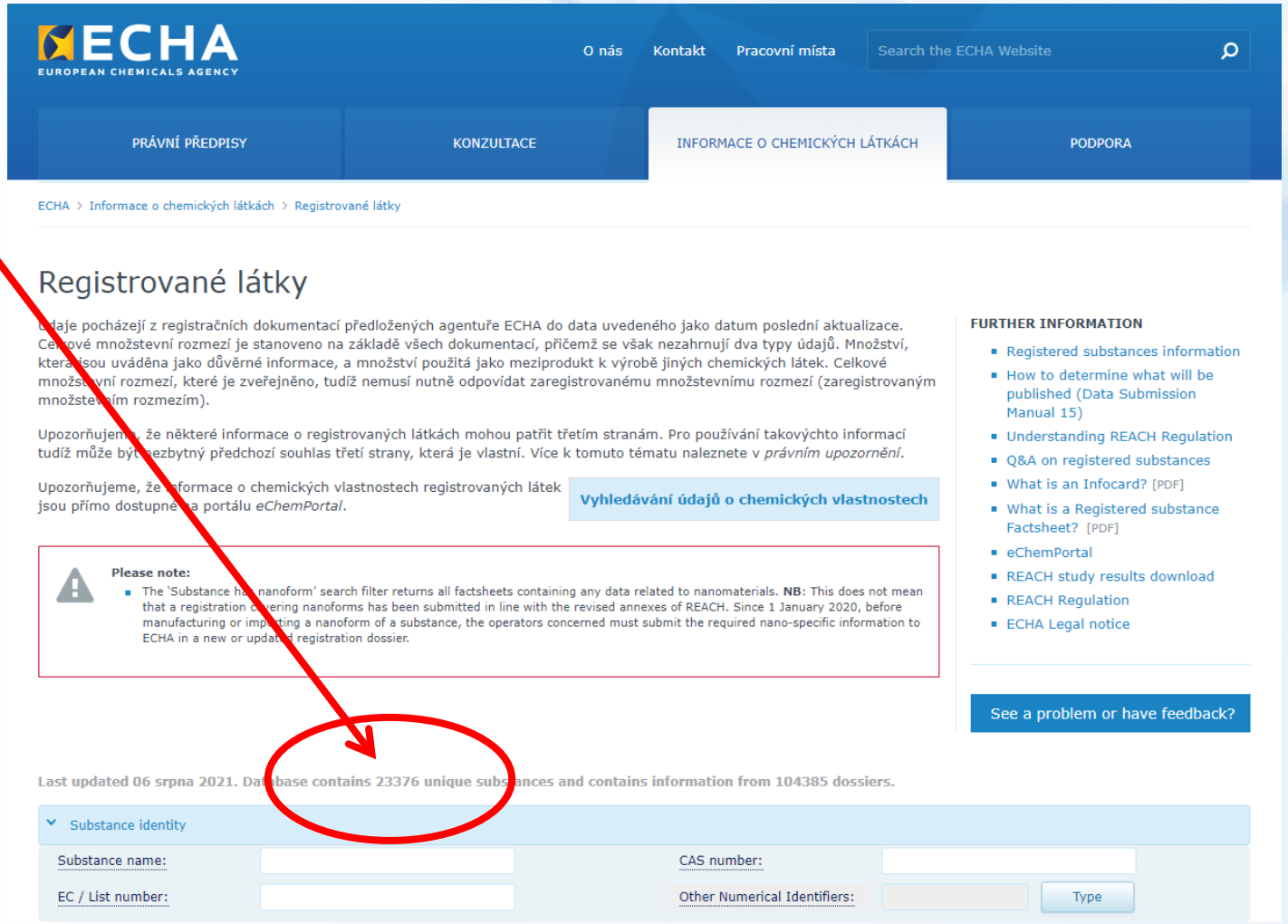
Několik milionů (1 000 000 x)

Start the presentation to see live content. For screen share software, share the entire screen. Get help at **pollev.com/app**

What numbers of CHEMICALS ?

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

Cc
23,000+
used
by industry



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

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

Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

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

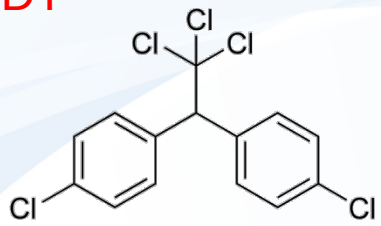
Lipofilní (hydrofobní)	Rozpustné v tucích / málo rozpustné ve vodě	DDT
Hydrofilní	Rozpustné ve vodě	Fenol, moderní insekticidy
Neutrální organické látky	Látky bez náboje (neionizují se)	DDT, PCB
Radioaktivní látky	Nestabilní, rozpad a uvolnění záření	Radon
Surfaktanty, detergenty	Látky snižující povrchové 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

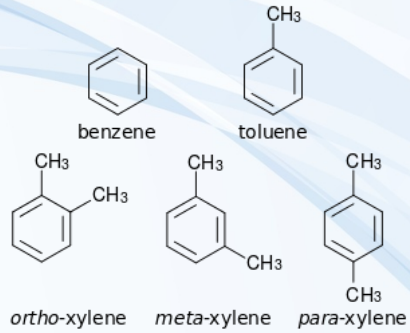
Chlorované uhlovodíky, organochlorové látky	Chlorohydrocarbons, organochlorines	DDT, PCB, PCDD/Fs
Polychlorované bifenyly (**PCB**)	Polychlorinated biphenyls	PCB153
Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)	Polycyclic aromatic hydrocarbons (**PAHs**)	Benzo[a]pyren
Polychlorované dibenzo-p-dioxiny („dioxiny“) 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 „orientačně“ nejvýznamnější struktury

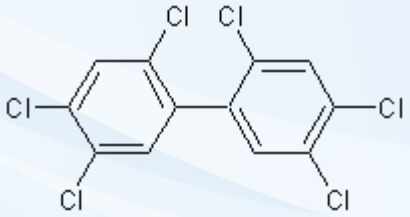
DDT



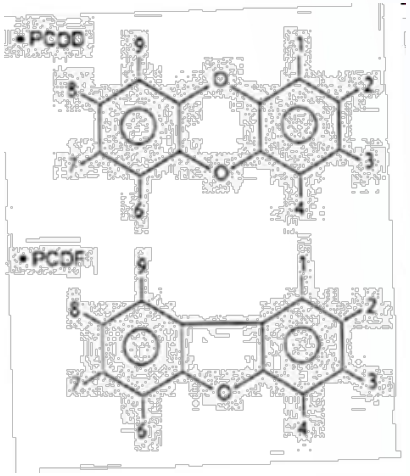
BTEX

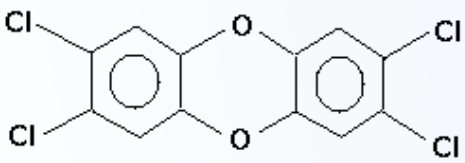


PCB153 (velmi častý)



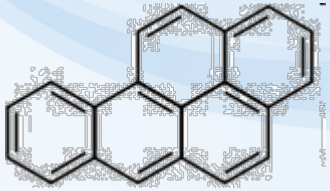
Polychlorované dioxiny a furany (PCDD/Fs)



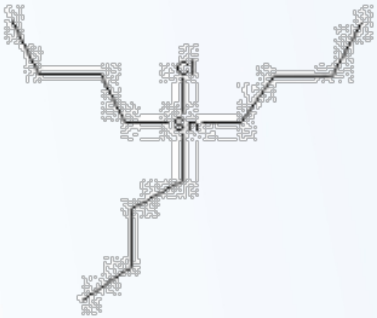


2, 3, 7, 8 - p - TCDD

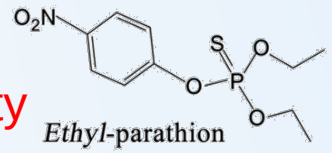
Benzo[a]pyren – zástupce PAHs

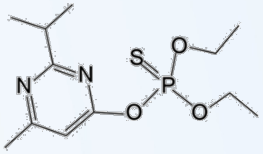


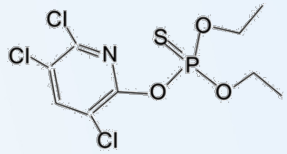
Tributyl-cín chlorid (Organokov)



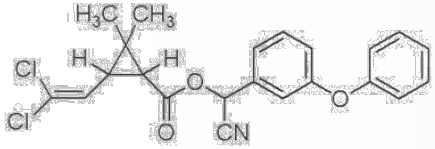
Organofosfáty







Cypermethrin



Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí

Přehledný materiál ke čtení

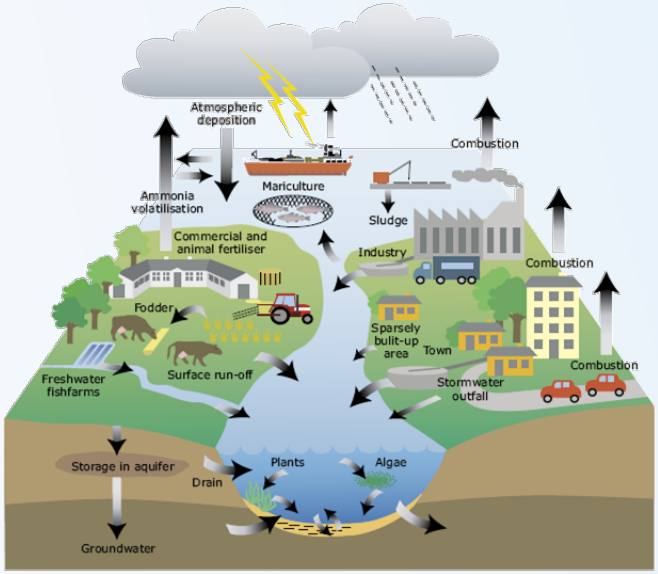
Blaha, L. and J. Hofman (2020). **Ecotoxicology of Environmental Pollutants (Chapter 27).** In: Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment. (Eds: Filip J., Cajthaml T., Najmanová P., Černík M., Zbořil R.). ISBN 978-3-030-29840-1 (eBook) https://doi.org/10.1007/978-3-030-29840-1. Springer Nature Switzerland, A.G.: pp. 549-572. (PDF ve studijních materiálech)

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!)

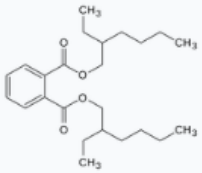
Zdroje... a příklady reprezentativních kontaminantů

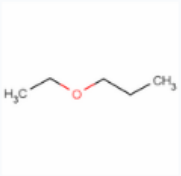
- **Přehled zdrojů kontaminace**
  - *student by měl mít celkový přehled a znát vybrané typické znečišťující látky – viz přehled dále*
  - BODOVÉ ZDROJE (lze lépe kontrolovat, postihovat)
    - odpadní komunální vody
    - průmyslové odpadní vody
    - pevné městské a průmyslové odpady - skládky / spalování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

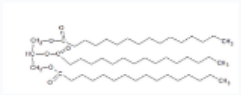


When poll is active, respond at **PollEv.com/lindan443**

Která z těchto chemických látek je ESTER?





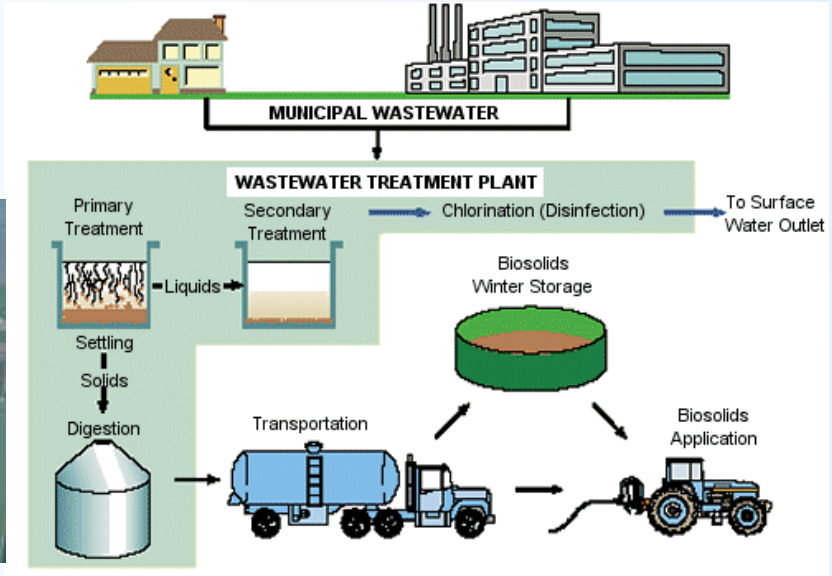


Start the presentation to see live content. For screen share software, share the entire screen. Get help at **pollev.com/app**

Odpadní komunální vody

- **Vliv na složky prostředí**
  - Primárně vliv na vodu ... sekundárně i na půdu a přenos do potvravních 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



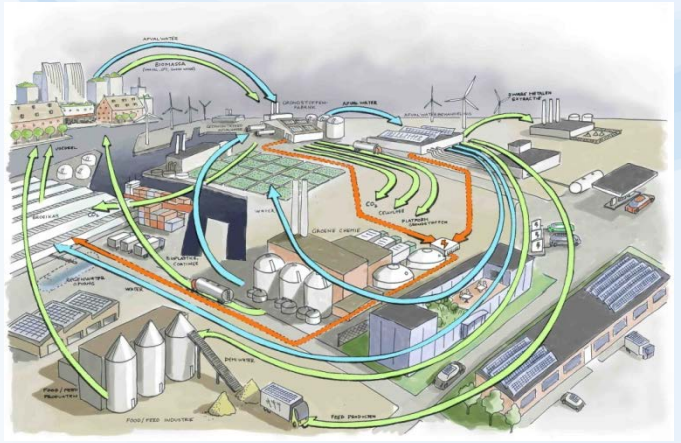
Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí

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 alkany / parafiny)
    - atd
  - Toxické kovy
  - Kyseliny, rozpouštědla (vč. halogenovaných)

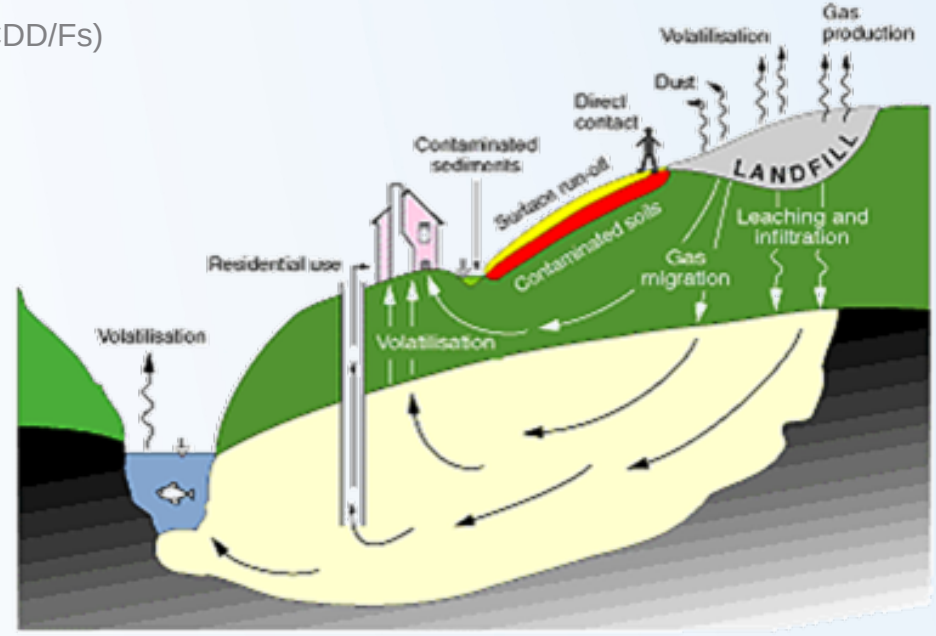
  - Globálně významné kontaminanty
    - Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)
    - Polychlorované bifenyly (PCBs)
    - Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)



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 skládkováná, 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)

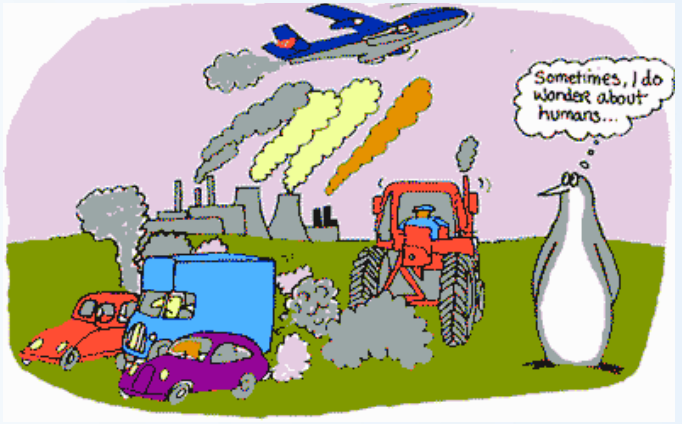


Průmysl, spalovací motory, výroba energie

- **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)
  - SOx, NOx
  - Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)

  - **Specifické organické látky používané v průmyslu**
    - Dle typu průmyslu
    - Globální význam např. Polychlorované bifenyly (PCBs)

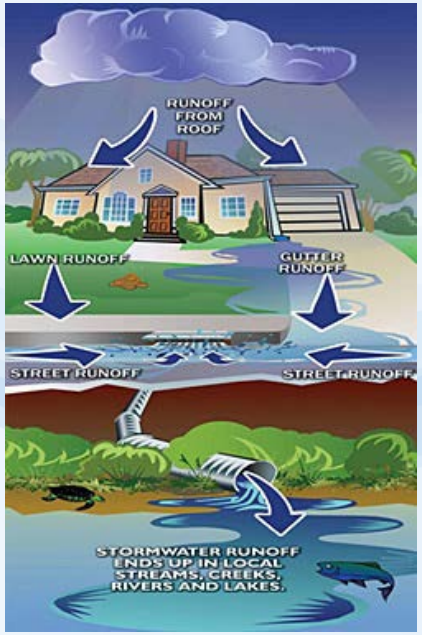


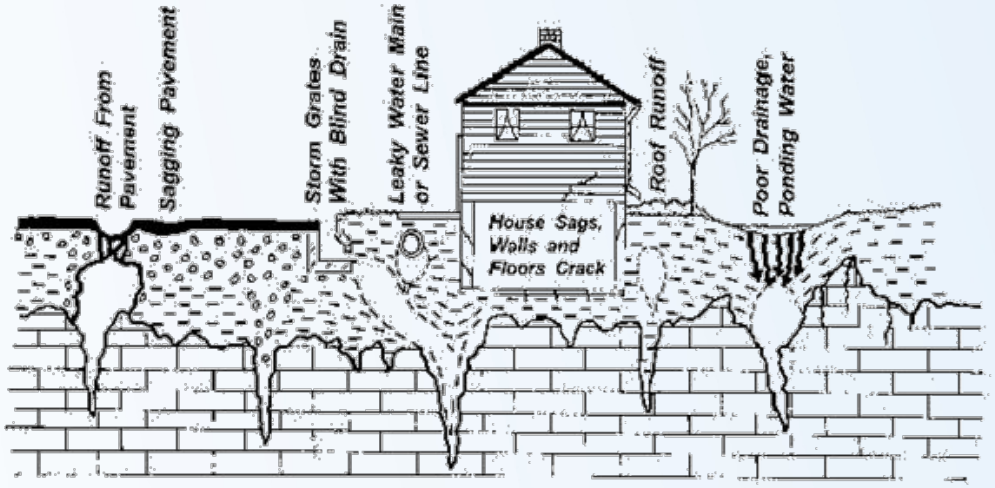
Splachy z povrchů (runoffs)

- **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 kejdy)

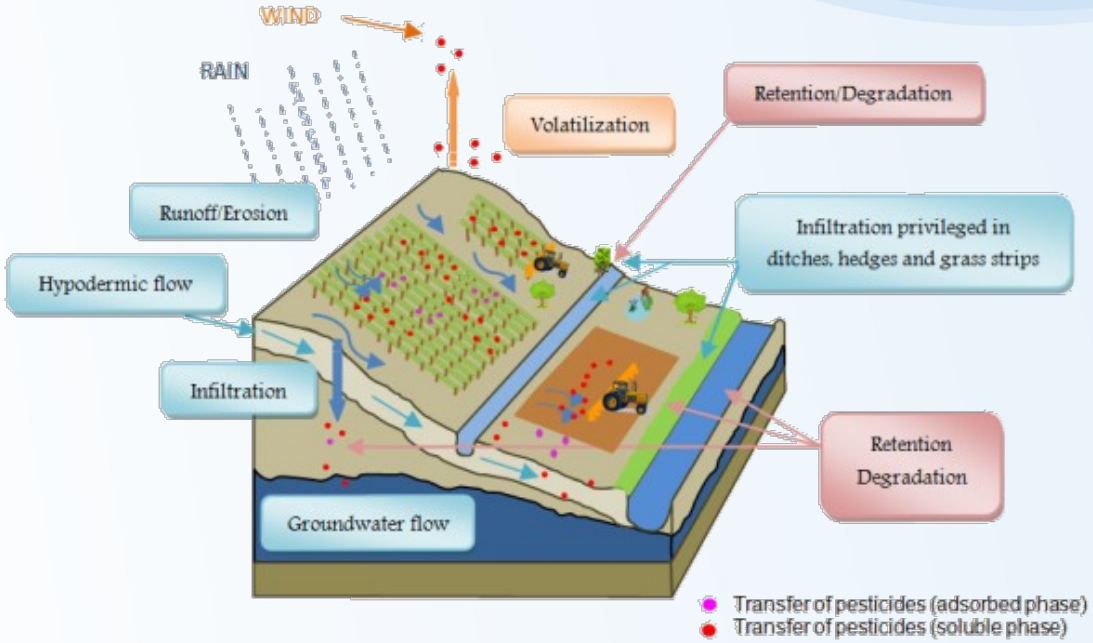


Figure 1: Main pesticides transfers at the catchment area scale

Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí

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

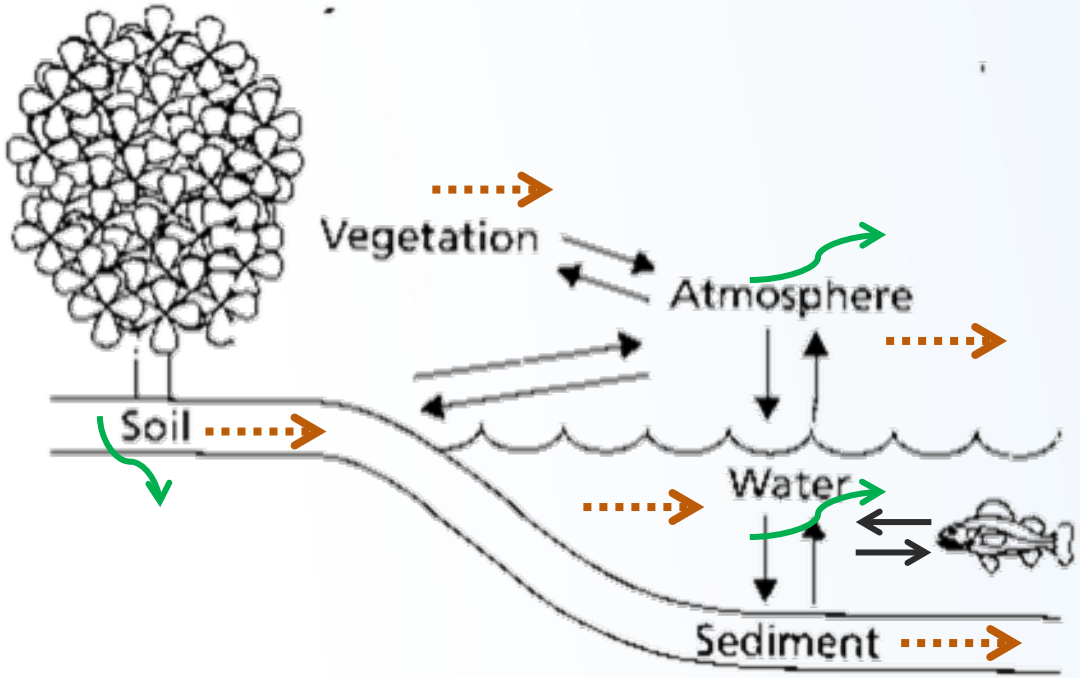
Je látka ve vodě? (osud)
Je ve formě dostupné pro ryby? (biodostupnost)

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



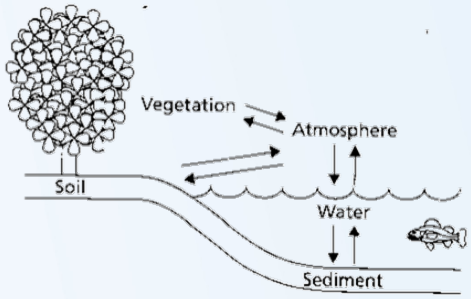
EXPOZICE (exposure)
Míra vystavení organismu látce (v určité koncentraci, po určitou dobu atd
= *Expoziční scénáře*)

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 Voda Sedimenty Půda Atmosféra	**Proudění (rychlost, směr, typ ...)** **Teplota** **Světlo** (a jeho parametry) **Chemické složení** pH (volné H+) Redox potenciál (... přítomnost O2) Přítomnost anorganických iontů / výměnných míst (např. jíl) Částice – typ, velikost, množství Organický materiál – typ, množství (huminové látky atp.)		
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



Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí

Které parametry látek jsou především klíčové s ohledem na riziko **EKOTOXICITY** ?

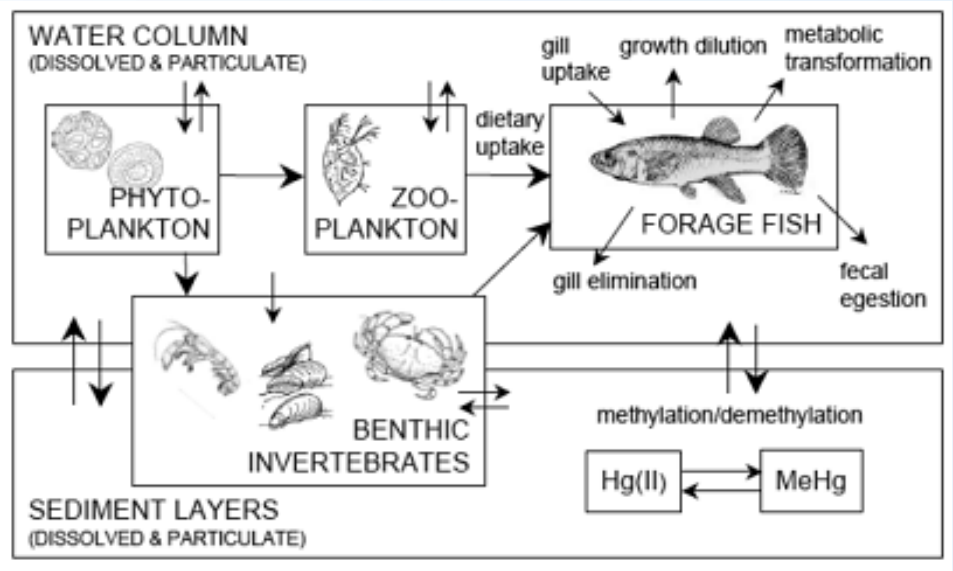
- **1) Tendence vstupovat do organismů**
  - *vyšší **hydrofobicita** (tuky v organismech)*
  - *rozdělovací koeficient oktanol/voda (**Kow,** logP)*
- **2) Stabilita (persistence, pomalá degradace)**
  - *dlouhodobé působení v prostředí*
  - *poločas života (**t1/2**)*
- **3) Toxické účinky v organismech**

… o každé z vlastností musíme něco vědět

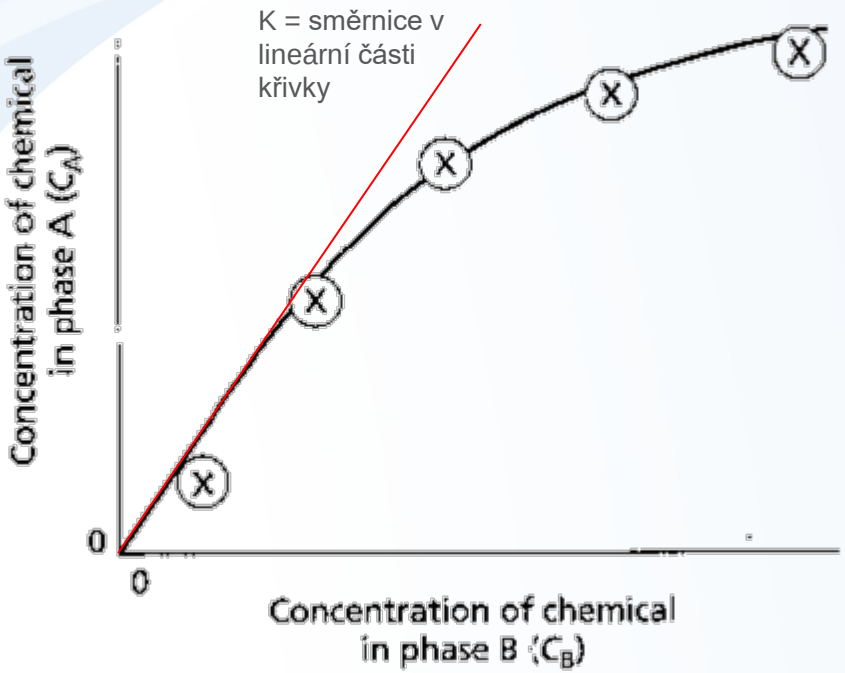
1+2 - v této části kurzu
3 – ostatní přednášky

- **Distribuce látky mezi složkami prostředí**
  - Rozdělovací procesy mezi složkami prostředí (kompartmenty/matrice/fáze)
    - biota/atmosféra
    - půda/atmosféra
    - sediment (půda) / voda
    - voda/atmosféra

- Jednou ze složek je BIOTA
  - důležité jsou procesy rozdělování "prostředí ← → 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*



- **$Ca = K . Cb^{1/n}$**

  C - koncentrace ve fázích A (Ca) a B (Cb)
  K - rozdělovací konstanta
  n - konstanta nelinearity

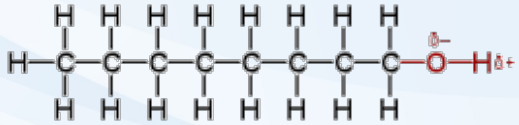
- V případě lineárního vztahu (n=1)
  K = Ca / Cb
  = "rozdělovací koeficient"
  - Velikost K určuje tendenci přechodu látky z fáze B do fáze A

- Z praktického experimentu *(rozdělování látky mezi dvě fáze)* lze odečíst příslušné konstanty

  $\log Ca = 1/n \cdot \log Cb + \mathbf{\log K}$

Model rozdělování “Biota-Voda”

- **Rozdělovací koeficient BIOTA / VODA**
  - je náročné stanovit
    (standardní postup – stanovení biokoncentrace: viz dále)
  - → Alternativa - využití modelu s **n-octanolem**



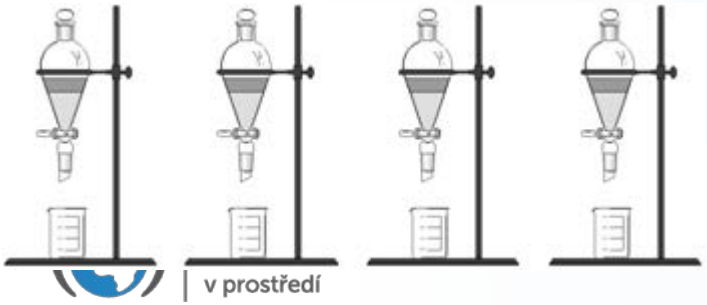
- **N-octanol**
  - Nemísí se s vodou, obdobné vlasnosti jako tuky či fosfolipidy biologických membrán

- **Rozdělování n-octanol/voda**
  - **Kow** – rozdělovací koeficient
  - Charakterizuje HYDROFOBICITU (resp. LIPOFILICITU)
  - Časté vyjádření jako logKow (resp. logP)

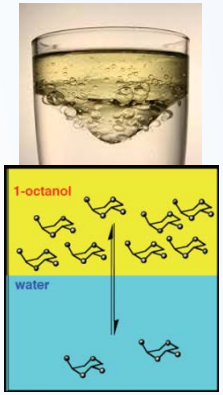
Experimentální stanovení Kow

Systém
n-octanol/voda + přidání látky

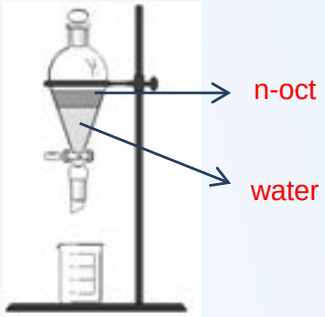
4 různé počáteční koncentrace



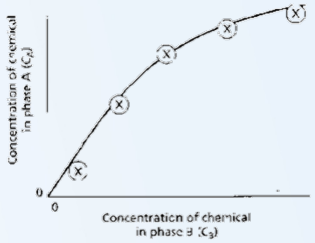
Třepání do ustavení rovnováhy



Chemická analýza koncentrací

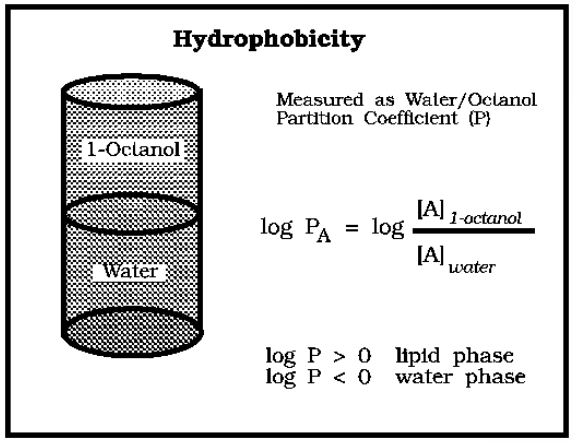


Výpočet Kow



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



$$logBCF = logKow - 1.32$$

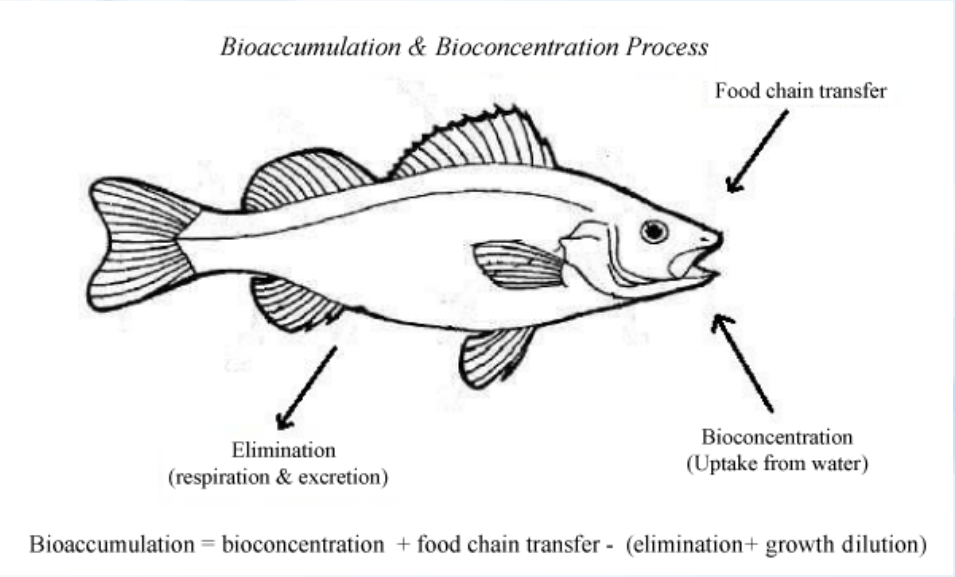
Bioakumulace, Biokoncentrace, Bioobohacování

Biokoncentrace

Míra příjmu látky do organismu (ryby) z vody

BCF – Bioconcentration factor

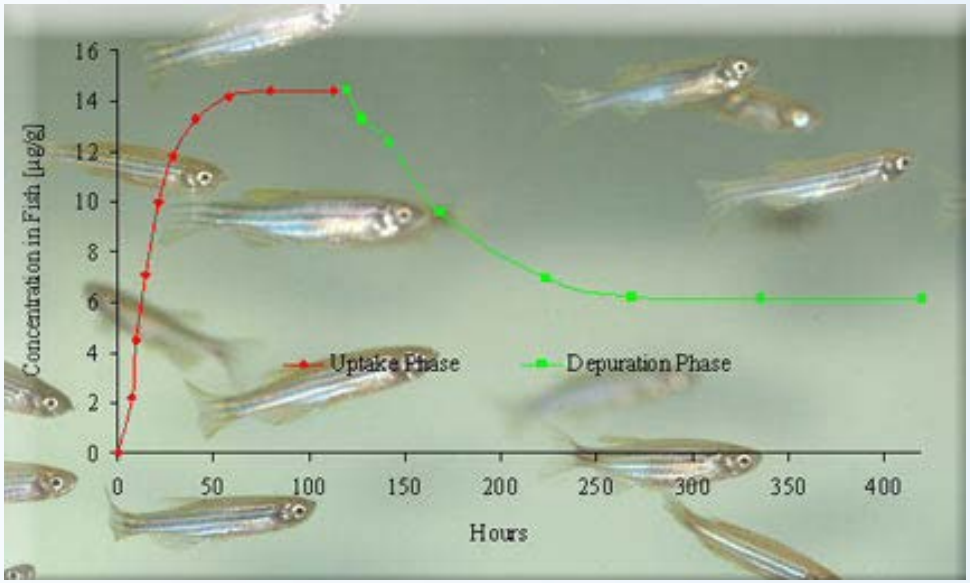
$$BCF = \frac{Concentration_{Biota}}{Concentration_{Water}}$$



Experimentální stanovení

Testy s rybami (standard OECD 305)

Dlouhé, náročné testy, testy s rybami in vivo



BCF lze predikovat z Kow

$$logBCF = logKow - 1.32$$

Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí

Bioakumulace, Biokoncentrace, Bioobohacování

Bioakumulace

Akumulace látky (všechny cesty expozice)

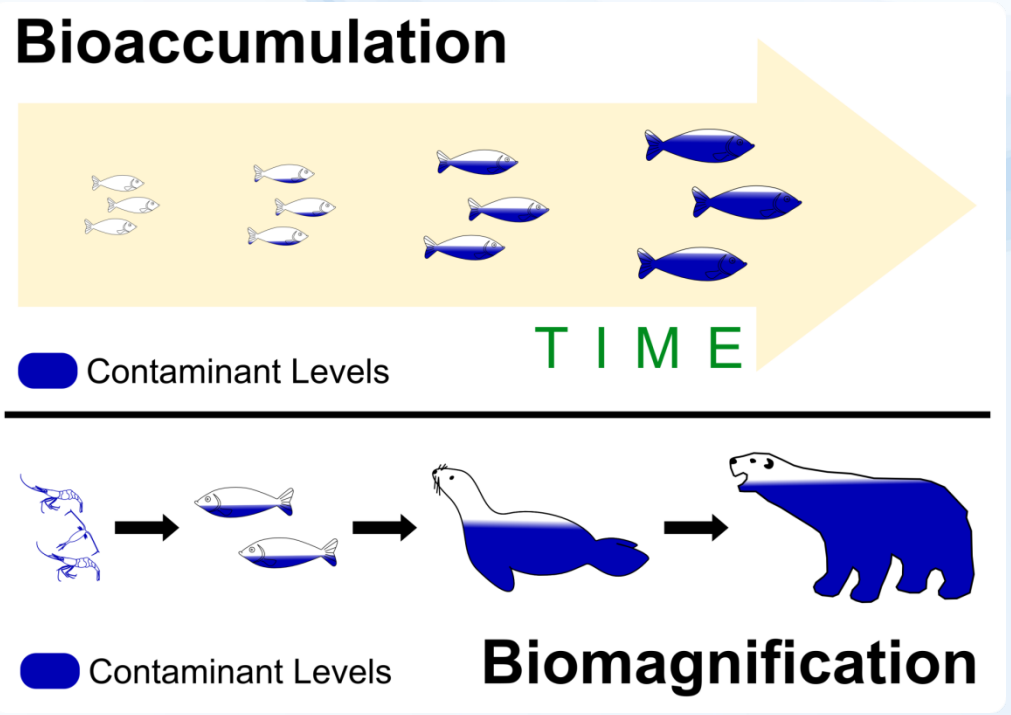
BAF – Bioaccumulation factor

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

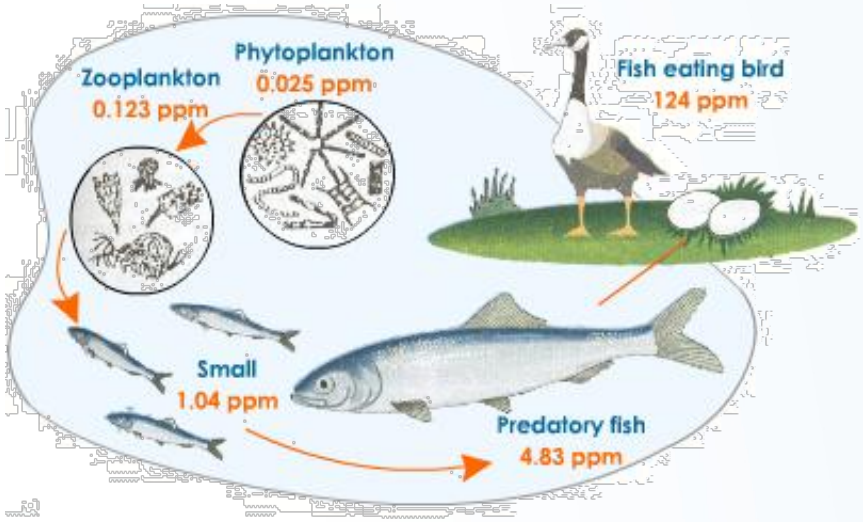
Bioobohacování (Biomagnification)

Zvyšování koncentrací látek v organismech v potravním řetězci

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



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)
ΣDDT (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)
ΣHCH (3.8)	40 (25 - 60)	30 (20 - 40)	65 (5 - 200)

(c) Bobio River in Chile

	various fish	various water birds
ΣDDT (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)
ΣHCH (3.8)	150 (80 - 360)	45 (24 - 94)

Average values of lipid-normalized concentrations (ranges in parentheses) of some organochlorine compounds: PCB153, ΣDDT = *o,p*-DDT + *p,p*-DDT = *o,p*-DDE = *p,p*-DDE, ΣHCHs = α- + β- + δ-hexochlorohexane, 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 $\mu g/kg^{-1}$ 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 fázi popisuje **Henryho zákon:**

$$p = H \cdot C_W$$

p - parciální tlak látky (Pa)

H - Henryho konstanta ($Pa.m^3.mol^{-1}$) - *charakteristická pro danou látku*

C_W - koncentrace ve vodě ($mol \cdot m^3$)

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

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

Environmentální transformace / Persistence

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 – hydrolýza, 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)

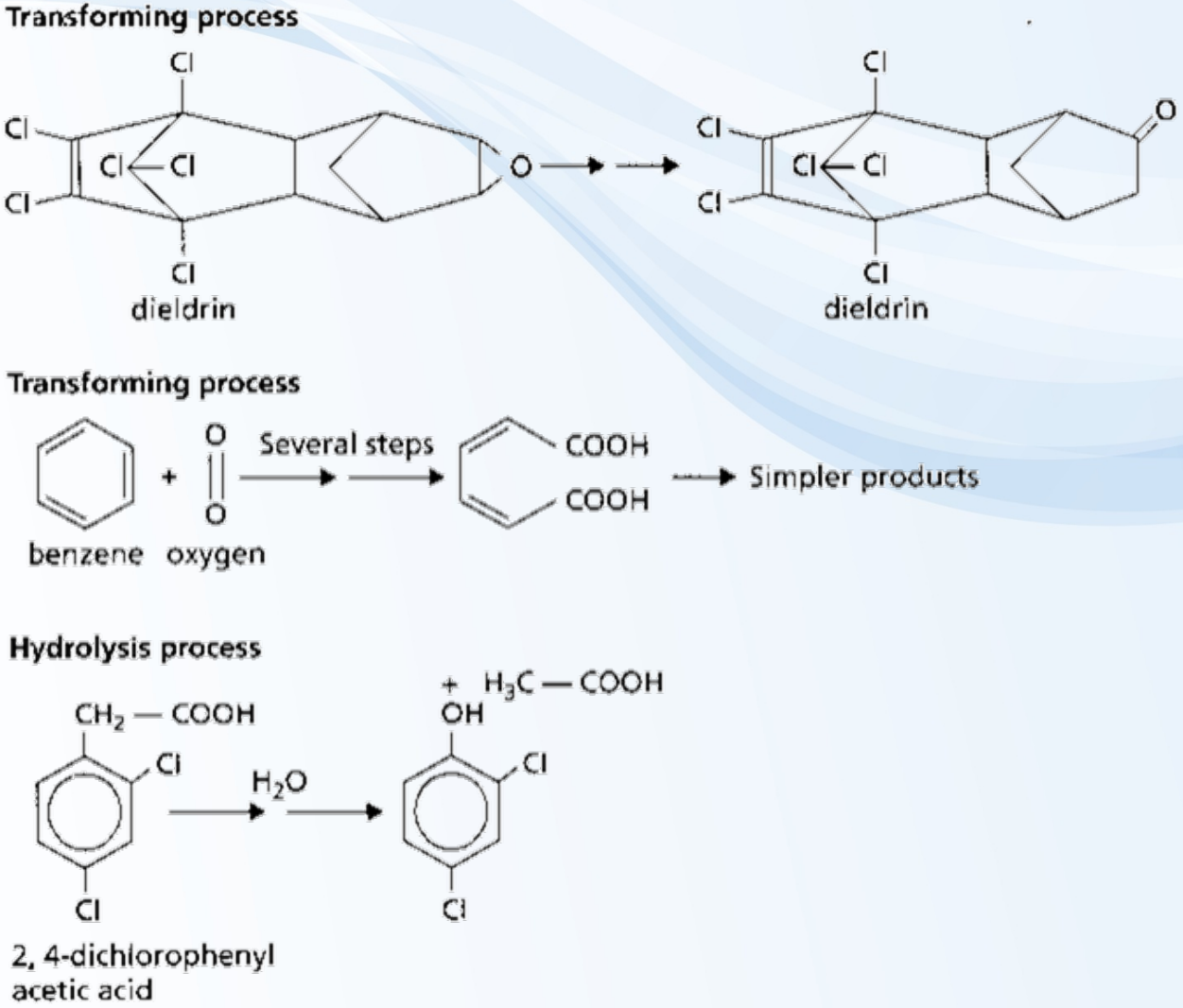


Fig. 3.6 Some transformation and degradation patterns for chemicals discharged to the environment.

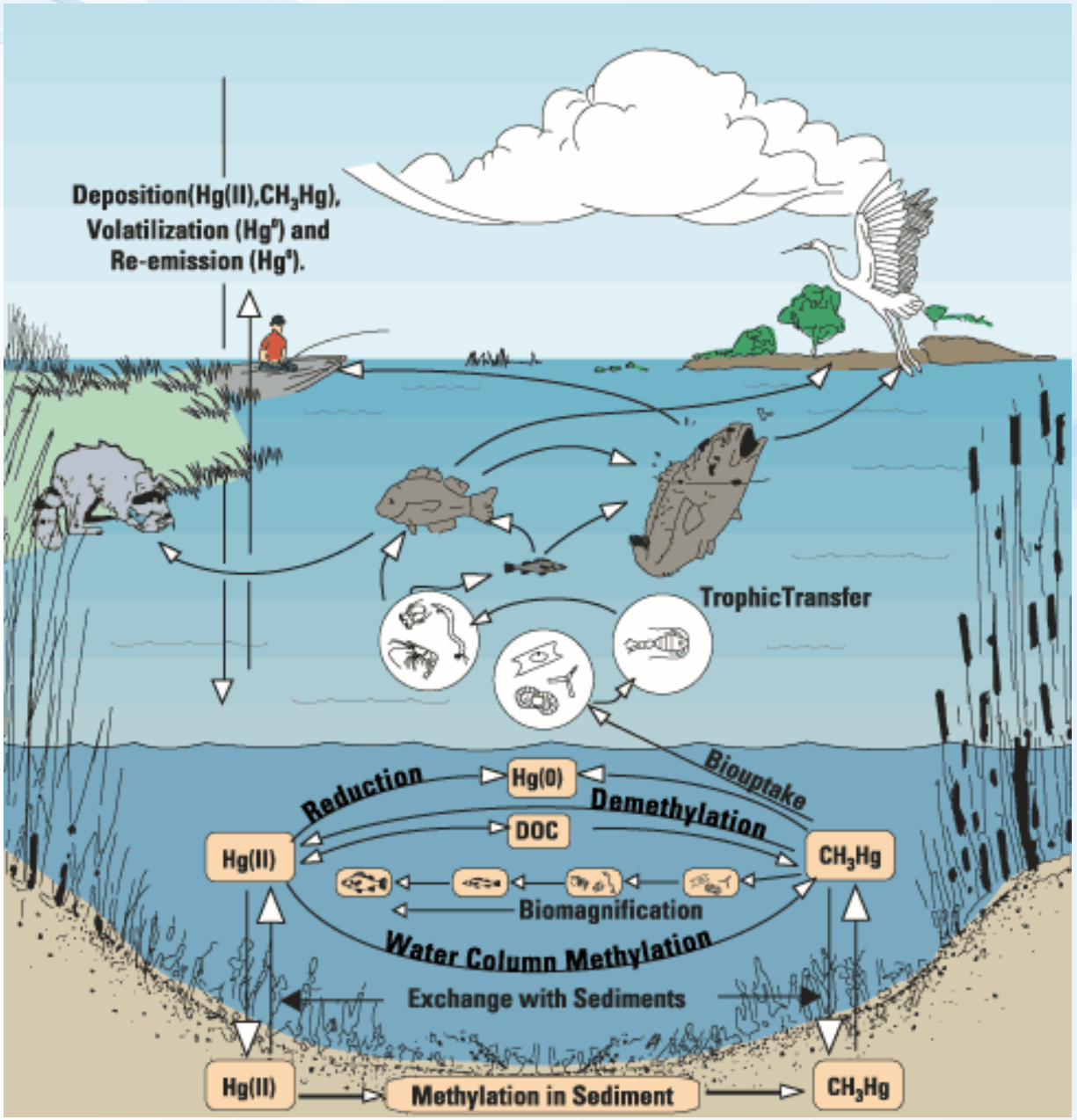
Anaerobní biotransformace – příklad methyl-rtuť

Me-Hg
- Bioakumulace
- Vysoká toxicita

Check web:

Minamata

(disease,
UN convention)



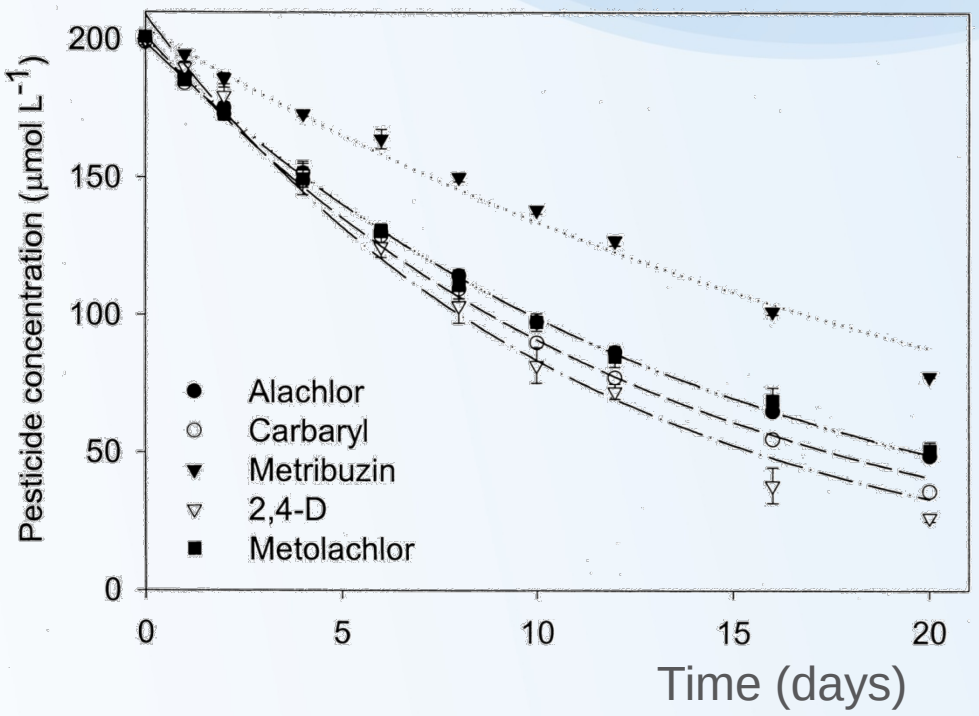
Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

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)

  $\mathbf{t_{1/2} = ln2 / k} = 0.693 / k$



Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí

Poločas života vybraných pesticidů v půdě - příklady

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

Stanovení degradace v praxi (standardy)
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

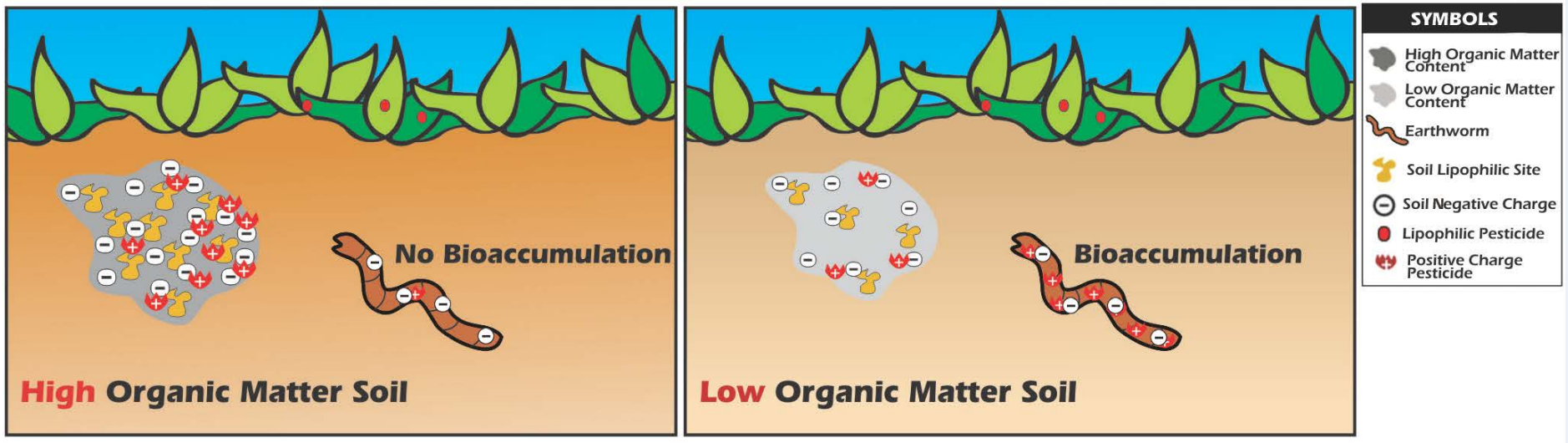
BIODOSTUPNOST

- **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”

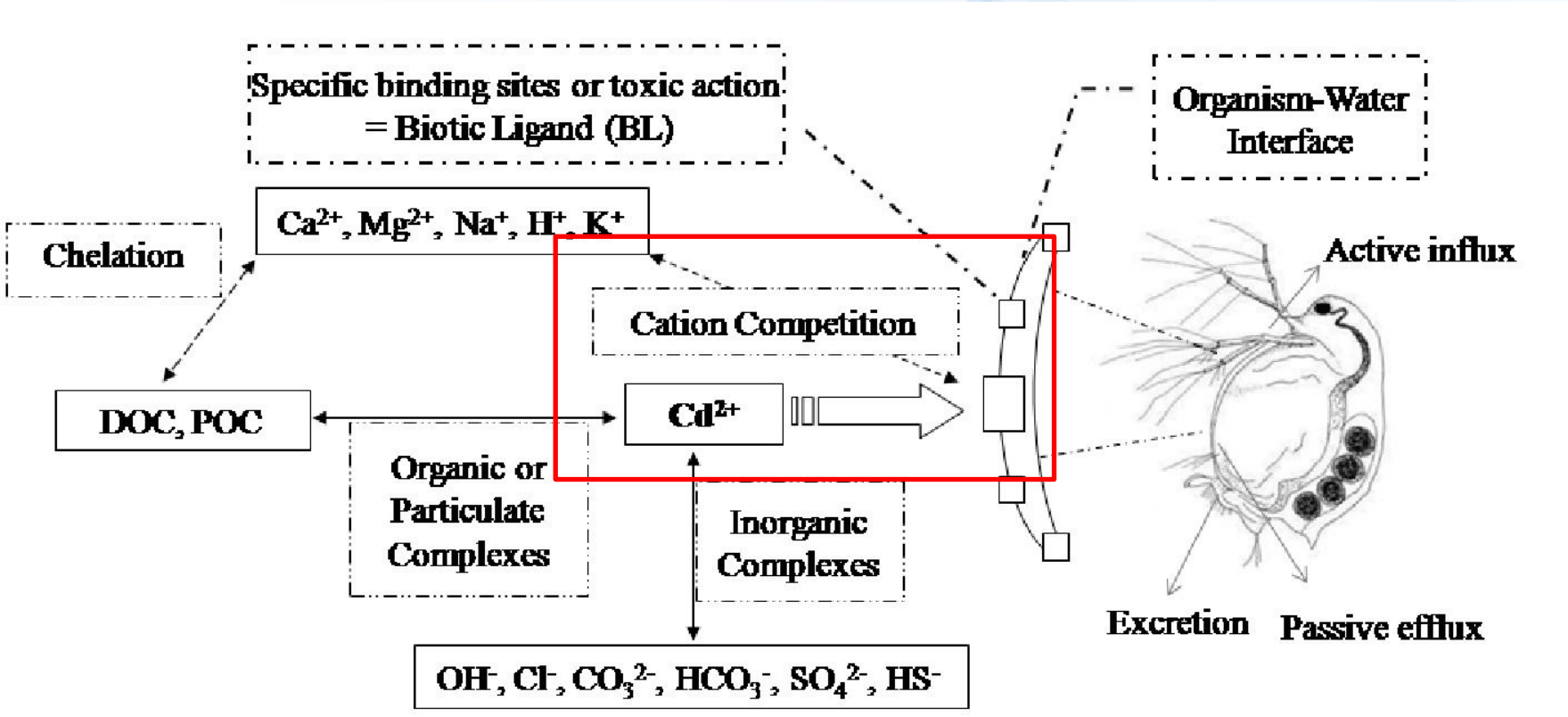


Biodostupnost - příklady

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)

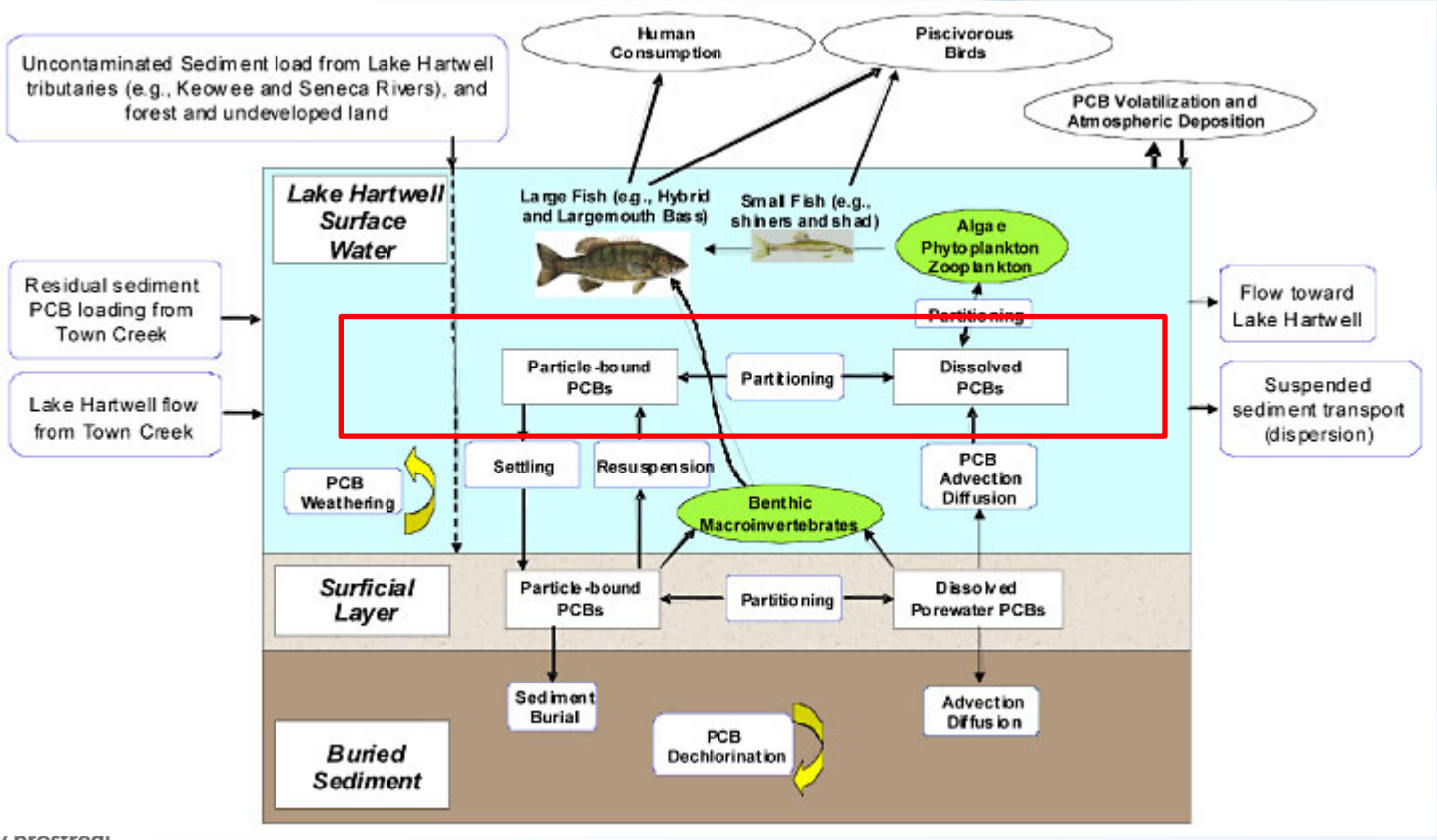


Biodostupnost - příklady

Hydrofobicita – organické látky vs. organický uhlík (huminové 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**



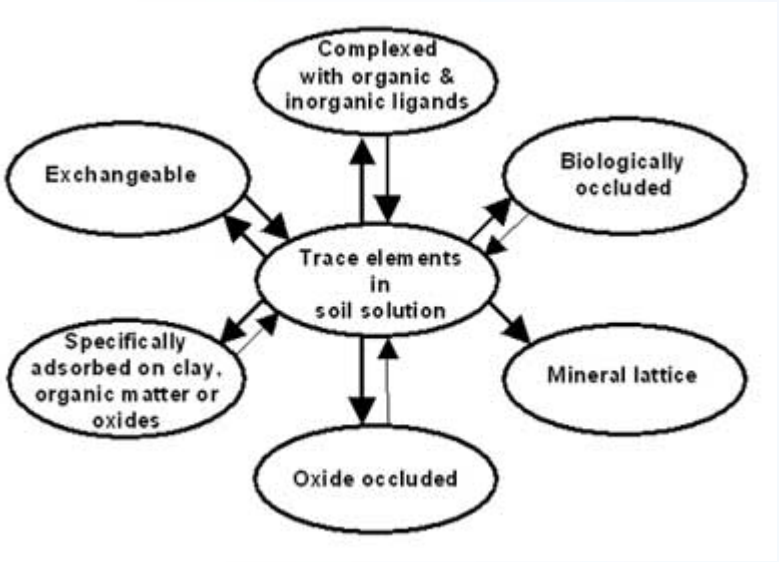
v prostředí

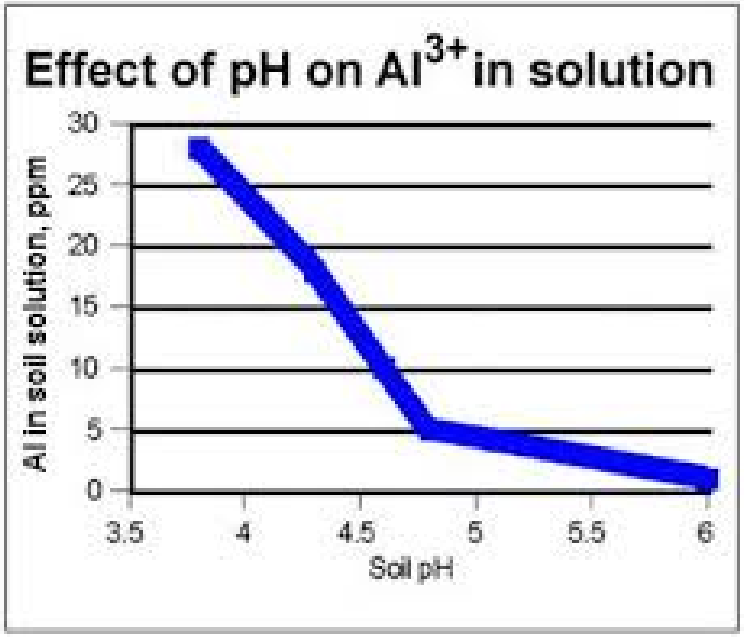
Biodostupnost - příklady

Toxické kovy ve vodách vs. pH / složení vod

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

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

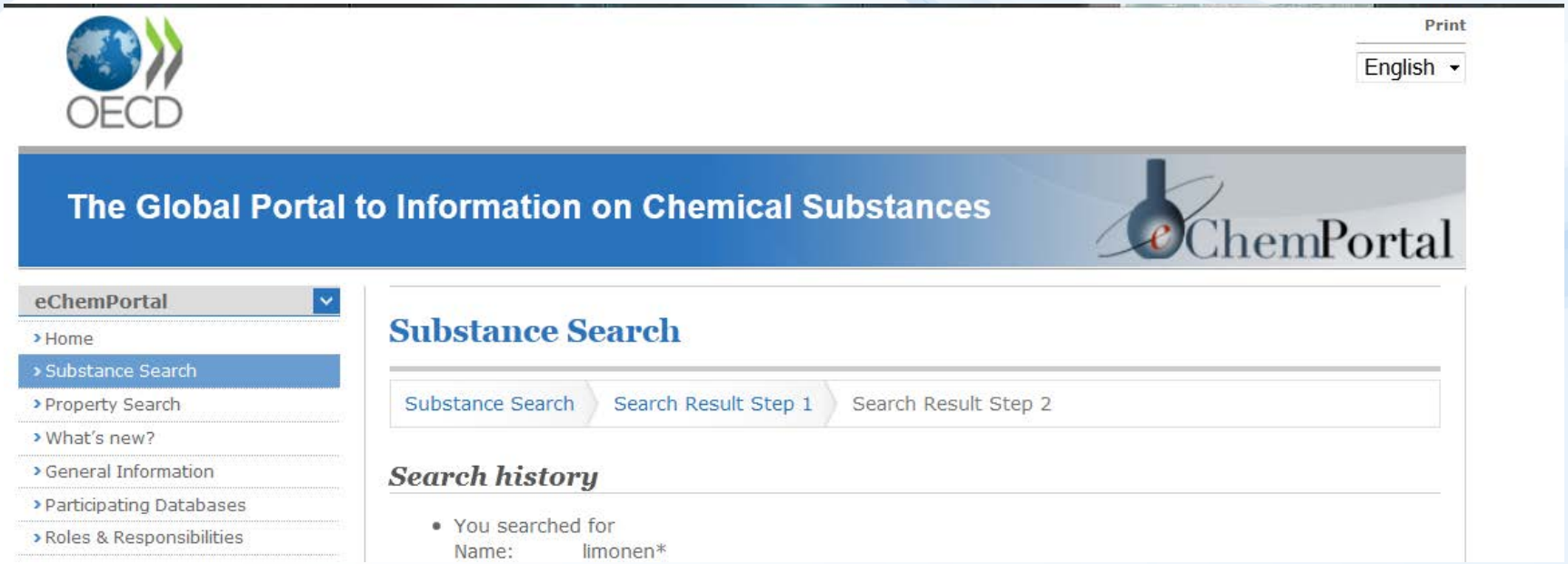




Kde najít informace o environmentálních vlastnostech ? (Kow, t1/2 atd)

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

- **eChemPortal.org**



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

→ *Údaje do odpovědníku* ***DU02b***

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 prodělávat 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?