

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

Vybrané typy environmentálních polutantů

(04/03)

Persistentní organické polutanty (POPs)

Persistentní, bioakumulativní a toxické látky (PBTs)

Persistentní toxické látky PTS

POPs ve složkách prostředí, bioakumulace, účinky

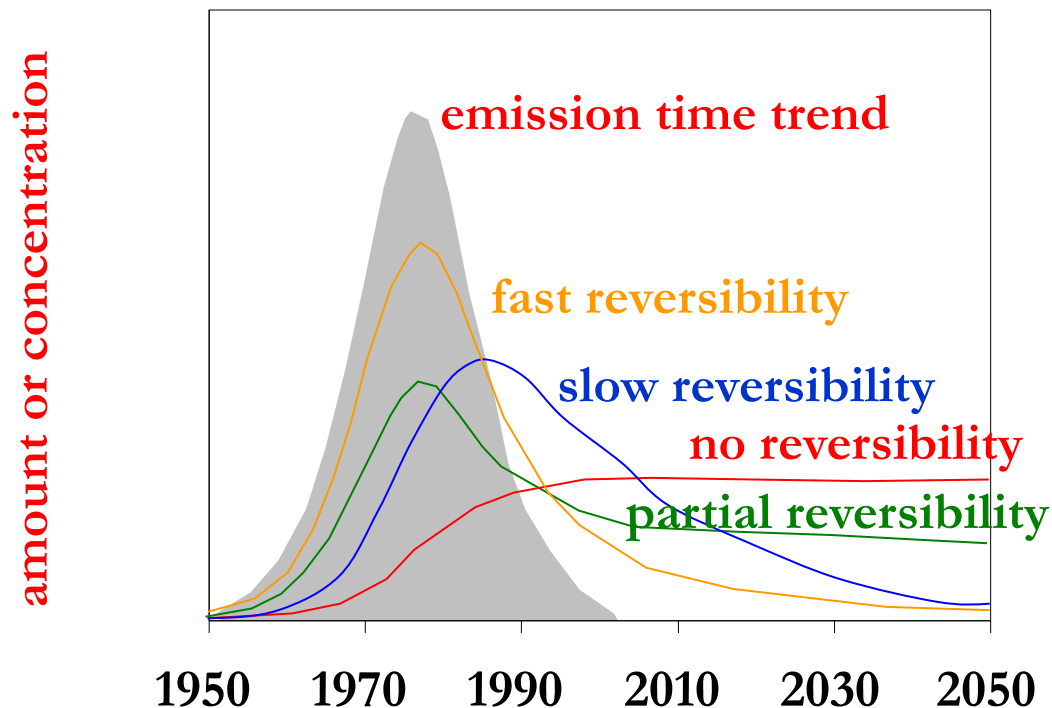
Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

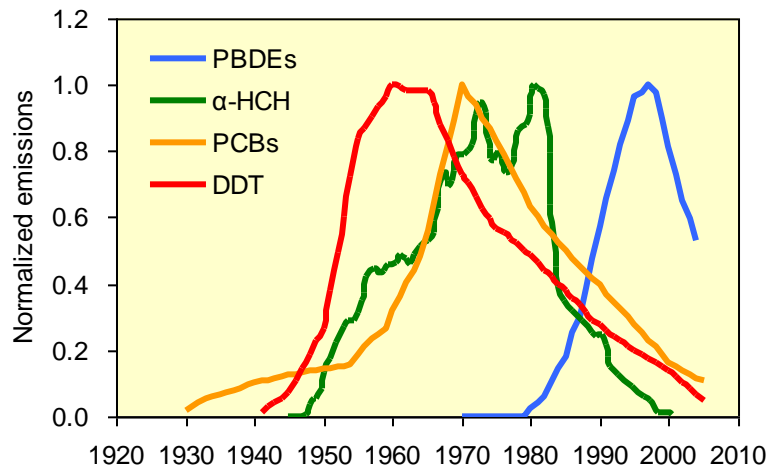
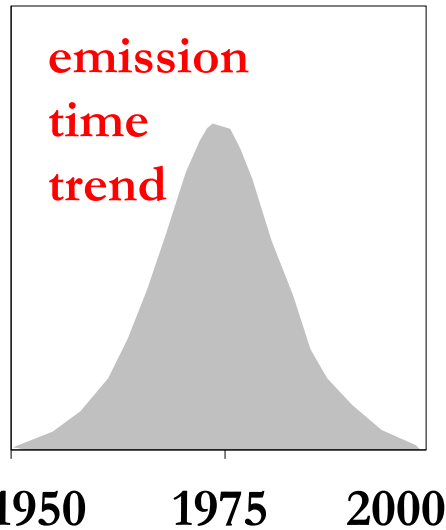
holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

POPs emission trends

In response to such emission profiles, we can distinguish four types of time trends in environmental concentrations



POPs emission trends



- ↪ A typical emission time trend for POPs involves a steady increase followed by a steady decline, generally on the time scale of a few decades.
- ↪ This trend reflects the increasing use of a new commercial substance and the realization of its environmental impact, which eventually leads to decreasing or discontinued use.
- ↪ Because of stockpiling and/or the slow release from products in use or after disposal, the decrease in emissions is often much slower than the decrease in production.

Li et al. 2005

Schenker et al. 2008

Breivik et al. 2007

Hassanin et al. 2005

POPs v atmosféře

Atmosféra hlavním transportním médiem POPs na planetě.

POPs se mohou v atmosféře vyskytovat v různých podobách:

- ↪ Adsorbované na tuhých částicích
- ↪ V plynné fázi
- ↪ Asociované s atmosférickými aerosoly

POPs v atmosféře

V porovnání s celkovým množstvím POPs je specifická část v atmosféře v daném okamžiku relativně malá.

Větší část POPs v plynné fázi se vyskytuje především:

- ↪ Ve vzdálených oblastech (koncentrace atmosférických tuhých částic jsou nízké)
- ↪ V oblastech s vysokými atmosférickými teplotami

POPs v atmosféře

Atmosférický transport těchto látek je řízen jejich:

- ↪ **Fyzikálně-chemickými vlastnostmi** jako jsou tenze par, rozpustnost ve vodě
- ↪ **Chemickou stabilitou** za environmentálních podmínek (zejména resistencí k fotolytické, hydrolytické či oxidativní degradaci)

POPs v atmosféře

I když fotochemická oxidace může přispívat k degradaci POPs, rychlosti degradace nejsou příliš známy.

Doba zdržení POPs v ovzduší je ovlivněna zejména mokrou atmosférickou depozicí, suchou atmosférickou depozicí na tuhých částicích a výměnou plynů na rozhraní ovzduší - zemský povrch.

Rychlost depozice na povrch a emise z povrchu se velmi liší pro plyny a pro částice.

POPs v atmosféře

POPs mohou vstupovat do atmosféry:

↪ **Přímo:**

- rozprašováním
- průmyslovými emisemi
- ze spalovacích procesů

↪ **Nepřímo:**

- vypařováním
- větrnou erozí
- jemnými částicemi

POPs v atmosféře

Pohyb POPs v atmosféře se děje jak ve vertikálním, tak i horizontálním směru.

Vertikální mísení mezi atmosférickými vrstvami je relativně pomalý proces ve srovnání s horizontálním pohybem.

Vstupy do atmosféry mají největší význam pro následnou distribuci v terrestrických a akvatických ekosystémech.

Dálkový transport z místních a regionálních zdrojů je řízen prostorovým rozložením a strukturou atmosférických, globálních toků a je zodpovědný za pohyb POPs ze zdrojů do vzdálených oblastí.

POPs v atmosféře

Významnou roli v distribuci a redistribuci POPs hrají:

- ↪ **Hlavní směry atmosférické cirkulace vzdušných mas**
- ↪ **Koncentrace aerosolů a jejich složení**
- ↪ **Teplotní gradienty**

Pohyb vzdušných mas je velmi rychlý, rychlost větru může dosahovat až 500 km.hod⁻¹.

POPs v atmosféře

Globální atmosférická cirkulace má následující charakter:

- ↪ **kompletní hemisférické mísení:** ~ 1 měsíce (vzdušné masy ze střední Evropy mohou díky tomu během jednoho roku "oběhnou" zeměkouli 8-10-krát),
- ↪ **výměna vzdušných mas mezi hemisférami:** ~ 1 - 2 roky.

Hlavní roli v atmosférických transportních procesech mají oblasti nízkého a vysokého tlaku s jejich cyklonálními a anticyklonálními vzdušnými toky.

POPs v atmosféře

Dominantní globální pohyby vzdušných mas probíhají:

- ↪ **Ve středních zeměpisných šířkách (mezi 30 °N a 60 °N) - ze západu na východ**
- ↪ **V rovníkových regionech:**
 - ze severu na východ (severní hemisféra)
 - z jihu na východ (jižní hemisféra)
 - jako výsledek hlavních větrných proudů z východu na západ

POPs v atmosféře

Troposférické vzdušné masy se mohou pohybovat dále na sever v letním období díky rozšíření jihovýchodních větrů přes rovník na sever.

K tomu přistupují hlavní směry větrů ze severního Pacifiku a severního Atlantiku do Arktidy.

V zimním období dochází k pohybu silných vzdušných mas z euroasijského kontinentu do Arktidy a přes ni potom do Severní Ameriky.

POPs v atmosféře

Doba setrvání POPs v atmosféře závisí na rozdělení mezi plynnou fází a tuhé částice a na době zdržení tuhých částic.

Doba zdržení chemické látky v atmosféře je řízena chemickými transformacemi, které vedou ke vzniku různých reakčních metabolitů a tím ke vzniku xenobiotik druhé a třetí generace.

POPs v atmosféře

Ve volné atmosféře dochází jednak k jejich rozkladu slunečním zářením a jednak k jejich změnám reakcemi s ostatními chemickými látkami přítomnými v atmosféře.

Významným typem reakcí POPs v atmosféře jsou reakce probíhající na povrchu tuhých částic, se kterými jsou často emitovány.

POPs se dostávají na povrch tuhých částic kondenzací a adsorbčním mechanismem.

Jsou primárně generovány v plynné fázi a v průběhu emise dochází k sorpci na vznikající tuhé částice spojené s kondenzací při ochlazování emisí.

POPs v atmosféře

Distribuce POPs v atmosféře mezi plynnou a tuhou fází je určena několika faktory, jako jsou:

- ↪ **Tenze par POPs (jako funkce teploty)**
- ↪ **Množství jemných částic (vhodný povrch pro sorpci)**
- ↪ **Teplota ovzduší**
- ↪ **Koncentrace POPs**
- ↪ **Afinita jednotlivých POPs k organické matici částic**

POPs v atmosféře

Pokud se POPs dostanou do atmosféry, mohou podléhat celé řadě **atmosférických procesů**, jako je jejich:

- ↪ Distribuce
- ↪ Transport
- ↪ Depozice
- ↪ Degradace

Množství a distribuce POPs v atmosféře jsou závislé nejenom na velikosti emise, ale také na jejich stabilitě v atmosféře.

Depozice POPs

Atmosférické děje spojené s vymizením POPs můžeme shrnout následovně:

1. Fyzikální vymizení pomocí procesů suché a mokré atmosférické depozice
2. Atmosférický transport a disperze spojená s pohybem vzdušných mas
3. Turbulencí a konvekci
4. Atmosférická degradace nebo konverze reakcí s jinou částicí nebo sloučeninou anebo fotochemickou reakcí
5. Výměna mezi plynnou a tuhou fází posunem fázové rovnováhy

POPs v atmosféře

Doba setrvání POPs sorbovaných na povrchu tuhých částic v atmosféře a transport do různých oblastí jsou řízeny velikostí částic, meteorologickými podmínkami a atmosférickou fyzikou.

Větší částice emitované z městských zdrojů mají tendenci usazovat se na ulicích a stávají se součástí městských splachů.

Depozice POPs

Z atmosféry jsou POPs odstraňovány **suchým a mokřým spadem.**

POPs přítomné v atmosféře se dostávají do srážek jako výsledek **vnitro- a podoblačného vymývání.**

Tyto předpoklady potvrzují koncentrace POPs naměřené ve srážkových vodách z různých regionů.

Srážky jsou základem v atmosférickém cyklu POPs.

Tyto sloučeniny mají ve srážkách charakteristickou distribuci.

Rozsah koncentrací je přímo závislý na meteorologických podmínkách.

Depozice POPs

Sezónní variace vykazují maximum v zimním období a minimum v letním.

Obsah závisí na rozpustnosti ve vodě.

POPs v plynné fázi se stávají součástí mokré atmosférické depozice prostřednictvím mezifázové výměny plyn-kapalina v procesu **podoblačného vymývání**, zatímco **POPs asociované s tuhými částicemi** jsou efektivněji vymývány procesy **vnitrooblačného vymývání** jako výsledek procesů difuze, impaktu a záchytu.

Depozice POPs

PAHs v plynné fázi mají po depozici tendenci k revolatilizaci, zvláště z vodních povrchů.

Suchá atmosférická depozice je procesem složeným ze třech dílčích a to difuze, impaktu a sedimentace.

Určení koncentračních toků spojených s jednotlivými procesy atmosférické depozice (mokrou a suchou) je velmi nejisté díky řadě fyzikálních a chemických proměnných, které je nutno uvažovat.

Depozice POPs

Vynášecí procesy v plynné fázi a rozdělení mezi plynnou a tuhou fázi jsou obecně uvažovány jako rovnovážné procesy, naproti tomu proces vynášení pomocí tuhých částic není založen na rovnovážných požadavcích.

Je to dáno extrémní složitostí a dynamikou tohoto procesu řízeného mikrofyzikou oblaků, meteorologickými podmínkami a typem a velikostí aerosolu

Mechanismus dálkového transportu a depozice

Různé průmyslové procesy (například spalovací procesy ve velkých městských oblastech) produkují tuhé částice se sorbovanými POPs a emitovanými do atmosféry.

Tyto aerosoly jsou větrem transportovány na **velké vzdálenosti**, což silně závisí na velikosti částiček atmosférického aerosolu.

Aerosolové částice malých rozměrů, které jsou málo účinně z atmosféry odstraňovány procesy suché a mokré atmosférické depozice, mají delší dobu setrvání v atmosféře a pak jsou důvodem přítomnosti POPs ve vzdálených mořských a terestrických sedimentech.

Mechanismus dálkového transportu a depozice

Větší atmosférické aerosoly nemají význam jen pro rychlost gravitačního usazování, ale také jsou účinně z atmosféry odstraňovány srážkami.

Tyto aerosoly jsou deponovány blíže svých zdrojů.

POPs v hydrosféře

Rozpustnost POPs je jedním z faktorů, který ovlivňuje jejich distribuci ve vodním ekosystému.

POPs jsou převážně sloučeniny s **velice nízkou rozpustností ve vodě**, což je dáno jejich **hydrofobní povahou** a tak jsou **hlavně adsorbovány na organických částechkách**.

Rozpustnost je ovlivňována teplotou a přítomností dalších rozpuštěných látek.

Některé detergenty a přírodní složky vodného prostředí (např. huminové kyseliny) mohou zvětšovat rozpustnost POPs (například PAHs), a to až desetkrát.

POPs v hydrosféře

POPs se mohou z vody vypařovat, dispergují se ve vodním sloupci, postupně se stávají součástí sedimentů, koncentrují se ve vodní biotě.

Podobně jako ve vzduchu i ve vodě jsou hlavním transportním mechanismem difuze a konvekce.

Sedimentace je pravděpodobně nejdůležitějším mechanismem odstraňování POPs z jezer a závisí především na velikosti částic.

Ve většině řek jsou usazování a sedimentace vyrovnávány resuspendací částic a čistá sedimentace částic je nulová.

POPs v hydrosféře

Podobně jako u atmosférických procesů, i ve vodním prostředí je důležitým procesem pro osud POPs **sorpce na suspendované tuhé částice.**

Za ustálených podmínek, **fázové rozdělení POPs mezi vodu a suspendované tuhé částice** je dáno Langmuirovou nebo v případě rozdělení hydrofobních sloučenin, Freundlichovou adsorpční isothermou.

POPs ve vodním prostředí podléhají řadě **transformačních dějů.**

Jeich environmentální persistence závisí na **rychlosti fotolýzy a těkavosti.**

POPs v hydrosféře

Nejdůležitější degradační děje POPs ve vodném prostředí jsou fotooxidace, chemická oxidace a biologické transformace bakteriemi a vyššími organismy.

Mikrobiální degradace je například v případě PAHs 8-20x vyšší v sedimentech než v přírodních vodách a rychlost klesá s rostoucí molekulovou hmotností a je nepřímo úměrná koncentraci PAHs.

Ačkoliv rychlost degradace v sedimentech klesá s rostoucí molekulovou hmotností, rostoucí tendence vysokomolekulárních PAHs k adsorpci vyrovnává tento děj.

POPs v hydrosféře

Chemická oxidace PAHs a dalších POPs ve vodách závisí na koncentraci singletového kyslíku a dalších oxidantů jako jsou organické peroxidy, peroxid vodíku a peroxylové (RO•) a hydroxylové (OH•) radikály.

Přítomnost těchto oxidantů je možné vysvětlit fotochemickými procesy v přírodních vodách.

Jejich koncentrace závisí na řadě faktorů, jako je intenzita slunečního záření, teplota, koncentrace huminových sloučenin a vykazuje široké variace.

Vznik oxidantů v přírodních vodách rovněž ovlivňují některé anorganické soli a oxidy, především železa a manganu.

POPs v hydrosféře

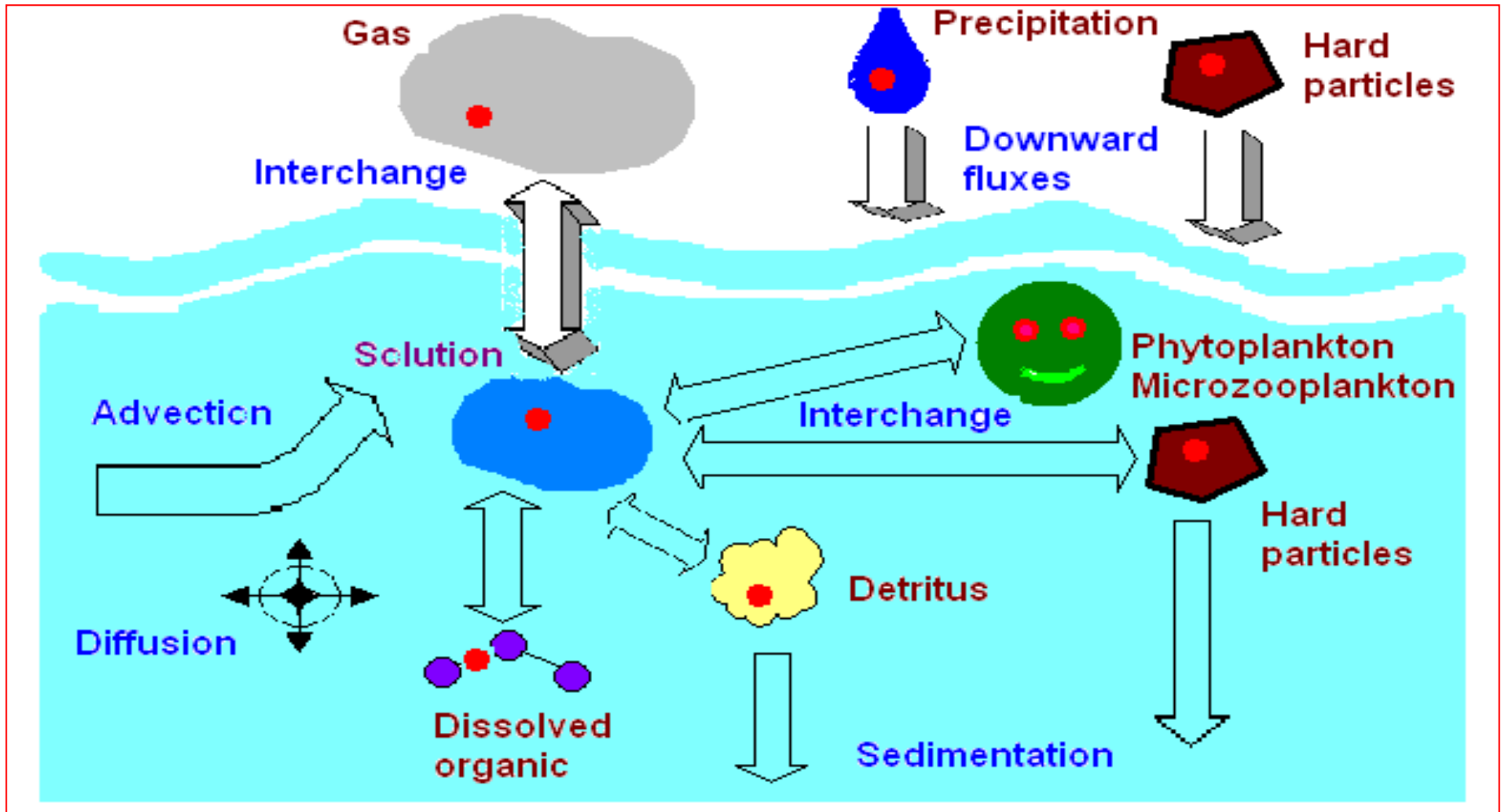
I když existuje řada informací o **redoxních reakcích v přírodních vodách**, je poměrně málo známo o oxidaci organických polutantů jako jsou PAHs a jejich deriváty v přítomnosti anorganických přírodních sloučenin.

Obecně je možné konstatovat, že **fotooxidace PAHs a i dalších POPs ve vodném prostředí probíhá rychleji u sloučenin s vyšší molekulovou hmotností a více kondenzovaným aromatickým systémem.**

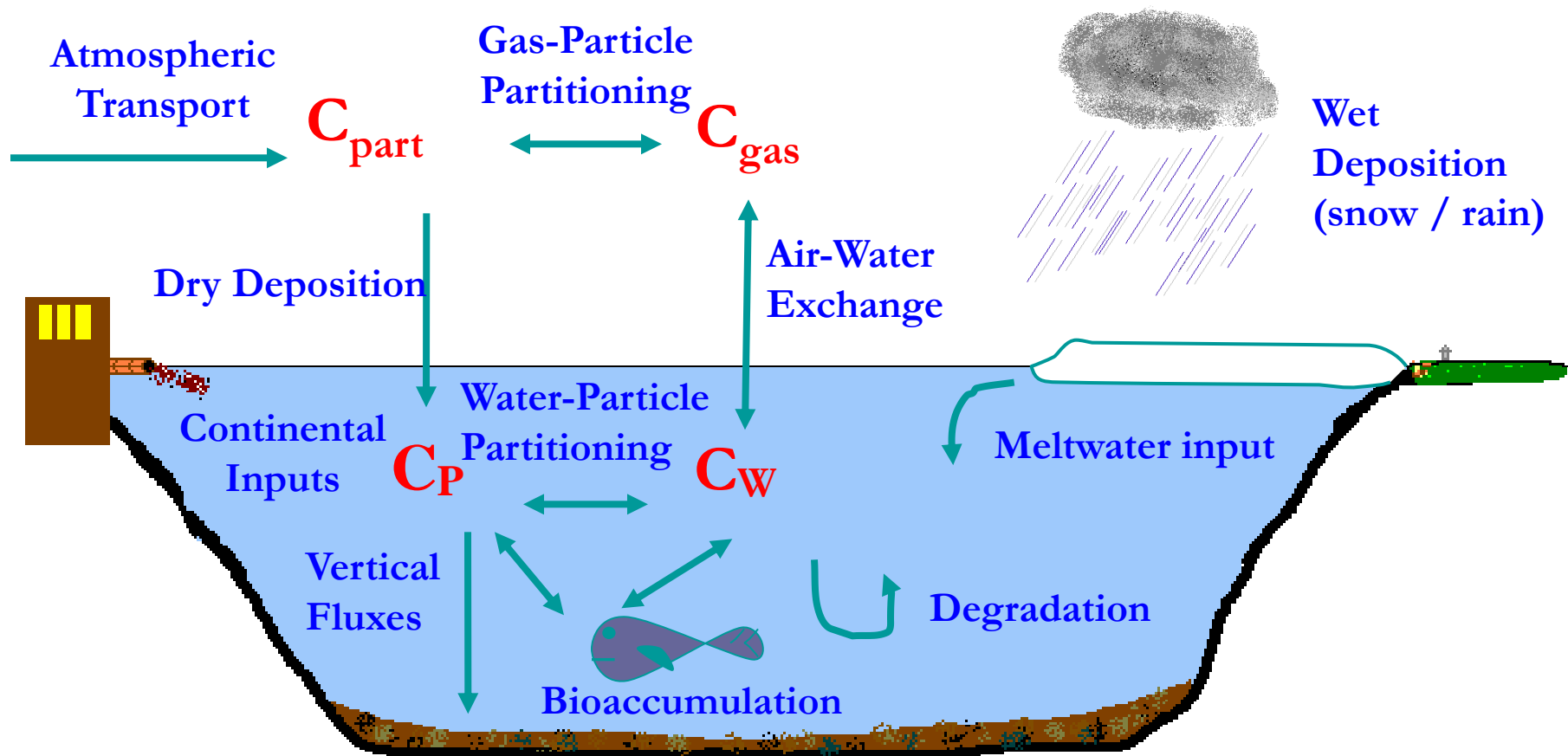
Rychlost fotolýzy závisí na koncentraci molekulárního kyslíku, hlavními reakčními meziprodukty jsou peroxidy a hlavními produkty chinony.

Přítomnost huminových sloučenin způsobuje pokles rychlosti fotodegradace POPs.

POPs v hydrosféře



Environmentální osud POPs v jezerech



Environmentální osud POPs v jezerech



- Oligotrofní
- Nízké teploty
- Ledový pokryv
- Atmosférické vstupy

POPs v hydrosféře

Důležitým faktorem pokud jde o přítomnost polutantů ve vodách je spolupůsobení dalších environmentálních dějů jako je třeba **acidifikace či eroze.**

Persistentní chemikálie deponované v půdách či sedimentech mohou být uvedenými procesy **postupně a někdy i po delším časovém období uvolňovány do prostředí,** nejčastěji vymývány do vod a dostávat se tak znovu do koloběhu v prostředí.

Zákaz či omezení výroby tedy ještě neznamená **konec přítomnosti** těchto chemických látek v prostředí.

Dochází tak k **druhotné expozici** stopovými organickými sloučeninami typu PAHs, PCBs, pesticidů či PCDDs/Fs.

POPs v hydrosféře

Je možné předpokládat, že acidifikace je spojena se změnami obsahu organického uhlíku ve vodách, což významně může ovlivnit biologický příjem stopových organických polutantů.

Tak pokles koncentrace rozpuštěného organického uhlíku vede ke zvýšené biologické expozici organickými sloučeninami s vysokou hodnotou, nízkou rozpustností a nízkou těkavostí.

POPs v hydrosféře

Většina POPs ve vodném prostředí je asociována s tuhými částicemi, u PAHs se uvádí, že pouze asi 33% je přítomno v rozpuštěné formě.

POPs rozpuštěné ve vodě mohou snadněji podléhat fotooxidační degradaci.

Rychlost degradace se zvyšuje s koncentracemi POPs, se zvýšenou teplotou, vyšším obsahem kyslíku a vyšší úrovní sluneční radiace.

Degradace POPs fyzikálně-chemickými cestami v sedimentech je naproti tomu pomalejší vzhledem k nepřítomnosti slunečního záření a kyslíku.

POPs v hydrosféře

To může vést k jejich **postupné kumulaci** a jejich osud je dán hlavně rychlostí mikrobiální degradace.

Degradace POPs ve vodním prostředí je obecně pomalejší než v atmosféře.

Afinita POPs k tuhým částicím do jisté míry souvisí s jejich "biokoncentrací", která klesá s rostoucí tendencí k adsorpci.

Ve většině tekoucích vod je sedimentace vyrovnávána resuspendací částic, POPs jsou přítomny ve větší míře a jejich biologická dostupnost je vyšší.

POPs v hydrosféře

Ve stojatých vodách adsorpce, resp. sedimentace převládají, přičemž se biologická dostupnost POPs přes vodní sloupec minimalizuje, ačkoliv jejich koncentrace v sedimentech je relativně vysoká.

Adsorpce POPs na částicích organické hmoty je důležitá při stanovení jejich biokoncentrace.

Ta klesá s rostoucí tendencí k adsorpci.

Pokud jsou POPs přítomny v roztoku (v případě řek), jejich **biologická dostupnost je vyšší.**

POPs v hydrosféře

V jezerech a zálivech adsorpce a sedimentace převládají a ačkoliv jsou POPs v sedimentech běžně přítomny, je jejich biologická dostupnost přes vodní sloupce nízká.

To však nesnižuje hodnotu rizika.

Rozdělovací koeficient oktanol/voda, K_{ow} , svědčí o výrazně lipofilním charakteru a vysoké schopnosti bioakumulace, podobně jako je tomu u chlorovaných aromatických uhlovodíků.

Důležitým faktorem pro adsorpci POPs je obsah organického materiálu v sedimentech.

POPs v hydrosféře

Vysokomolekulární POPs vykazují **silnou tendenci k sorpci na organický podíl.**

Sorpce POPs v půdách a sedimentech roste se vzrůstem obsahu organického podílu a také přímo závisí na velikosti částic.

POPs jsou většinou transportovány vázané na pevné částice.

Míra adsorpce závisí nejen na fyzikálně - chemických vlastnostech polutantů a na celkovém obsahu organického uhlíku, ale i na chemických vlastnostech organického materiálu v různých velikostních frakcích sedimentu.

POPs v hydrosféře

Rozdělování POPs mezi vodu a sediment je vztaženo k obsahu organického materiálu v obou fázích.

Rozpuštěný organický materiál (DOM) vytváří komplexy s některými POPs a tak je činí nedostupnými pro příjem vodními organismy.

Stupeň hydrofobity polutantu ovlivňuje poměr sloučeniny vázané na DOM.

Obsah organického uhlíku, který vzrůstá v létě díky větší produkci biomasy ovlivňuje sorpční vlastnosti sedimentu.

POPs v hydrosféře

Enviromentální osud lipofilních sloučenin můžeme vyjádřit pomocí **rozdělovacího koeficientu voda - sediment K_p** .

Je definován jako poměr koncentrace POPs v pevné fázi ke koncentraci POPs ve vodné fázi.

Rozdělování POPs do sedimentů tedy **koreluje s rozpustností** dané sloučeniny ve vodě a jejím K_{ow} .

Pro vyšší molekulovou hmotnost a hydrofobitu je i vyšší K_p (lineární rozdělovací koeficient mezi částicemi a vodou) a K_{oc} (rozdělovací koeficient na bázi organického uhlíku).

POPs v hydrosféře

Rozdělovací koeficient je ovlivňován hydrofóbcitou mikropolutantu více než strukturními vlastnostmi vlastního organického materiálu.

K_{oc} indikuje potenciál sloučeniny vázat se na organický podíl v sedimentech.

Vysokomolekulární POPs vykazují silnou tendenci k sorpci na organickou složku.

POPs jsou přítomné v sedimentech především vázané na organický materiál částic.

Čím menší je velikost zrn těch částic, tím větší je jejich povrch pro takové interakce, s odpovídajícím vzrůstem schopnosti adsorpce sedimentu.

POPs v hydrosféře

To souvisí s dalším faktorem ovlivňujícím sorpci POPs, a to **skladbou a zrnitostí sedimentu.**

U PAHs nejvyšší obsah PAHs i organického materiálu se vyskytuje ve frakci 1 - 2 mm, směrem k menším velikostem částic jejich obsah klesá a opět se zvyšuje pro nejmenší frakce, o průměru menším jak 0,63 mm.

POPs v hydrosféře

Rozdělování POPs mezi fází kapalnou a pevnou (vodou a sedimenty) také koreluje s obsahem jílu v sedimentu, kde největší míra rozdělování do sedimentu byla pozorována právě pro jílovou frakci.

Při transportu POPs ve vodním ekosystému má významnou roli jemnozrný unášený materiál.

Tok POPs s vodou tedy závisí především na hydrodynamické remobilizaci částic kontaminovaných POPs rostoucím tokem vody.

POPs v hydrosféře

POPs ze sedimentů mohou být přijímány organismy žijícími na dně a tak **vstupovat do potravních řetězců.**

V oblastech se zvýšenou koncentrací POPs v sedimentech byla nalezena jejich zvýšená koncentrace i v řadě druhů bioty.

Filtrátoři do jisté míry integrují různé koncentrace z vody, kterou filtrují, pročež mohou sloužit jako vhodné monitorovací organismy.

Rozdělovací koeficient oktanol - voda (K_{ow}) svědčí o výrazně lipofilním charakteru POPs a jejich vysoké schopnosti bioakumulace.

POPs v hydrosféře

Biokoncentrace POPs klesá s rostoucí tendencí sloučeniny k adsorpci.

Pokud jsou POPs přítomny v roztoku, jejich biologická dostupnost je vyšší.

V jezerech a zálivech adsorpce a sedimentace převládají a ačkoli jsou POPs v sedimentech běžně přítomny, je jejich biologická dostupnost přes vodní sloupec nízká.

To však nesnižuje hodnotu rizika.

POPs v hydrosféře

Osud POPs v sedimentech je tedy ovlivňován jednak bioakumulací, jednak jejich persistencí, ale hlavně mikrobiální degradací.

Jistou roli může rovněž hrát tak jako v atmosféře nebo povrchových vodách **fotodegradace**, zvláště v mělkých pobřežních vodách.

Primárním degradačním procesem je však mikrobiální **degradace**, která závisí jednak na složení mikrobiálních společenstev, dále na chemické struktuře příslušného POP, dostupnosti kyslíku, živin, teplotě, pH, salinitě.

POPs v hydrosféře

Degradace v kyslíkatých podmínkách probíhá podstatně rychleji za vzniku kyslíkatých meziproduktů.

Vznik počátečních oxidačních produktů je většinou z kinetického hlediska rozhodujícím krokem celé degradace.

V relativně neznečištěných sedimentech je významně vyšší obsah kyslíku a také příznivější životní podmínky, proto zde biodegradace probíhá poměrně rychle.

Takovéto sedimenty jsou většinou **provzdušňovány** řadou vodních organismů, mají **hlubší aerobní vrstvu** a to přispívá k degradaci případného znečištění.

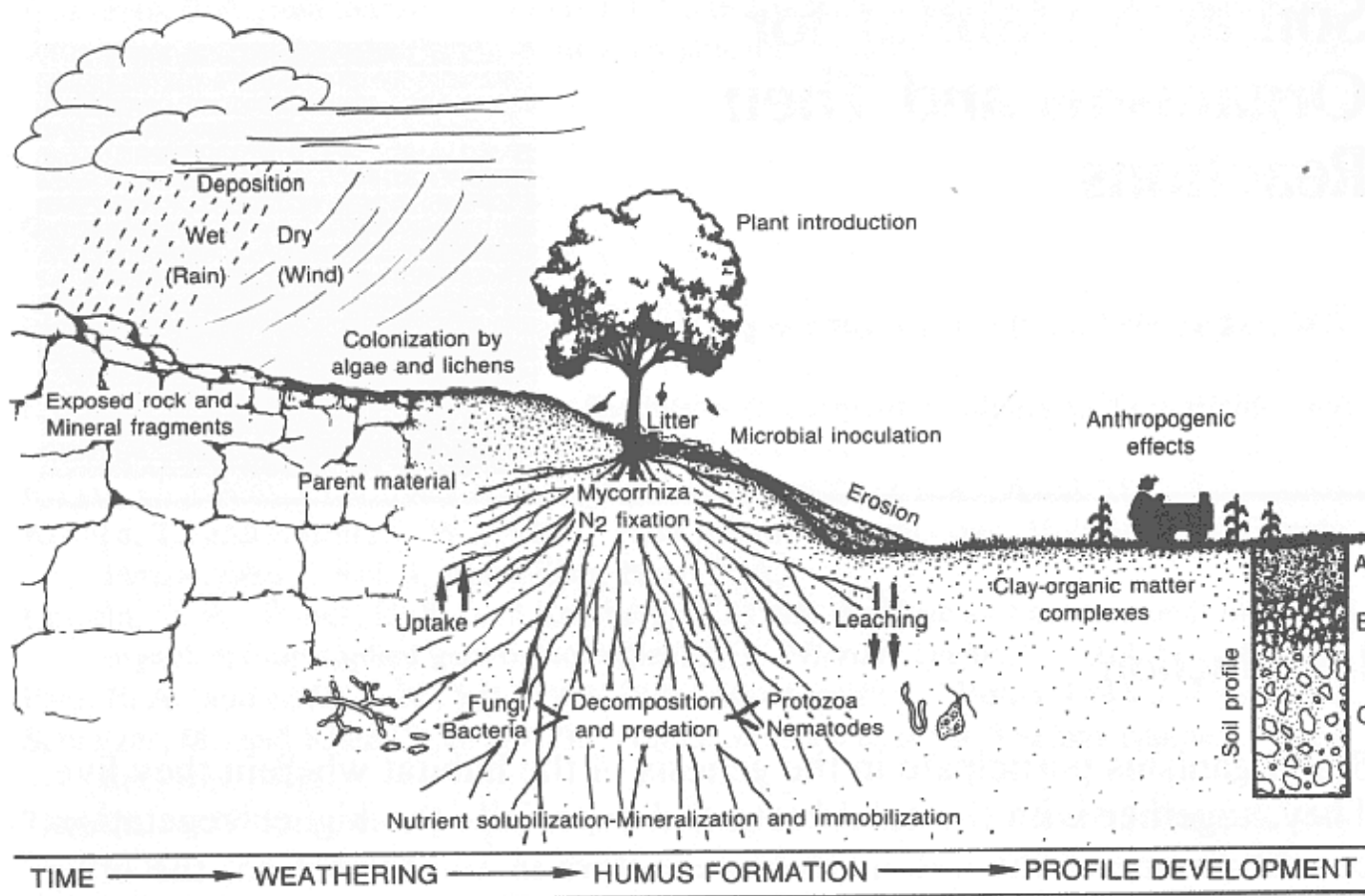
POPs v pedosféře

Podobně jako v případě sedimentů je možné za rozhodující mechanismy odstraňování POPs z půdního prostředí považovat ztráty vymýváním z vrchních půdních horizontů, příjem vegetací, těkání a abiotické degradace (fotodegradace, hydrolýza..), sorpce na půdní částice a jejich unášení do atmosféry a biodegradace.

Biodegradace podobně jako u sedimentů hraje nejdůležitější úlohu a pokud jde o hodnocení aplikace čistírenských kalů, setkáváme se zde s paradoxním jevem, kdy samotná aplikace na jedné straně zvyšuje obsah těchto látek v půdách, na druhé straně vytváří **stimulací činnosti** mikroorganismů vhodnější podmínky pro jejich degradaci.

Vývoj půdy

Figure 2.1. Interrelationships of organisms, organic matter, and parent materials in soil development.



POPs v pedosféře

Obecně je možné konstatovat, že z uvedených mechanismů odstraňování POPs z půdního prostředí jsou pro nízkomolekulární polutanty **významnější procesy biodegradace a těkání** a pro persistentnější, výšemolekulární je to především **biodegradace**.

V současné době existuje **poměrně málo polních měření** a aplikace laboratorních, mikrokosmových dat v terénních podmínkách se ukazuje jako ne vždy vyhovující složitosti přírodních poměrů.

POPs v pedosféře

Značná část POPs se z atmosféry dostává do půdy nebo na **povrch vegetace.**

Z povrchu půdy jsou **vymývány do hlubších vrstev,** odkud mohou být vstřebávány rostlinami.

Rostliny mají schopnost **přijímat některé POPs z prostředí.**

Zdrojem je zpravidla **atmosférická depozice,** způsobující rovněž částečnou kontaminaci půdy, případně **aplikace odpadních kalů v zemědělství.**

POPs v pedosféře

Atmosférická depozice je pravděpodobně významnějším zdrojem v případě PAHs, PCDDs/Fs i dalších POPs pro rostliny než příjem z půdy.

Na zvýšení kontaminace nadzemní části se prokazatelně podílí i **výpar těchto látek z půdy a jejich resorpce listy.**

POPs ve vegetaci

Současné koncentrace POPs nevyvolávají akutní fytoxicitu, ale chronické účinky mohou být způsobeny nízkými koncentracemi chlorovaných látek.

Příklad:

Sub-letální účinky HCH - takové účinky mohou ovlivňovat fotosyntézu, metabolismus dusíku a hormonální rovnováhu.

Vegetace váže velké množství atmosférických POPs.

Na SV USA, 5-40% celkového emitovaného množství PAHs je vázáno vegetací.

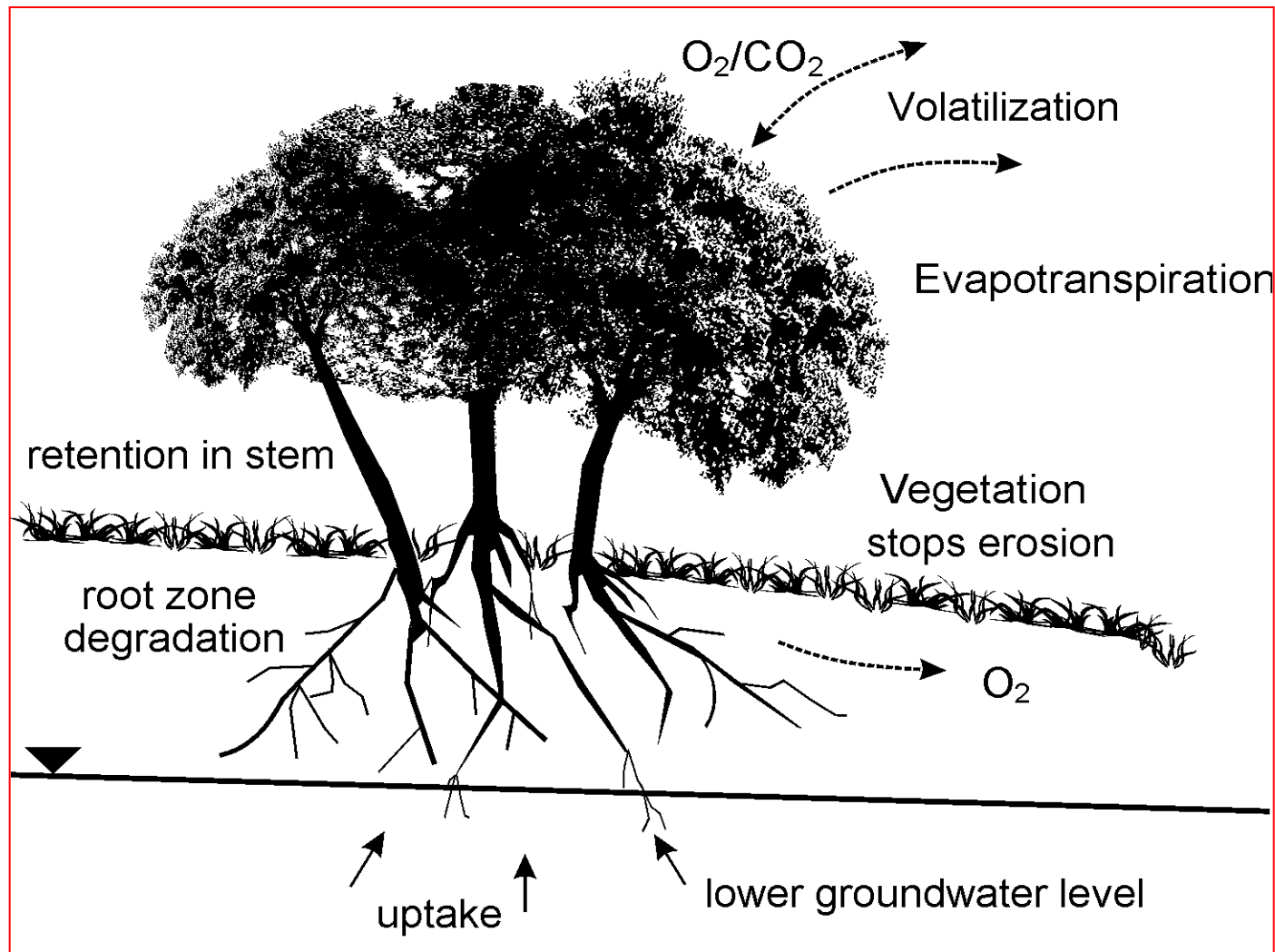
POPs ve vegetaci

Rostliny jsou receptory vzdušných POPs a současně jsou prvními stupni potravních řetězců a bioakumulace POPs v potravních řetězcích je většinou určena příjmem xenobiotik rostlinnými listy.

Příjem se uskutečňuje těmito procesy:

- ↪ z půdního roztoku kořenem,
- ↪ absorpcí na povrch kořene,
- ↪ foliární příjem látek odpařených z půdního povrchu,
- ↪ absorpcí na listovou plochu,
- ↪ některé POPs (PAHs) mohou být syntetizovány přímo rostlinami (základ tzv. endogenní koncentrace).

POPs ve vegetaci



POPs ve vegetaci

Příjem kořenem je určen především **vodním režimem** rostliny.

Podstatný je rovněž **podíl lipidických složek v kořenu a na jeho povrchu umožňující snadnější sorpci do vnitřních pletiv.**

Některé rostliny (Daucaceae) obsahují v kořenovém pletivu speciální "oil channels", které usnadňují příjem lipofilních sloučenin.

Rostlinné povrchy v nearidních oblastech představují důležitou část veškerých terestrických povrchů a způsobují důležitý dočasný úbytek vzdušných polutantů.

POPs ve vegetaci

Uvedená skutečnost je významná, je-li depoziční rychlost částic na vegetaci obecně vyšší než na mnoha dalších přirozených površích, např. vodě.

Listy přijímají **plynné a těkavé látky prostřednictvím stomat.**

Netěkavé látky jsou nejprve sorbovány v kutikule a poté jsou transportovány do pletiva.

Sorpci kutikulou lze odvodit na základě K_{OW} sloučeniny.

POPs ve vegetaci

Rychlost příjmu polyaromatických sloučenin a jejich halogenderivátů rostlinou závisí především na těchto faktorech:

↪ **Druhu, koncentraci a vlastnostech substrátu (rozpustnost, K_{OW} , Henryho konst. atd.)**

Sloučeniny s průměrnou rozpustností a lipofilitou (K_{OW} 1-2) jsou snadno přijímány a pravděpodobně transportovány do nadzemních částí.

Sloučeniny s poločasem rozpadu < 5 dnů se ze systému odpaří dříve, než je rostlina přijme.

Netečné (nerozkládající se) sloučeniny mohou působit dlouhou dobu.

Těkavé sloučeniny (Henryho konstanta > 10^{-4}) se snadno odpaří z půdy a podílejí se na foliárním příjmu z plynné fáze;

POPs ve vegetaci

- ↪ **Molekulové hmotnosti** - POPs s nízkou molekulovou hmotností jsou sorbovány rostlinami snadněji než vysokomolekulární sloučeniny
- ↪ **Půdních faktorech** (typ a struktura půdy, teplota, vlhkost, pH, obsah živin, obsah organické složky, stav půdní mikroflory)

Obsah organického uhlíku v půdě je jedním z limitujících faktorů půdního příjmu, neboť lipofilní organická hmota působí jako adsorbent a imobilizuje hydrofóbní POPs

- ↪ **Druhu rostliny a jeho ontogenetickém stupni vývoje.**

POPs ve vegetaci

Vysoké kumulační schopnosti vykazují především rostliny resp. části rostlin s vysokým obsahem lipidické složky - jehličnany, mechy, lišejníky (např. *Hypnum cupressiforme* - rokyt cypřišovitý, *Racomitrium lanuginosum* - zubkočepka a *Cladonia rangiferina* - dutohlavka sobí), a trávy, u kterých se při akumulaci uplatňuje víceleté přežívání lodyžek a stélek.

Efekt záchytu aerosolových částic je 2x větší na jehličnanech než na opadavých listnatých dřevinách.

POPs ve vegetaci

Několikanásobně vyšší obsah POPs na povrchu některých jehličnanů může úzce souviset s **přítomností vyššího obsahu epikutikulárního vosku na jehlicích**, ve srovnání s obsahem s ostatní listnatou vegetací.

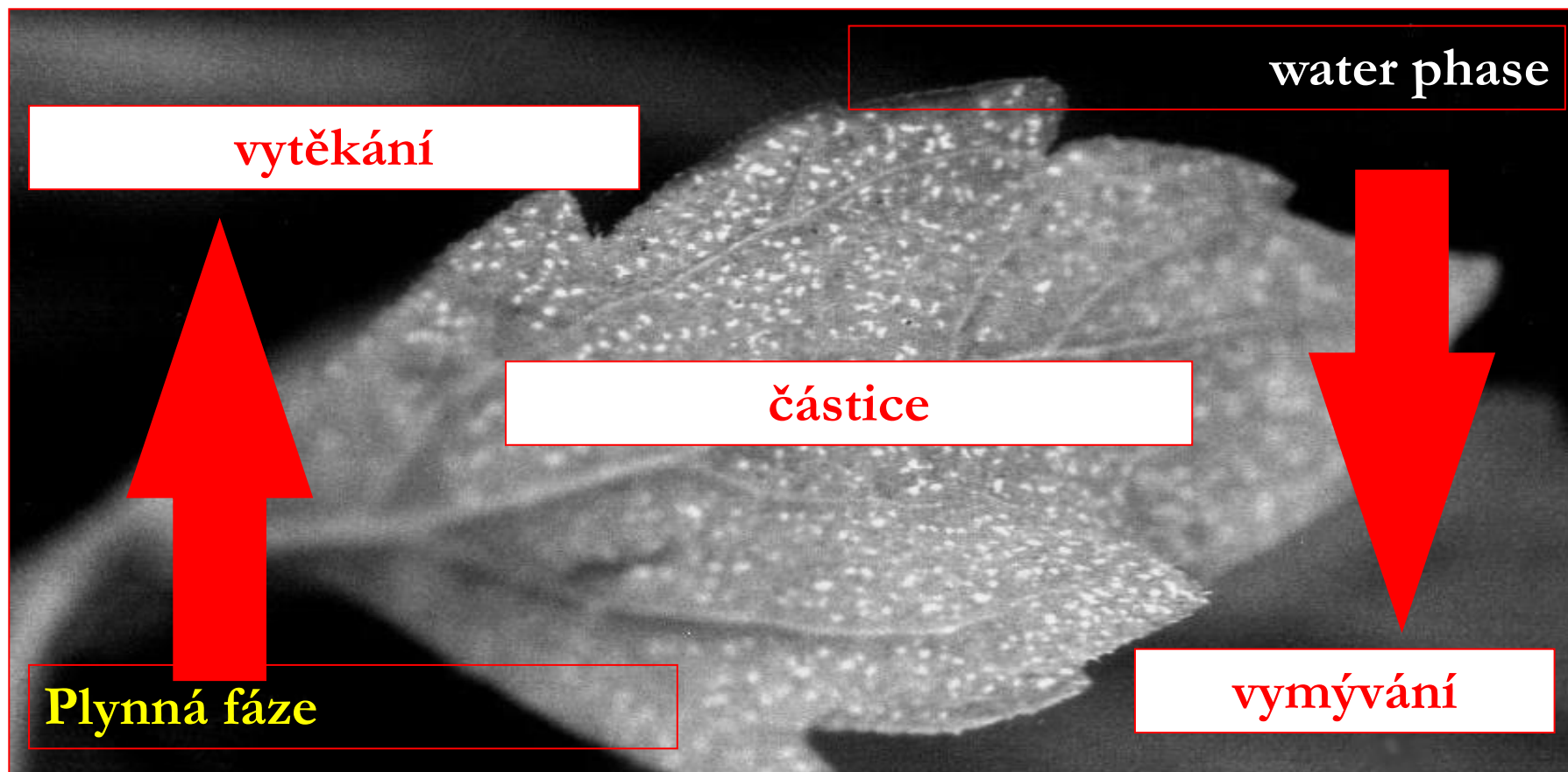
V nadzemní části bývá obsah POPs díky atmosférické depozici zpravidla vyšší než v kořenu.

Epikutikulární vosk na jehlicích působí jako kontinuální zachycovací vrstva pro PAHs a další lipofilní POPs sorbované na aerosolových částicích.

V buňkách se mohou PAHs vázat na jaderné a cytoplasmatické bílkoviny a ovlivňovat tak biochemické procesy v rostlinném organismu.

Rozdělení POPs na rozhraní atmosféra-rostlina

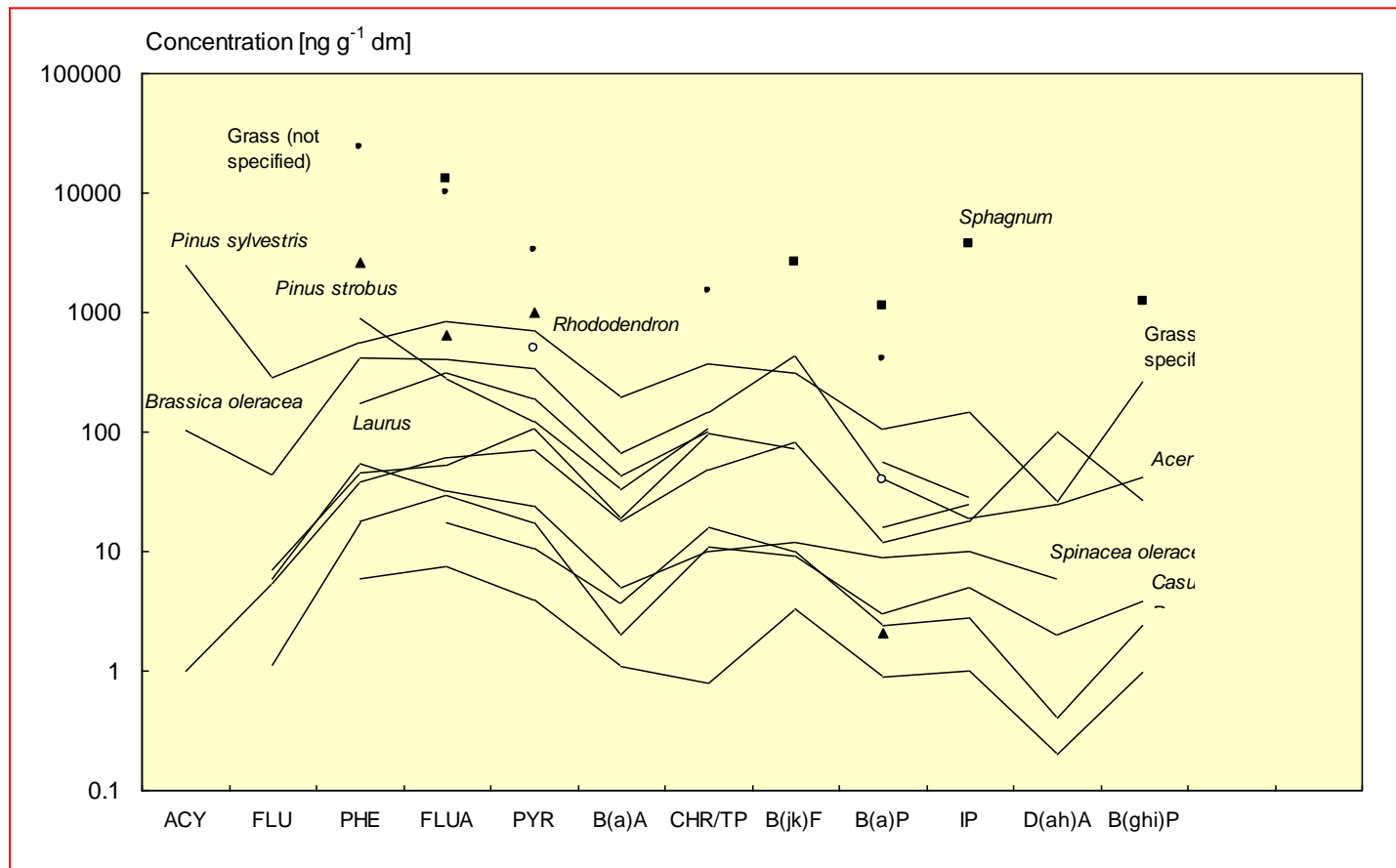
Atmosféra: teplota, srážky, záření, další vzdušné polutanty, rychlost depozice



Rostlina: poměr povrch/objem, struktura vosku, obsah lipidů, rychlost růstu, rostlinná morfologie

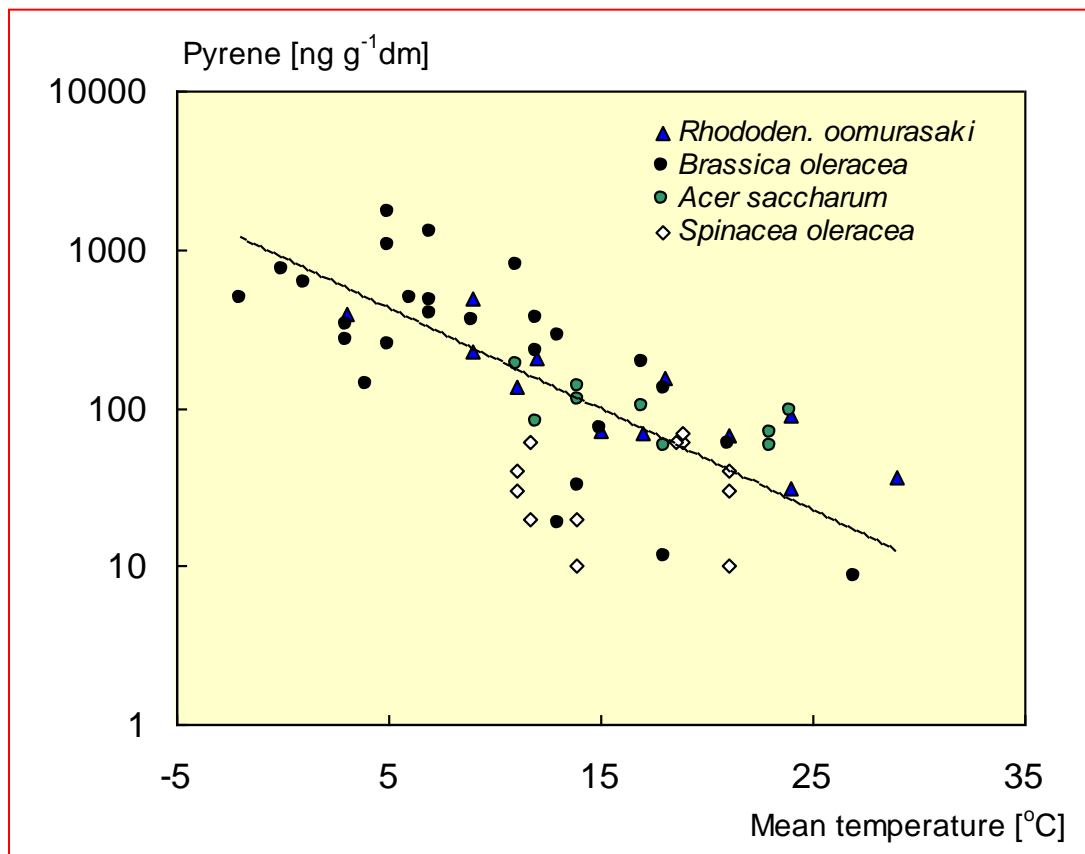
Rozdíly v potenciálu akumulovat POPs

Vysoké koncentrace POPs se mohou kumulovat u druhů s vysokým poměrem povrch/objem a u druhu s vysokým obsahem lipidů v rostlinných listech (Obrázek dokumentuje PAHs) (Franzaring & van der Eerden, 2000)



Teplotně řízená sorpce POPs na listech rostlin

Vysoké koncentrace POPs se budou akumulovány vegetací v chladnějších regionech (arktický a horský ekosystém). Obrázek ukazuje vztah mezi akumulací pyrenu v rostlinných listech a okolní teplotou (Franzaring & van der Eerden 2000)



Výstup

Globální rozdělení, studená kondenzace nebo „grasshopper“ účinek POPs může být dobře demonstrován použitím biomonitoringu s využitím rostlin rostoucích v různých zemích a eko-reionech.

Tyto metody jsou standardizovány, např. jehličí (German Environmental specimen banking) nebo mechy používané pro monitoring těžkých kovů nebo organických chlorovaných látek ve Skandinávii.

POPs v biosféře

Do organismu savců vstupují POPs inhalací, pokožkou nebo zažívacím traktem.

V přírodě existuje celá řada živočichů se schopností kumulace POPs podobně jako tomu je u vegetace.

Bioakumulace POPs terestrickými i vodními organismy závisí na řadě abiotických i biotických faktorů jako jsou:

- ↪ Fyzikálně-chemické a environmentálně-chemické vlastnosti polutantů
- ↪ Teplota
- ↪ Základní charakteristiky složek prostředí (například obsah nerozpuštěných látek ve vodách)

POPs v biosféře

Pokud jde o biologické faktory, rozhodující vliv mají:

- ↪ **Chování a stav organismu**
- ↪ **Příjem**
- ↪ **Exkrece a akumulace ve vztahu k obsahu tuků, tělesné váze nebo parametrům vztaženým k věku organismu**

POPs v biosféře

Bioakumulace POPs v organismech je výsledkem interakce mezi příjmem, distribucí, metabolismem a eliminací.

Příjem těchto polutantů u **terestrických organismů** pochází především z potravy, u **vodních organismů** je hlavní cestou přímý příjem z vody, menší část pochází z potravy.

Význam příjmu potravou u vodních organismů roste u vysoce lipofilních POPs s $\log K_{OW} > 6$.

Pro svou schopnost bioakumulace jsou využívány například mušle, ústřice, dešť'ovky, různé druhy červů. I když nejsou POPs rutinně monitorovány, existuje řada dlouhodobých monitorovacích programů, které využívají tyto organismy pro studium znečištění hydrosféry.

Naproti tomu například ryby jsou schopny některé POPs (PAHs) poměrně rychle metabolizovat a tak v jejich organismech nebyly PAHs nalezeny ve významnějších koncentracích. Syrové ryby z neznečištěných oblastí neobsahují ani detekovatelná množství PAHs. Poločas eliminace PAHs pro ryby se pohybuje mezi < 2 a 9 dny.

POPs v biosféře

Hlavní cesty eliminace POPs a jejich metabolitů zahrnují krevní systém a zažívací trakt.

U savců je metabolismus ovlivňován především působením cytochromového systému P-450.

Primární funkcí tohoto systému je převod lipofilních organických sloučenin z málo rozpustných forem na rozpustnější a vhodnější pro exkreci.

Některé POPs jsou transformovány na metabolity, které mohou být toxičtější či mohou mít významnější genotoxické vlivy.

POPs v biosféře

U řady organismů existují i **další mechanismy degradace.**

Mnohem více publikací pokud jde o vlivy a bioakumulaci POPs je věnováno vodním organismům, ojedinělé jsou informace o kontaminaci ptáků.

U terestrických organismů je větší část publikací věnována využití organismů pro laboratorní testy, i když existují i možnosti využití některých organismů pro biomonitoring POPs v prostředí.

Bioakumulace a metabolismus organochlorových sloučenin (OCs)

Bioakumulace

- ↪ **Proces, kterým se látky hromadí v tkáních organismů v koncentracích přesahujících koncentrace v okolním prostředí (vzduch, voda, sedimenty, půda)**
- ↪ **Míra bioakumulace je ovlivněna vlastnostmi akumulované chemické látky, vlastnostmi organismu a jeho potravní sítě, vlastnostmi ekosystému**
- ↪ **Bioakumulace významně zvyšuje expozici organismu; znalost bioakumulačního potenciálu látek je kritická pro hodnocení expozice**

Procesy ovlivňující bioakumulaci: biodostupnost (bioavailability) a biopříjem

↪ Druh organismu, jeho potravní ekologie, trofický statut

např. vodní organismy – velké fugacitní gradienty mezi vodou a akvatickou biotou pro hydrofobní OCs - příjem látek respiračními orgány (žábry) z okolního média, ale i z potravy (zejména pro velmi hydrofobní organické látky s $\log K_{OW} > 5$)

↪ **Terestriční živočichové** – hlavní expoziční cestu představuje absorpce kontaminantů rozpuštěných v lipidech potravy (gastrointestinální trakt)

↪ Úroveň metabolismu – funkce hmotnosti organismu, čím menší živočich, tím intenzivnější metabolismus a příjem potravy (a tedy i vyšší příjem kontaminantů) na jednotku hmotnosti

Procesy ovlivňující bioakumulaci: biodostupnost (bioavailability) a biopříjem

- ↪ Významné rozdíly v intenzitě metabolických pochodů existují mezi teplotokrevnými (homoiotermními) a studenokrevnými (poikilotermními) organismy
- ↪ Rychlost růstu – možnost snižování koncentrací látek bioakumulovaných v organismu zředěním během růstu

např. ryby – růst celý život x ptáci a savci pouze než dospějí

Procesy ovlivňující bioakumulaci: biodostupnost (bioavailability) a biopříjem

↪ Řada environmentálních faktorů může významně ovlivnit biodostupnost OCs

např. adsorpce na částice sníží biodostupnost látky pro většinu organismů x živočichové živící se filtrováním částic a jejich predátoři budou exponováni více; vliv přítomnosti rozpuštěných huminových látek, koloidů...; pro bentické organismy klíčová koncentrace látek v pórové vodě; pH ovlivňuje disociaci ionizovatelných sloučenin a jejich bioakumulační potenciál; kumulace OCs ze vzduchu rostlinami ovlivněna teplotou (vliv na rozdělovací koeficient vzduch-částice a na výměnu plynů mezi listem a okolím)

↪ Z fyzikálně-chemických vlastností látek je nejdůležitější hydrofobicita (souvisí s rozpustností ve vodě a tenzí par); polarita

Procesy ovlivňující bioakumulaci: biodostupnost (bioavailability) a biopříjem

- ↪ Tendence organických látek přecházet z okolního média do lipidů organismu je často modelována pomocí rozdělovacího koeficientu oktanol-voda, K_{OW} ; sloučeniny s $\log K_{OW} > 3$ budou mít tendenci k bioakumulaci v akvatických ekosystémech
- ↪ Přítomnost **mikrobiálních biofilmů** – sorpce organických látek ve vodním prostředí může vést k rozsáhlému bioobohacování mnoha OCs (např. PCBs)
- ↪ **Mikrobiální biotransformace** látek může vést ke vzniku produktů s vyšším bioakumulačním potenciálem než měly výchozí sloučeniny (až desetinásobný nárůst K_{OW})
např. biomethylace hydroxylových skupin chlorfenolů, dekarboxylace organických kyselin, konverze organických sulfátů a sulfonů na sulfhydrylové sloučeniny

Procesy ovlivňující bioakumulaci: distribuce a metabolismus

- ↪ **Vstup do organismu** ⇒ absorpce látek ⇒ transport krví (OCs zpravidla vázány na lipoproteiny) do cílových tkání a orgánů
- ↪ **Bioakumulace OCs** nejen v tukových tkáních, ale také v játrech, kostní dřeni, mozku; např. koncentrace DDE, PCB 138 a 153, toxafenu a chlordanu v mozkové tkáni až v rozsahu $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
- ↪ **Akumulace v tkáních** však odpovídá procentuálnímu podílu lipidů výjimkou např. 2,3,7,8- substituované PCDDs/Fs, které se silně kumulují v játrech ptáků a savců

Procesy ovlivňující bioakumulaci: distribuce a metabolismus

- ↪ **Metabolismus** – transformace nepolárních látek na polárnější sloučeniny, které mohou být snáze vyloučeny (v případě aromatických sloučenin nejčastěji reakce s cytochromy p450 - vznik epoxidů a následně diolů, které jsou konjugovány a vyloučeny žlučí nebo močí)
- ↪ V řadě případů však mohou vzniknout produkty dále nemetabolizovatelné a obtížně vyloučitelné – např. arylmethylsulfony, heptachlor epoxidy, oxychlordan, p,p'-DDE)
- ↪ Významné mezi- i vnitrodruhové rozdíly v preferenci jednotlivých metabolických drah

Procesy ovlivňující bioakumulaci: distribuce a metabolismus

- ↪ **Struktura molekuly** – důležitá pro metabolismus
- ↪ Například **počet a poloha atomů chloru** v molekule - zavedení atomu kyslíku cytochromy P450 v játrech obratlovců vyžaduje přítomnost dvou sousedních nesubstituovaných atomů uhlíku
- ↪ Metabolismus PCDDs/Fs inhibován přítomností chloru v pozicích 2,3,7,8
- ↪ Metabolismus mnoha OCs v játrech je **stereospecifický**

Procesy ovlivňující bioakumulaci: exkrece

- ↪ **Vysoce polární sloučeniny** – snadno konjugují s endogenními substráty, které jsou lépe rozpustné a snáze vyloučitelné výkaly, žlučí, močí
- ↪ V důsledku vysoké afinity aromatických OCs k lipidickým tkáním je u samic savců **v období laktace významná exkrece mateřským mlékem**, zejména u mořských savců (ovlivněna množstvím lipidů v mléce)

Procesy ovlivňující bioakumulaci: exkrece

- ↪ **Expozice mlád'at mateřským mlékem je větší než expozice během nitroděložního vývoje (nicméně transplacentární expozice menším množstvím látky během nitroděložního vývoje může mít horší následky vzhledem k větší citlivosti vyvíjejícího se plodu)**
- ↪ **U ptáků, ryb aj. - transport do vajíček (opět možná expozice zárodku, který spotřebovává žloutek během svého vývoje a růstu)**

Procesy ovlivňující bioakumulaci: bioobohacování (biomagnification)

- ↪ **Bioobohacování** = nárůst koncentrací látky v lipidickém podílu se zvyšující se pozicí organismu v potravním řetězci
- ↪ **Bioobohacovací faktory (BMF)** mezi jednotlivými trofickými úrovněmi mohou být řádově hodnot 3 - 20

Procesy ovlivňující bioakumulaci

POTRAVNÍ ŘETĚZEC

Nízká: bez biokoncentrace ($\log K_{ow} < 5$)

HYDROFOBICITA

Vysoká: biokoncentrace ($\log K_{ow} > 5$)

Nízká: vysoký biokoncentrační potenciál

POLARITA

Vysoká: např. OH, přímá exkrece nebo konjugace a pak exkrece

Nízká: vysoký potenciál k bioobohacování

Vysoká: tvorba hydrofobnějších nemetabolizovatelných produktů

METABOLICKÁ AKTIVITA

Vysoká: tvorba vysoce polárních metabolitů a exkrece

Hodnocení expozice a bioakumulace

- A) Měření koncentrací jednotlivých chemikálií v prostředí a využití těchto dat k odhadu rozsahu bioakumulace (např. metoda používající akumulční faktor biota-sediment – BSAF) - retrospektivní hodnocení
- B) Aplikace znalostí mechanismů bioakumulace OCs v organismech - prediktivní hodnocení
- mechanistické (kinetické) modely
 - empirické a rovnovážné rozdělovací modely

Hodnocení expozice a bioakumulace – empirické rozdělovací modely

- ↪ Využití bioakumulačních faktorů a výstupů modelů osudu chemických látek k predikci koncentrací OCs v biotě z predikovaných koncentrací ve vzduchu, vodách, suspendovaných částicích, sedimentech a půdách

Například akvatická biota:

- ↪ Použití **biokoncentračního faktoru (BCF)** = nejjednodušší modelový přístup pro odhad koncentrace v rybách:
- ↪ BCF = poměr koncentrace chemikálie v organismu ke koncentraci chemikálie rozpuštěné ve vodě
- ↪ hodnoty BCF jsou znám pro řadu látek nebo mohou být odvozeny z $\log K_{OW}$.
- ↪ vhodné zejména pro méně hydrofobní sloučeniny s $\log K_{OW} < 4$
- ↪ pro více hydrofobní látky ($\log K_{OW} > 5$) mají BCFs tendenci koncentrace v rybách podhodnocovat (zvláště u vrcholových predátorů - nepostihuje příspěvky transportu látek potravními řetězci)

Hodnocení expozice a bioakumulace – empirické rozdělovací modely

Použití **bioakumulačních faktorů (BAFs)** - lépe postihuje skutečný bioakumulační potenciál látek, zejména pro pelagické druhy:

- ↪ hodnoty BAFs jsou měřené nebo predikované modely, musí být jasně definovány
- ↪ například $BAF_{1}^{fd} = C_1 / C_w^{fd}$ (C_1 ... koncentrace ve tkáních normalizovaná na lipidický podíl; C_w^{fd} ... koncentrace v látce rozpuštěné ve vodě)

Hodnocení expozice a bioakumulace – empirické rozdělovací modely

Použití bioakumulačního faktoru biota-sediment (BSAF) – pro velmi hydrofobní OC sloučeniny ($\log K_{ow} > 6,5$) obtížně měřitelné v rozpuštěné fázi

- ↪ vypočteny jako podíl koncentrace látky v organismu a koncentrace látky v organickém uhlíku sedimentů
- ↪ $BSAF = R_{bs} * K_{ow}/K_{oc} = R_{bw} * R_{ws} * K_{ow}/K_{oc}$
(R_{bs} ... nerovnobážený faktor organismus/pórová voda; R_{bw} ... nerovnovážený faktor organismus/voda; R_{ws} ... nerovnovážený faktor voda/sediment; při rovnováze $R_{bs}, R_{bw}, R_{ws} = 1$); $R_{ws} = C^D_s / C^D_w$ (C^D_s ... koncentrace v pórové vodě; C^D_w ... koncentrace ve vodě nad sedimentem)
- ↪ použitelné pro bentické i pelagické organismy
- ↪ hodnoty jsou ale dostupné jen pro několik sloučenin

Hodnocení expozice a bioakumulace – empirické rozdělovací modely

- ↪ **Předpoklad** termodynamicky řízeného rozdělování látek mezi tkáněmi organismu a okolním médiem (voda/ryby+akvatická makrofyta; sediment+pórová voda/bentické organismy; vzduch/terestrické rostliny)
- ↪ **Pro hydrofobní sloučeniny** jsou nejdůležitějším kompartmentem při rozdělování lipidické tkáně, proto bioakumulace často chápána jako rozdělování do lipidů
- ↪ **V akvatickém prostředí** je tato podoba bioakumulace mnohdy označována jako „**biokoncentrace**“ a lze ji úspěšně napodobit a popsat pomocí K_{OW}

Hodnocení expozice a bioakumulace – empirické rozdělovací modely

Pro ryby, fytoplankton a akvatická makrofyta:

$$\text{BCF [l.kg}^{-1}\text{]} = C_b / C_w^{\text{fd}} = f_1 * K_{\text{OW}}$$

C_w^{fd} ... biodostupná koncentrace ve vodě

f_1 ... obsah lipidů v organismu

Hodnocení expozice a bioakumulace – empirické rozdělovací modely

Pro bentické organismy:

$$C_b / C_s = d_L / L_B = C_s * d_{OC}/OC = K_{LW} * C_p$$

C_b ... koncentrace látky v bentickém organismu [mg.kg^{-1} wet weight]

C_s ... koncentrace látky v sedimentu [mg.kg^{-1} dry weight]

C_p ... koncentrace látky rozpuštěné v pórové vodě [mg.l^{-1}]

L_B ... lipidická frakce bentosu [kg lipidů.kg^{-1} organismů]

d_L ... hustota lipidů v bentosu [kg.l^{-1}]

OC ... frakce organického uhlíku v sedimentech [$\text{kg organického uhlíku . kg}^{-1}$ organismu]

d_{OC} ... hustota frakce organického uhlíku v sedimentech

K_{LW} ... bezrozměrný rozdělovací koeficient lipid/voda

Hodnocení expozice a bioakumulace – empirické rozdělovací modely

Pro terestrické rostliny:

$$BCF_V = C_{BV} / C_A$$

C_{BV} ... objemová koncentrace látky v rostlině ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)

C_A ... koncentrace látky ve vzduchu ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)

Hodnoty BCF_V korelují s rozdělovacími koeficienty voda/vzduch K_{WA} a
oktanol/vzduch K_{OA}

$$BCF_V = 0.2 + 0.7 K_{WA} + 0.05 K_{OA}$$

K_{WA} je bezrozměrná konstanta Henryho zákona (HLC); K_{OA} lze vypočítat jako
podíl K_{OW}/K_{WA} nebo přesněji zjistit měřením

Hodnocení expozice a bioakumulace – empirické rozdělovací modely

- ↪ Tyto jednoduché rovnovážné rozdělovací modely lze použít pro odhad bioakumulačního potenciálu hydrofobních organických látek s $\log K_{OW}$ mezi 2 až 5 pro fytoplankton, zooplankton, akvatická makrofyta, ryby, bentické bezobratlé, terestrické rostliny
- ↪ Nelze je použít pro ptáky a savce
- ↪ Ignorují mnoho biologických a environmentálních faktorů: metabolickou transformaci, expoziční cesty, exkreci, růst, bioobohacování, teplotu, čas potřebný na dosažení rovnováhy...
- ↪ Nicméně v mnoha případech lze tyto faktory zanedbat a modely úspěšně použít

Hodnocení expozice a bioakumulace – empirické rozdělovací modely

- ↪ **Rozdělovací modely** mohou být užitečné pro odhad bioakumulace OCs – atomy chlóru zpravidla zvyšují odolnost sloučenin vůči metabolické transformaci, která je nejdůležitějším faktorem způsobujícím selhání těchto modelů.
- ↪ Toto selhání má však za následek podhodnocení výsledné hodnoty BAF, tzn. že je možné ji chápat jako **odhad maximálního možného rozsahu bioakumulace**
- ↪ Bioakumulaci v savcích a ptácích však nejsou schopny rozdělovací modely popsat
- ↪ Většina modelů (při absenci metabolické transformace) ukazuje těsný vztah rozsahu bioakumulace a K_{OW}

Modely pro hodnocení biodostupnosti

Ovlivňována environmentálními faktory (pH, koncentrace organického uhlíku, redoxní potenciál) a chemickými vlastnostmi látky

- ↪ Nejvýznamnější chemické faktory, které mohou limitovat difuzi látek v GIT jsou K_{OW} , disociační konstanta a velikost molekuly
- ↪ Existují modely umožňující odhadnout **nedisociovanou frakci látky** při určitém pH
- ↪ Existují modely umožňující odhadovat **ovlivnění biodostupnosti sorpcí** látek na částicový a rozpuštěný organický uhlík
- ↪ Organické sloučeniny **nemusí být biodostupné** pokud jsou jejich molekuly větší než 0.96 nm (nejsou schopny difundovat membránami)

Polychlorované bifenyly (PCBs), polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny (PCDDs) a dibenzofurany (PCDFs)

- ↪ Polychlorované bifenyly (PCBs) – 209 kongenerů, mono- až dekachlororderiváty; průmyslová výroba a produkce velkých množství
- ↪ Polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny a dibenzofurany (PCDDs/Fs) – 75/135 kongenerů, mono- až oktachlororderiváty, velmi hydrofobní (2-3 aromatické kruhy), $\log K_{OW}$ i monochlor kongenerů větší než 3, u tetra- až oktachlorovaných $\log K_{OW}$ 5 – 8

Polychlorované bifenyly (PCBs), polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny (PCDDs) a dibenzofurany (PCDFs)

- ↪ **Jen pomalá degradace** (fyzikální, chemická i mikrobiální) ⇒ **vysoká perzistence**
- ↪ **Významný bioakumulační potenciál** (BCFs pro vodní plankton $10^5 - 10^7$)
- ↪ **Oktachlorované až dekachlorované kongenery** mohou mít bioakumulační potenciál sniženy vlivem **nízké biodostupnosti**
- ↪ **Nepolární**, pro exkreci nutné zavedení polární funkční skupiny, nicméně žádná z těchto sloučenin není významnou měrou metabolizována bezobratlými ⇒ **kumulace a bioobohacování**

Polychlorované bifenyly (PCBs), polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny (PCDDs) a dibenzofurany (PCDFs)

- ↪ **PCDDs/Fs** nesubstituované v polohách 2,3,7,8- se neakumulují v obratlovcích; 2,3,7,8-substituované kongenery jsou odstraňovány jen pomalu a dochází k **bioobohacování** v potravních řetězcích (3-10 krát na jednu trofickou úroveň)
- ↪ **Výjimka** - kytovci – zřejmě schopni metabolizovat nebo vylučovat 2,3,7,8-substituované kongenery PCDDs/Fs a naopak kumulují 2,3,7,8-nesubstituované kongenery

Polychlorované bifenyly (PCBs), polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny (PCDDs) a dibenzofurany (PCDFs)

- ↪ PCBs bioakumulovány bezobratnými a většinou ryb bez významnějších metabolických variací
- ↪ Plazi, ptáci, savci schopni metabolizovat některé kongenery PCBs pomocí cytochromů P450 – existence výraznějších mezidruhových rozdílů v metabolismu
- ↪ Kongenery nesubstituované alespoň v 1 *meta*- a *para*- poloze metabolizovány CP4502B a nedochází k jejich biobohacování (výjimkou opět kytovci)

Polychlorované bifenyly (PCBs), polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny (PCDDs) a dibenzofurany (PCDFs)

- ↪ U kongenerů snadno metabolizovatelných *meta*- a *para*-epoxidací a substituovaných v polohách 2,5 nebo 2,3,6 na stejném kruhu může docházet ke vzniku methylsulfo- PCBs – velmi rezistentní k dalším metabolickým pochodům a současně velmi hydrofobní a neexkretovatelné
- ↪ Methylsulfo-PCBs – zřejmě potenciál k bioobohacování; vazba na důležité receptory a enzymy

Persistentní toxické látky PTS - účinky

Účinky organochlorových látek na organismy

↪ Laboratorní studie / terénní studie

Sledované parametry (endpoints):

- mortalita
- vliv na reprodukci
- vliv na vývoj
- vliv na růst

- neurotoxická
- imunotoxická
- endokrinní efekty

- ...

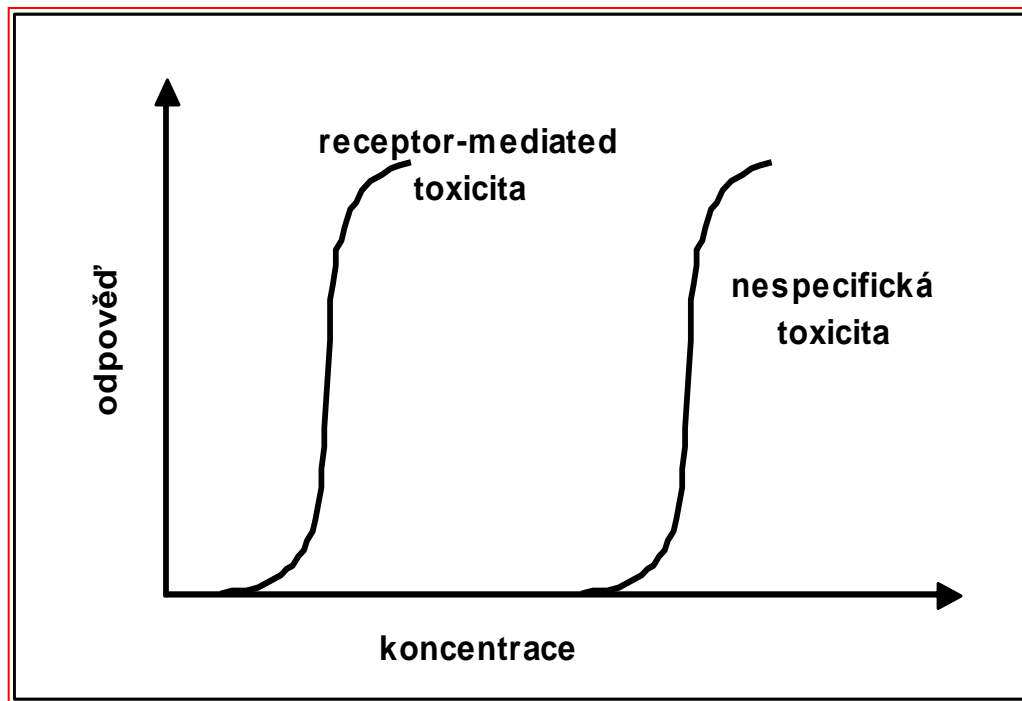
Účinky organochlorových látek na organismy

- ↪ Nespecifická toxicita
- ↪ Toxicita se specifickým místem účinku
- ↪ Endokrinní účinky
- ↪ Metabolismus, aktivace, kovalentní vazby, lipidní peroxidace
- ↪ AhR-zprostředkovaná toxická odpověď
- ↪ Immunotoxicita

Nespecifická toxicita (narkóza)

Charakteristická pro všechny organické chemikálie, které
mnohou přestupovat přes membránu a vstupovat do těl
živých organismů

při vysokých hladinách expozice



Nespecifická toxicita (narkóza)

Mechanismus účinku:

Skutečný mechanismus účinku není znám

2 hlavní teorie:

- Membránové vydutí – „membrane swelling“
- Proteinová kapsa – „protein pocket“

Akutní efekt:

- Počáteční dráždivá fáze
- Fáze deprese
- Smrt

Nespecifická toxicita

Skupiny chemických sloučenin:

- ↪ Nespecifická toxicita není funkcí struktury sloučenin
- ↪ Nespecifická toxicita souvisí s molekulovou hmotností a rozdělovacími vlastnostmi sloučenin
- ↪ U chlorovaných sloučenin nemá chlor vliv na sílu efektivní dávky v organismu, ale ovlivňuje rozdělovací charakteristiky mezi médiem a organismem

Nespecifická toxicita

Efekty:

- ↪ akutní mortalita
- ↪ snižují délku života
- ↪ vývoj a růst
- ↪ reprodukce

Chronická letální efekty – řádově nižší koncentrace než při akutních efektech

Toxicita se specifickým účinkem

- ↪ **Závisí na stereospecifických interakcích se specifickým cílovým systémem nebo receptorem**
- ↪ **Přítomnost chloru** může ovlivnit reaktivitu sloučeniny a její resistenci k degradaci biotou a v prostředí

Toxicita se specifickým účinkem

Mechanismus účinku:

- ↪ Receptor - mediated – vazba na specifická místa na buněčných membránách, enzymech, proteinech.

2 hlavní mechanismy:

- ↪ Antagonisté a agonisté přirozených sloučenin vážících se na receptor
- ↪ Látky, které zasahují do syntézy, uvolňování a degradace endogenních neurotransmitterů a které inhibují enzymy kritické pro funkci buněk

AChE inhibitoři, neurotoxické látky, látky blokující fotosyntézu, látky blokující respiraci, drogy, látky narušující oxidativní fosforylaci

Toxicita se specifickým účinkem

Skupiny chemických sloučenin:

Receptor-mediated neurotoxicita – u většiny OCs sloučenin –
například pesticidy (DDT, cyklodien, toxafen, lindan)
(kromě PCDDs/Fs, a chlorovaných polymerů)

Inhibice fotosyntézy – chlorované aromáty, a některé chlorované
alifatické sloučeniny (kromě PCBs, PCDDs/Fs a C₁₋₁₀
alifatických sloučenin)

Toxicita se specifickým účinkem

Efekty:

Vliv na nervový systém a na produkci energie

Sekundární efekty:

Narušení neuroendokrinního systému a homeostáze

Vliv na chování organismů

Vliv na reprodukci, vývoj – není znám přesný mechanismus účinku

Endokrinní toxikologie

Narušení reprodukce a endokrinních funkcí

↪ Mechanismus účinku:

- toxicita přímo na reprodukční tkáně
- vliv přes endokrinní systém

Blokátoři hormonů a látky napodobující hormony:



Endokrinní toxikologie

Skupiny chemických látek:

Interakce s endokrinním systémem se specificky nevztahuje k chloraci.

Nechlorované látky s endokrinní aktivitou: fytoestrogeny, DES...

Chlorované látky s endokrinní aktivitou:

DDT isomery, estradiol, kepone, methoxychlor (po metabolické aktivaci), endosulfan....

Endokrinní toxikologie

Efekty:

Estrogenní receptory:

CÍLOVÉ TKÁNĚ:

↪ vaječníky, mozek, hypofýza, játra, děloha...

Změny funkce: vaječnicků, neuroendokrinních funkcí, produkce žloutku...

Androgen, progesteron, glukokortikoidy, vitamin D –
(interference xenobiotik nebyla prozkoumaná)

Vliv na hormonální modulaci v kritických stádiích životního cyklu (sexuální diferenciaci) (ne plně pochopeno)

Metabolismus, aktivace, kovalentní vazby, lipidní peroxidace

- ↪ Metabolická aktivace se netýká se pouze chlorovaných látek
- ↪ Látky které pravděpodobně nejsou persistentní v prostředí - biotransformace

Mechanismus účinku:

Látky elektrofilní

- ↪ Přímá reakce xenobiotika s biologicky důležitou molekulou (terciální aminy, PAHs...)
- ↪ Xenobiotikum je nejprve transformováno enzymatickým systémem

Metabolismus, aktivace, kovalentní vazby, lipidní peroxidace

Role chloru v molekule:

- atom chloru není nezbytný pro aktivaci molekuly

Skupiny chemických látek:

METABOLICKÁ AKTIVACE:

- 1) chlorované alifatické sloučeniny (C_1-C_3 , C_3-C_{10} , $>C_{10}$)
- 2) organofosfátové pesticidy
- 3) chlorované aldehydy
- 4) chlorované aromáty (neutrální, polární)
- 5) PAHs

NEJSOU METABOLICKY AKTIVOVÁNY:

- 1) PCDDs
- 2) PCDFs
- 3) PCBs

Metabolismus, aktivace, kovalentní vazby, lipidní peroxidace

Efekty:

- mortalita, pokles rychlosti růstu
- selhání jater a ledvin

AhR-zprostředkovaná toxická odpověď

Modelová sloučenina – 2,3,7,8-TCDD

Mechanismus účinku:

- vazba látky na cytosolový AhR \Rightarrow látka-AhR komplex translokován do jádra \Rightarrow vazba na DNA \Rightarrow transkripce genů

Skupiny chemických látek:

- ↙ PCDDs/Fs (substituované alespoň v polohách 2,3,7,8) (ryby, ptáci, savci)
- ↙ PCBs (mono-ortho substituované – ptáci, savci)
- ↙ Polychlorované naftaleny
- ↙ Azoxybenzeny
- ↙ Chlorované difenylethery
- ↙ Chlorované benzyltolueny

AhR-zprostředkovaná toxická odpověď

Efekty:

- ↪ Mortalita
- ↪ Reprodukční toxicita
- ↪ Vývojová toxicita
- ↪ Snížení růstu
- ↪ Rakovina

TCDD toxické ekvivalenty

- ↪ **TEF** – indikuje toxický potenciál látky ve vztahu k TCDD
- ↪ **Látka ve směsi** – **TEQ** (toxic equivalent) = TEF x koncentrace látky ve směsi
- ↪ **Total TEQ** = $TEQ_1 + TEQ_2 + \dots + TEQ_n$

Immunotoxicita

Je způsobená jak chlorovanými tak nechlorovanými látkami

Mechanismus účinku:

Imunotixické látky způsobují:

- ↙ Změny v normální imunitní odpovědi – pokles / zesílení
- ↙ Indukce abnormální imunitní odpovědi jako jsou různé typy hypersensitivity (alergie...)

Imunotoxické efekty mohou být:

- ↙ Orgánově specifické
- ↙ Buněčně specifické
- ↙ Imunitně funkčně specifické
- ↙ Nespecifické

Různé mechanismy:

- ↙ Modifikace –SS/SH poměru
- ↙ Aktivace AhR
- ↙ Lipidická peroxidace

Immunotoxicita

Skupiny chemických látek a jejich efekty:

PCBs:

Strukturální změny orgánů imunitního systému, redukce počtu leukocytů, T-lymfocytů v krvi

Změny v reaktivitě imunitního systému – redukce produkce protilátek...

Více chlorované PCBs – více imunotoxické

Chlorované dibenzo-p-dioxiny:

TCCD – vyčerpání lymfotické tkáně (v thymu a kostní dřeni), funkční změny v imunitní citlivosti

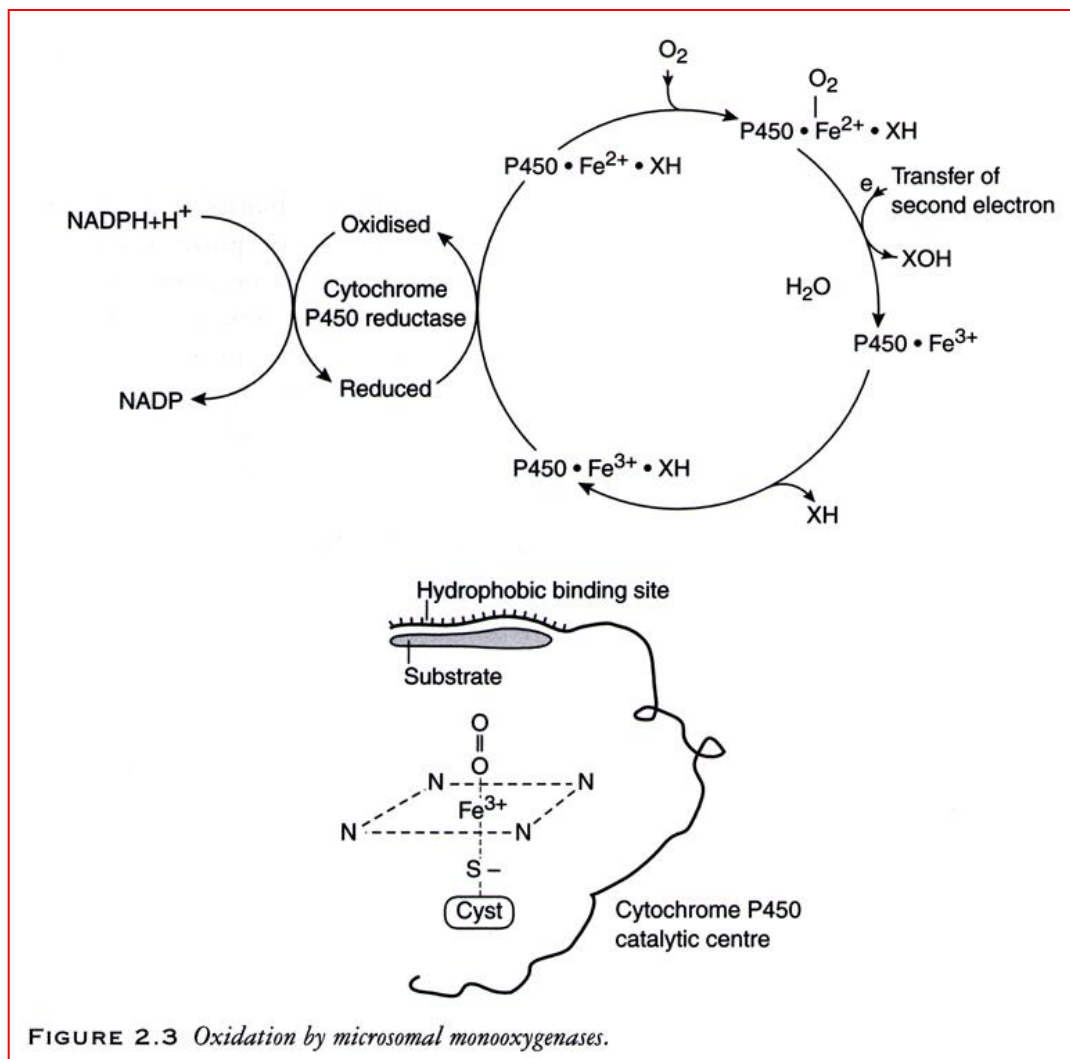
Jeho imunotoxicita spojena s AhR

Organochlorové pesticidy:

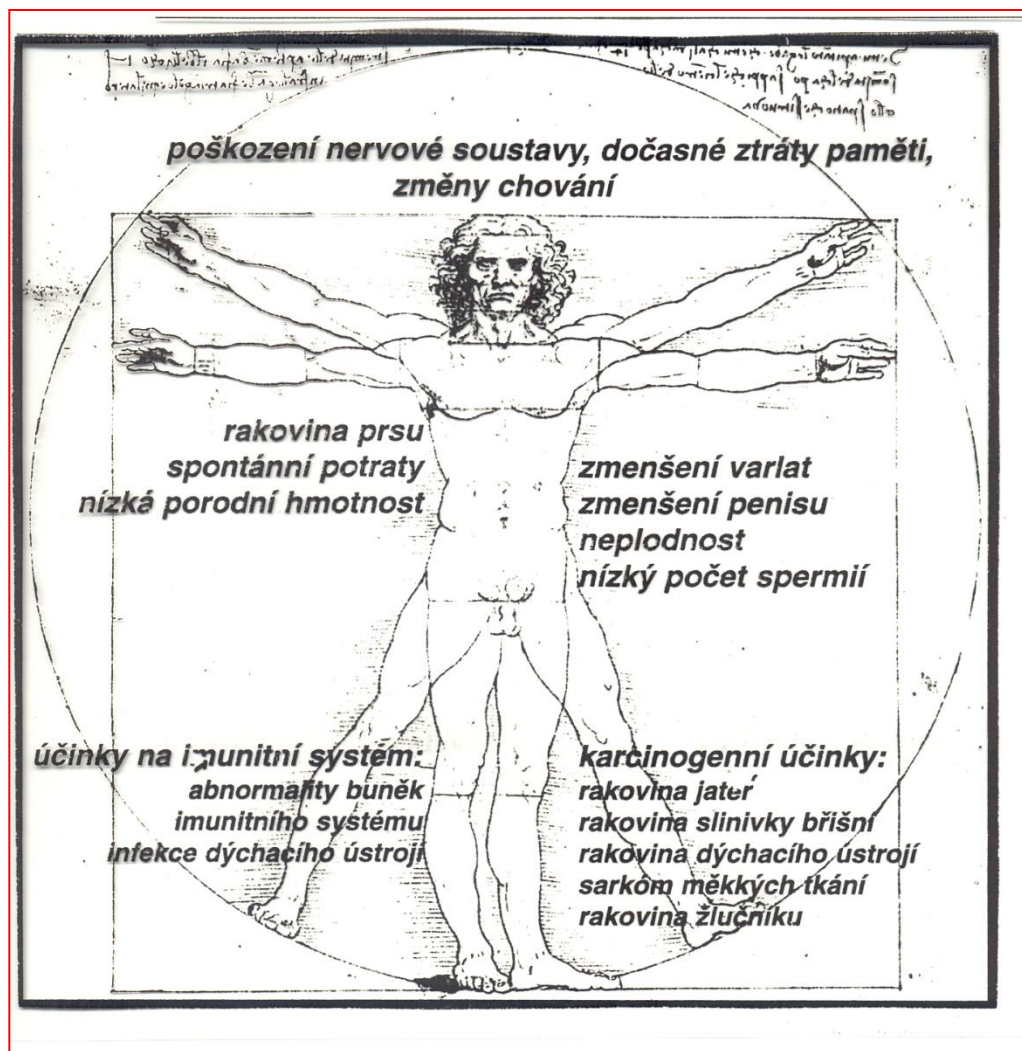
HCB, mirex, lindan, chlordan, dieldrin, DDT - imunomodulační efekty

Ztráta odolnosti vůči infekcím

Oxidace mikrosomálními monooxygenázami

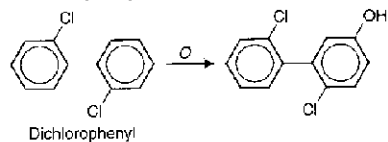


Účinky POPs

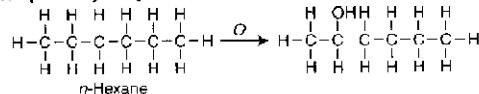


Reakce 1. fáze biotransformačních procesů

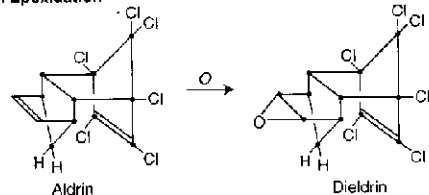
1. Aromatic hydroxylation



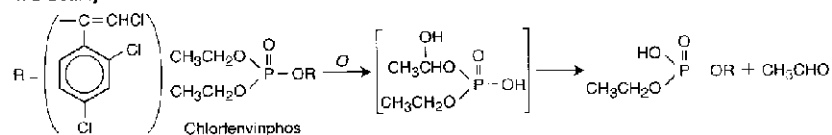
2. Aliphatic hydroxylation



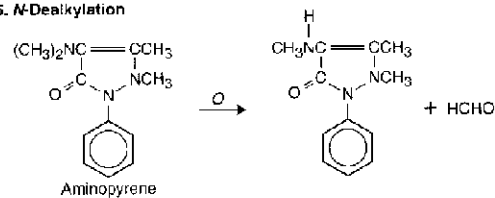
3. Epoxidation



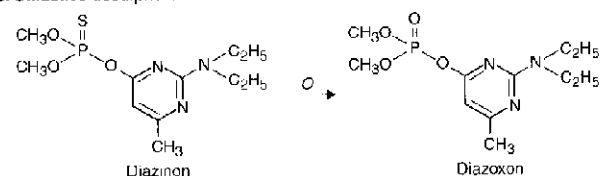
4. O-Dealkylation



5. N-Dealkylation

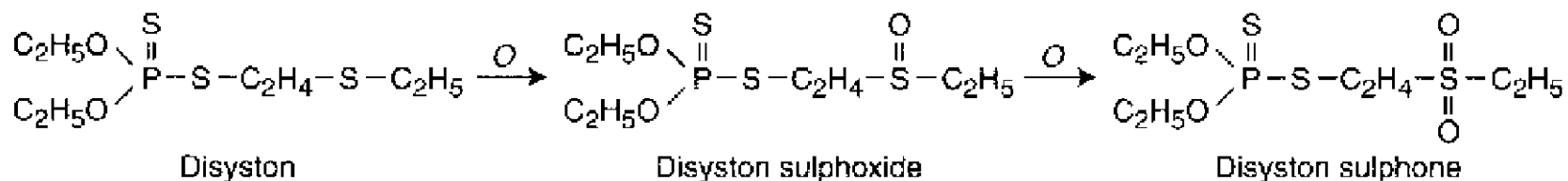


6. Oxidative desulphuration



Reakce 1. fáze biotransformačních procesů

7. Sulphur oxidation



8. N-Hydroxylation

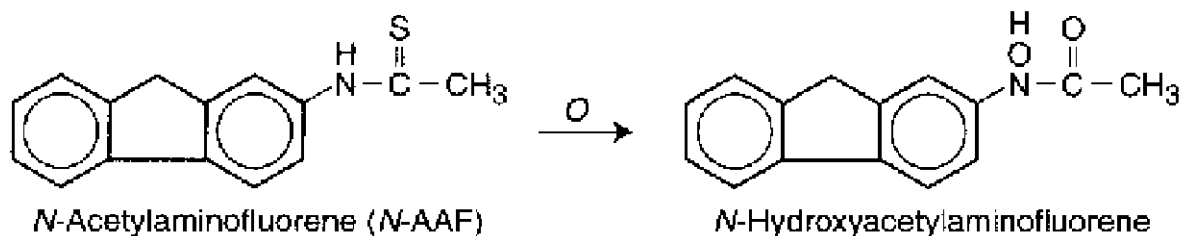


FIGURE 2.5 *Biotransformations by cytochrome P450.*

Reakce 2. fáze biotransformačních procesů

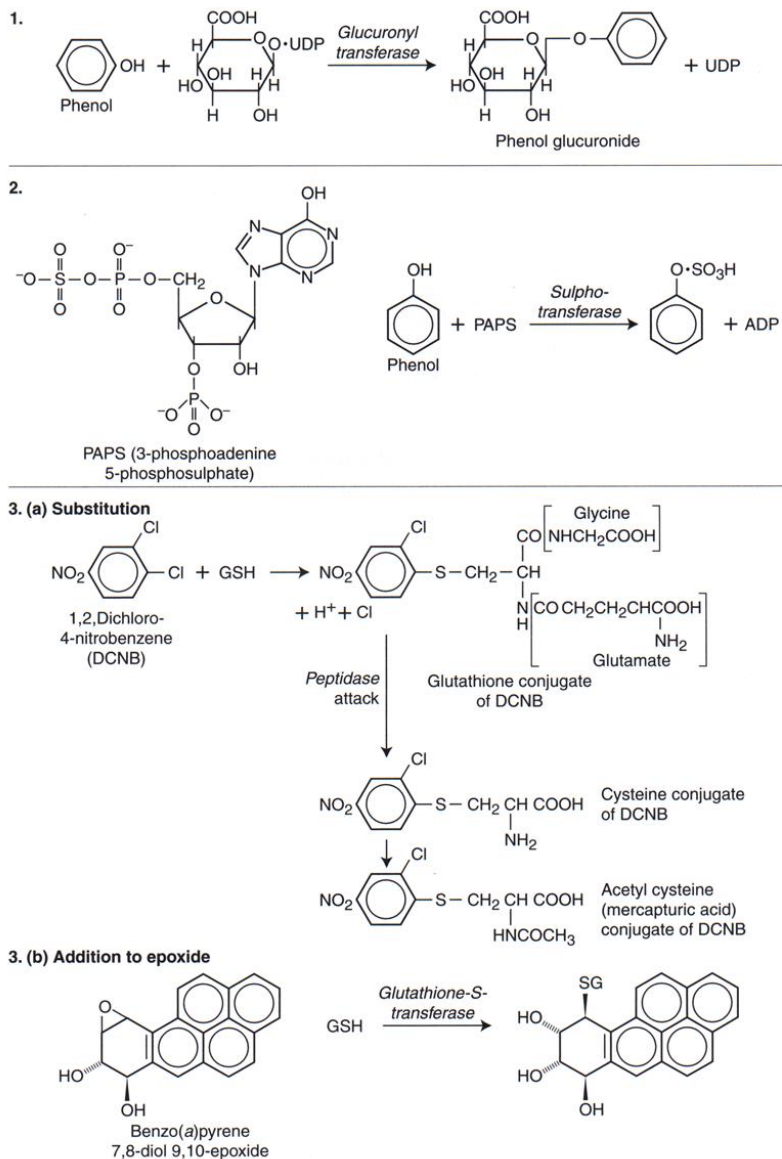


FIGURE 2.14 Phase II biotransformation–conjugation. 1. Glucuronide formation. 2. Sulphate formation. 3. Glutathione conjugation.

Interakce glutathion-S-transferázy s organochlorovými sloučeninami

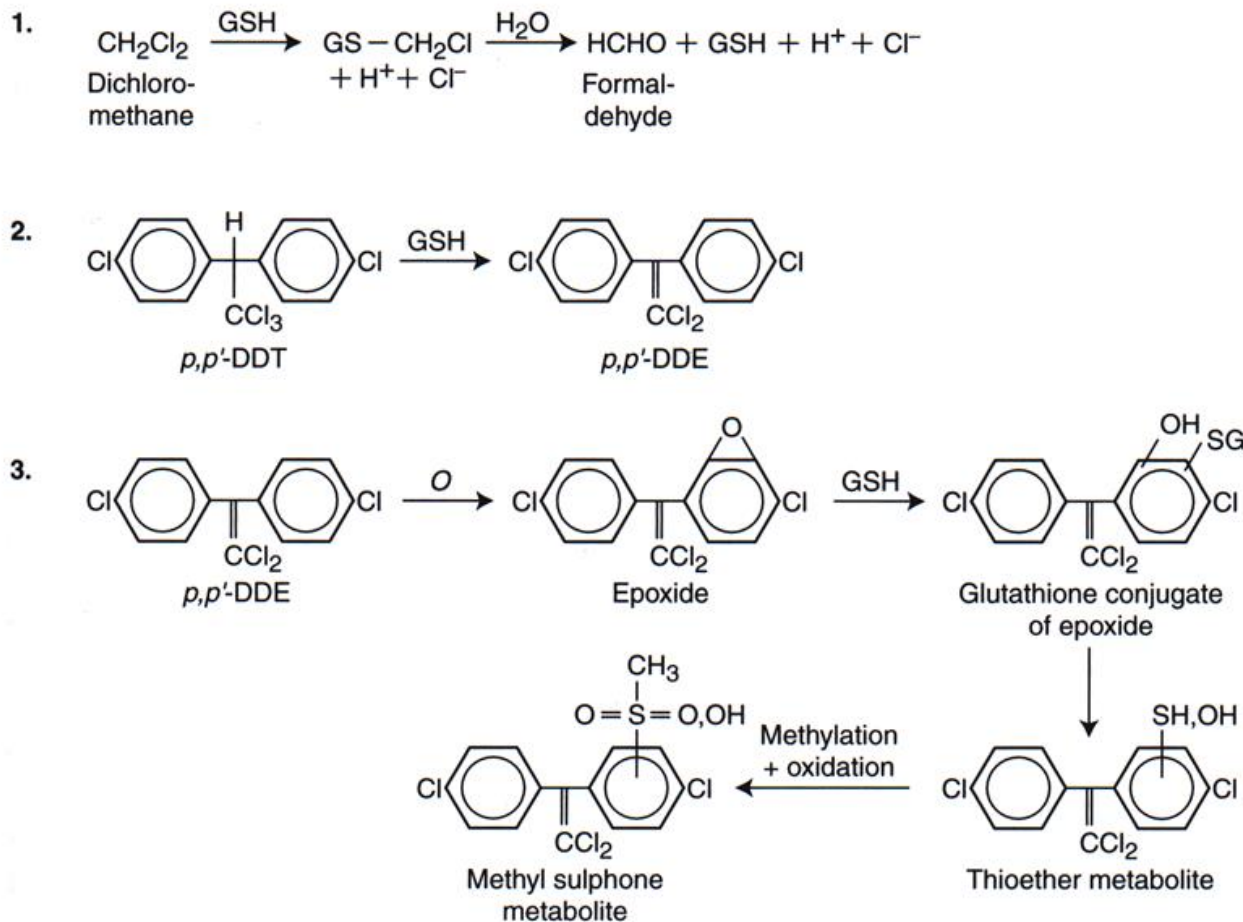
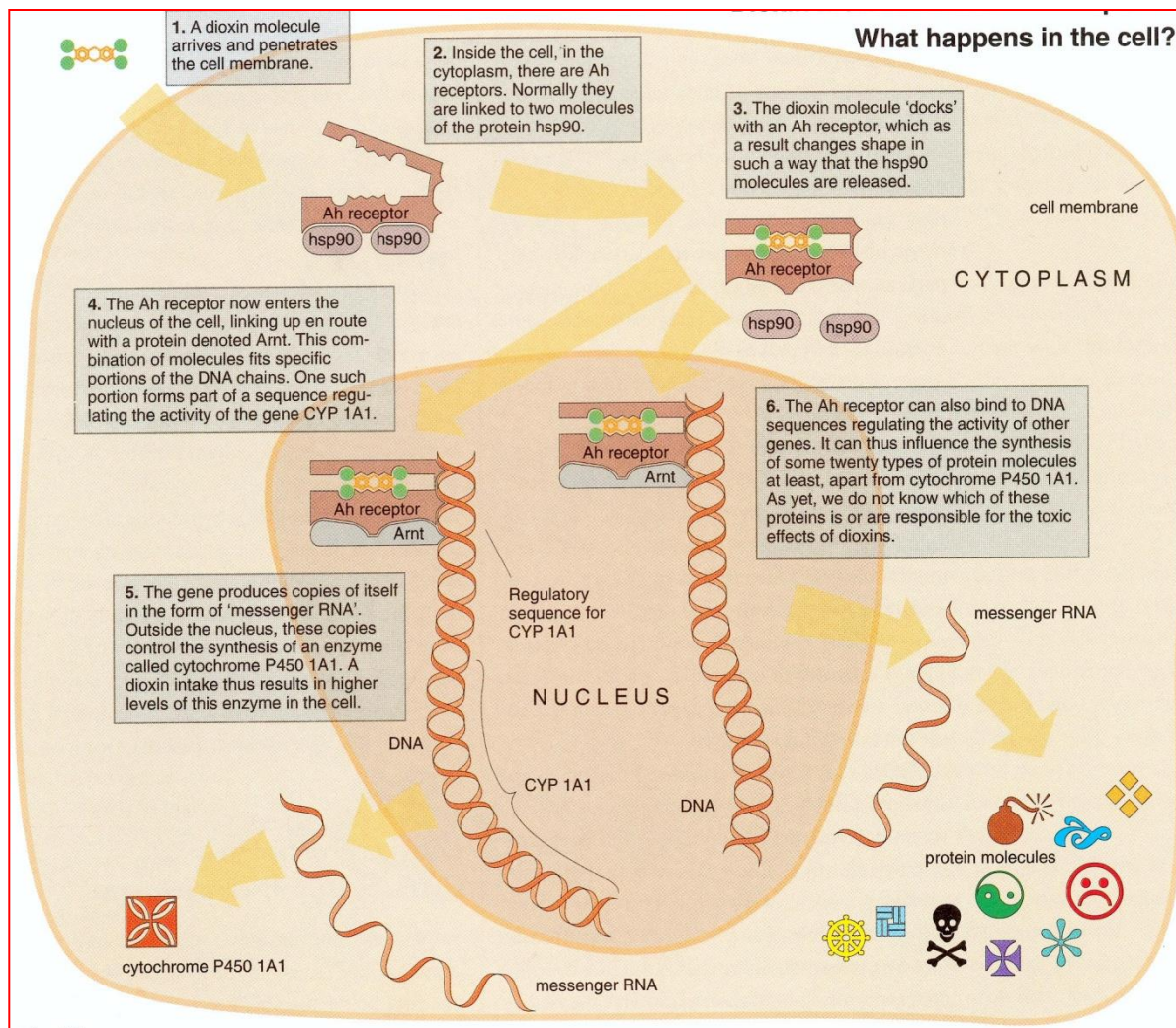


FIGURE 2.15 *Glutathione-S-transferase attack on organochlorine compounds.*

Účinek PCDDs/Fs na buněčné úrovni



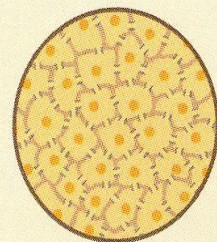
Fáze vývoje zhoubného nádoru

Stages in the development of cancer

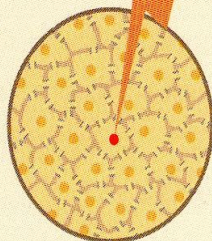
1. Initiation

radiation, PAH
metabolite etc.

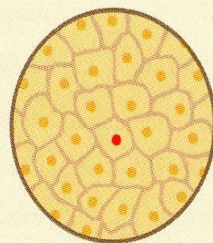
The development of a tumour is *initiated* by a change in the genetic material in one of the cell nuclei, usually caused by radiation or a reactive chemical substance.



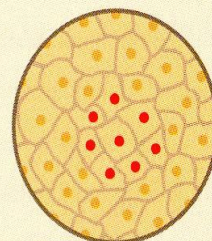
In healthy tissue, cells are linked by channels through their membranes, and all the nuclei contain the same genetic information.



For the process to continue, a chemical influence of another kind, known as *promotion*, is also necessary. This influence may for example result in the channels in the cell membranes disappearing, impeding the chemical exchange of information between cells.



Neighbouring cells are thus no longer able to prevent the damaged cell from starting to divide and produce copies of itself.

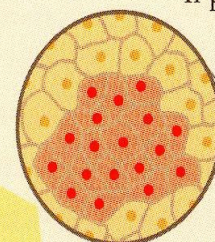


If promotion continues for a long time, it can result in precursors of cancer, in the form of clusters of cells with altered characteristics.

2. Promotion



The altered tissue can

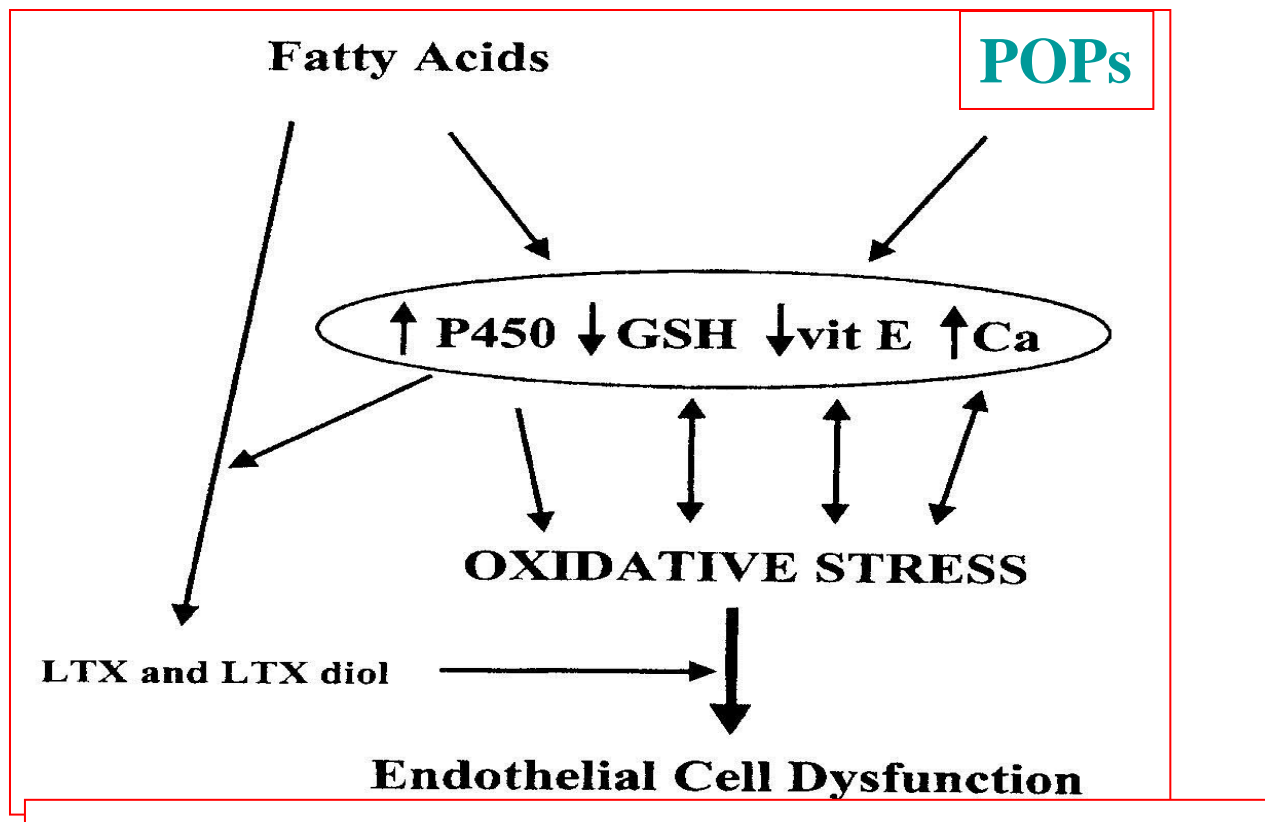


benign tumour

Receptory a specifické proteiny zapojené do mechanismu účinků POPs

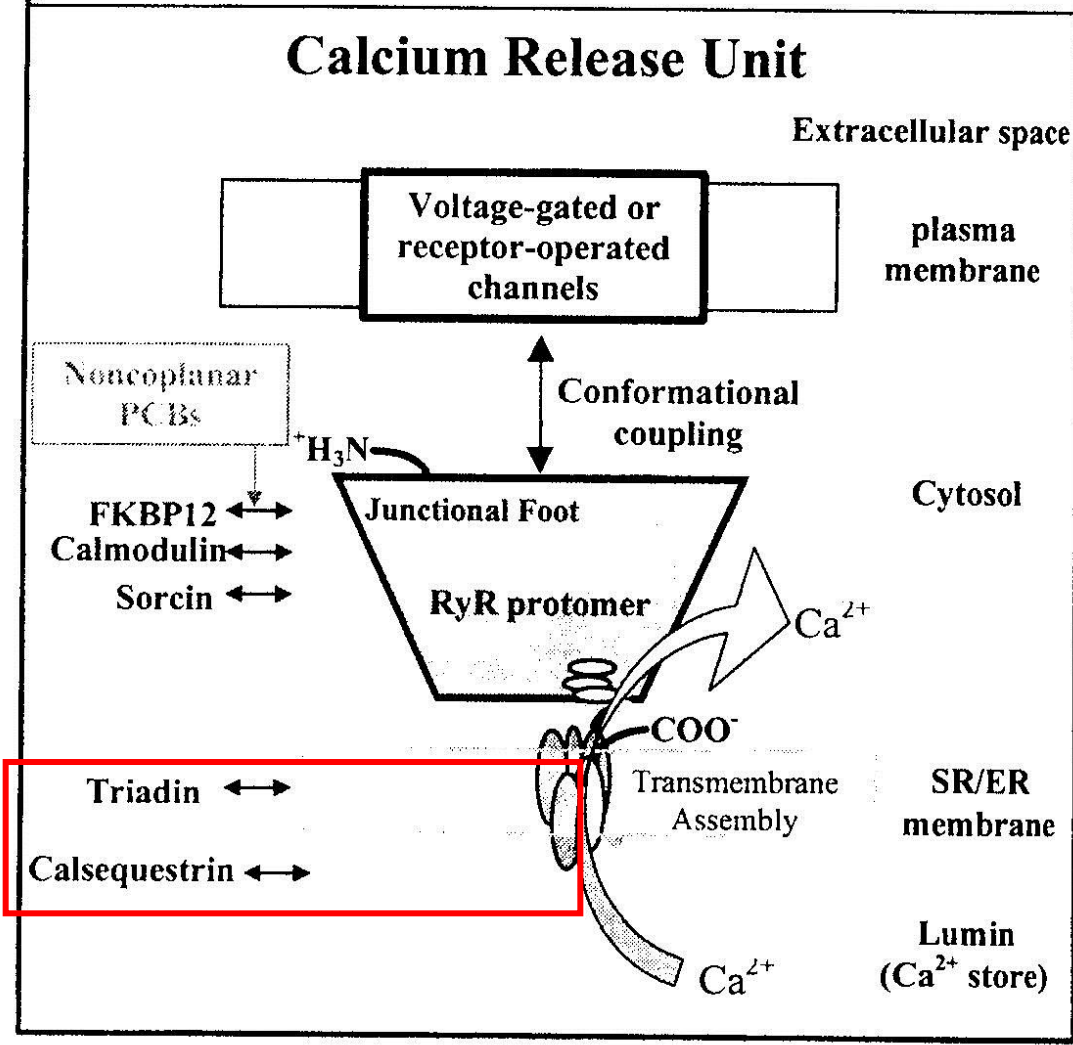
Receptors	Ligands	Effects
Ah (Aryl hydrocarbon)	PCDD/Fs, PCB non-ortho, PAHs,	CYP 1A1, 1A2 induction
PB (CAR – constitutive androstane receptor)	Ortho-sustituted PCBs, Chlordane, HCH	CYP 2B induction
ER (estradiol receptor)	DDT, DDE, Chlordane, PCB ortho, PAHs= agonists PCDD/F and PCB non-ortho, Lindane= Antagonists	Modulation of stéroid hormones
RyR (Ryanodine receptor in brain)	PCB ortho	Disruption of Ca ²⁺ regulation, Alteration of nervous system functions, signal transduction and immuno-competent cells
TTR (Trans-thyretin, T4 carrier protein)	PCB-OH ortho	Thyroxine deficiency, growth and developmental disorders

Schématický diagram cytotoxicity POPs



Cyp 450 and fatty acid metabolism appear to be critical in contributing to an overall cellular imbalance in the oxidative stress/antioxidant status. The synergistic toxicity of linoleic acid and POPs could be mediated by cytotoxic leukotoxins and the bioactivation of leukotoxins to their diol metabolites

Fig 1. The macromolecular complex of a Ca^{2+} release unit (CRU) showing key protein:protein interactions. Four protomeric complexes assemble to make up one functional CRU.



Interakce POPs s receptory

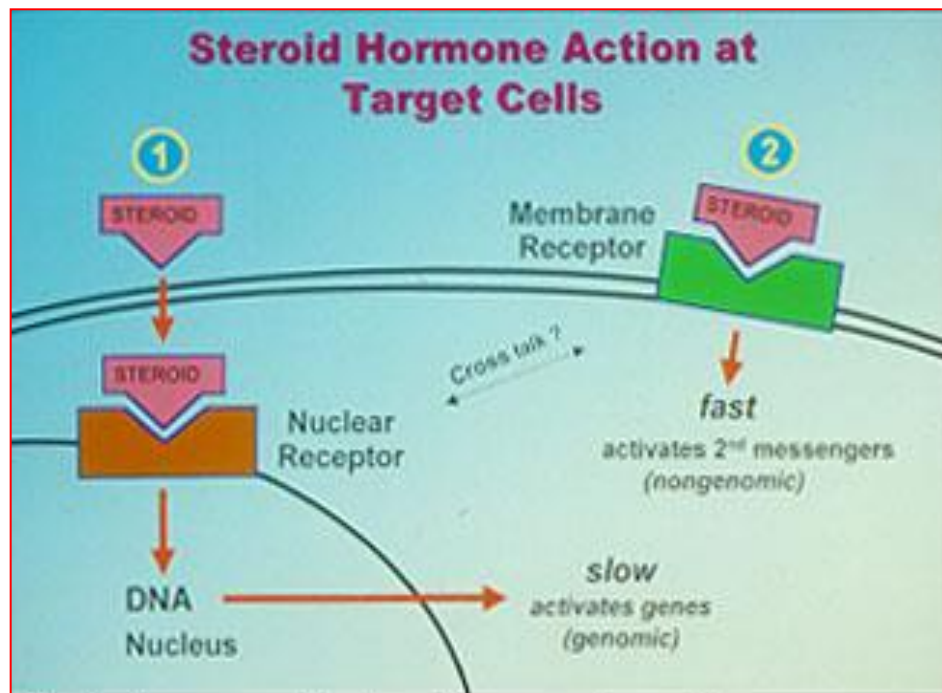


Fig 1. Receptor-mediated mechanisms of steroid hormone action

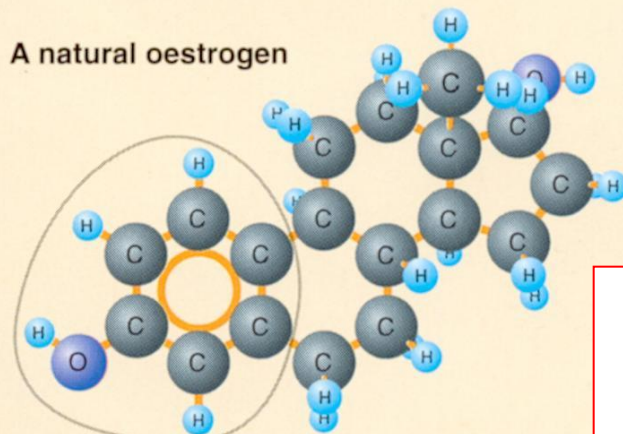


Fig 2: Consequences of interactions of chemicals with hormone receptors

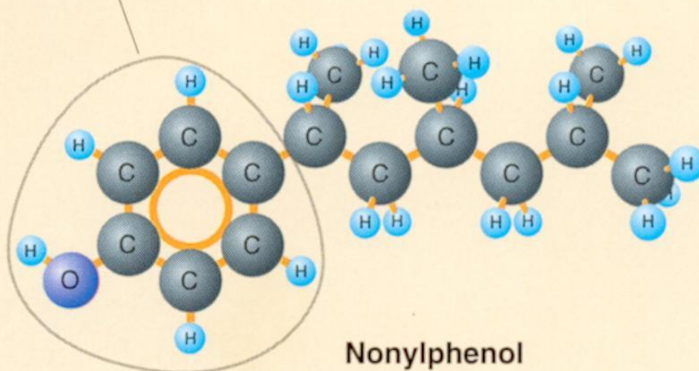
Estrogeny

Oestrogenic compounds

A natural oestrogen



phenol group

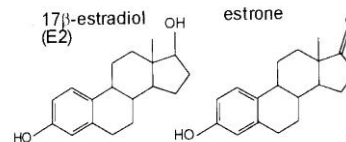


Nonylphenol

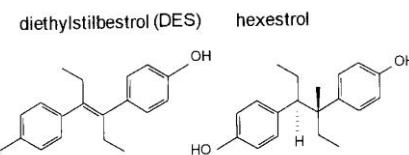
The phenol group at one end of an oestrogen molecule is decisive to its hormonal effect. Phenol groups are also found in many persistent organic pollutants or their metabolites, especially if they are moderately halogenated, and oestrogenic effects are therefore a fairly widespread property among such substances. A nonylphenol molecule is shown here as an example.

NATURAL ESTROGENS

- sex steroids



SYNTHETIC ESTROGENS



Estrogeny

PCB metabolites

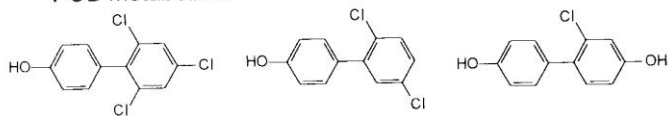
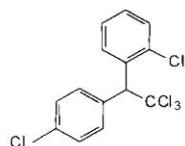


Figure 5 (cont'd)

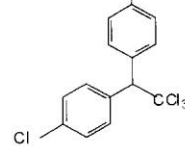
Chemical structure of known estrogenic substances.

PESTICIDES (and metabolites)

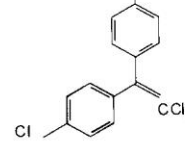
o,p'-DDT



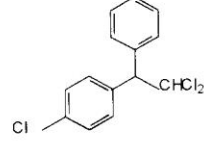
p,p'-DDT



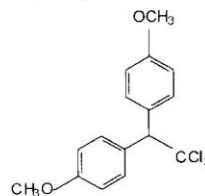
p,p'-DDE



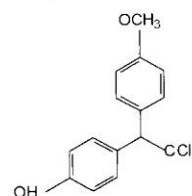
p,p'-DDD



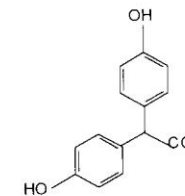
methoxychlor



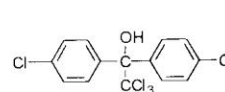
monophenol methoxychlor



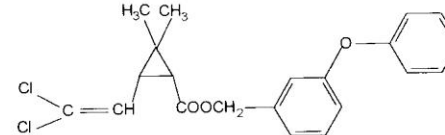
bisphenol methoxychlor



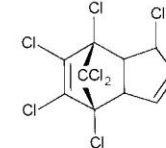
dicofol



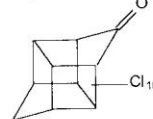
permethrin



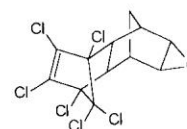
heptachlor



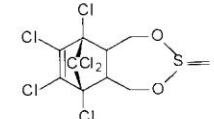
kepone (chlordecone)



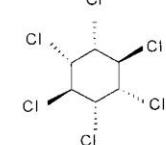
dieldrin



endosulfan



β hexachlorocyclohexane



Estrogeny v životním prostředí

Mnoho přírodních i člověkem vyrobených chemických látek vyskytujících se v životním prostředí vykazuje **estrogenní aktivitu**.

- ↪ **Environmentální estrogeny** - mají vliv na vývoj a fyziologii organismu velice shodný s estrogenní kontrolou reprodukce organismů.
- ↪ **Rostlinný původ** - fytoestrogeny (kumestrol, genistein),
- ↪ **Antropogenních zdroje** - pesticidy nebo odpadní produkty při různých výrobních procesech (*o,p'*-DDT, polychlorované bifenyly, atd).

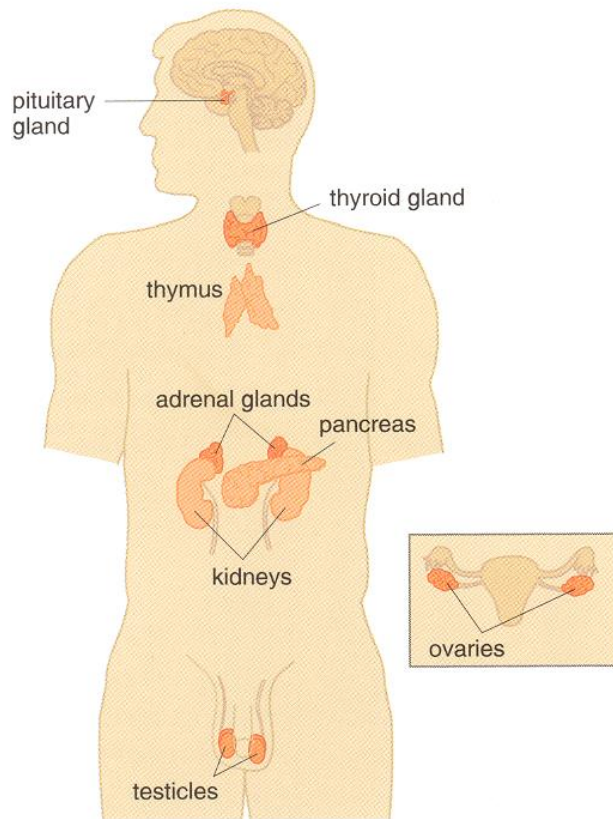
Kontaminace organismu je dána převážně potravou.

Estrogeny v životním prostředí

Environmentální estrogeny iniciují svůj účinek v živém organismu podobně jako endoestrogeny interakcí s jaderným receptorovým systémem.

Výsledný estrogen-receptorový komplex interaguje s nukleotidovou sekvencí známou jako „estrogen response elements“ (EREs), a tím zahájí transkripci DNA.

Tedy všechny estrogeny (environmentální i vnitřní) působí přes receptor tak, že ho z neaktivní formy převedou na aktivní.



In human beings, the true endocrine (hormone-producing) glands include the pituitary, thyroid and adrenal glands, parts of the pancreas, and the ovaries and testicles, but the thymus and kidneys also play important roles in the hormone system.

Toxicita environmentálních estrogenů

↪ První, nejběžnější, typ toxicity je dán **vazbou environmentálních estrogenů na estrogenový receptor a následnou zvýšenou estrogení odpovědí.**

Toxicita se v tomto případě projeví hyperestrogenismem, nadměrnými fyziologickými efekty estrogeních hormonů.

↪ Druhý typ toxicity se spíše uplatní **chemické vlastnosti environmentálních estrogenů než hormonální. Je to např. tvorba DNA aduktů.**

↪ Třetí typ toxicity environmentálních estrogenů je dán **nerovnovážnou estrogení odpovědí v cílové tkáni.**

Toxicita environmentálních estrogenů

Nastává dvěma způsoby:

- ↪ Bud' se **environmentální estrogen váže na receptor**, ale výsledná konformace je odlišná od konformace vzniklé s vnitřním estrogenem, čili transkripce i výsledný efekt jsou odlišné.
- ↪ Nebo estrogení odpovědi mohou **vykazovat rozdílné dávka-odpověď závislosti**.

Estrogeny jsou hormony samičího pohlaví, ale i samčí pohlaví je kromě hlavního hormonu androgenu také dokáže syntetizovat, avšak jeho funkce a cílové orgány jeho působení nejsou zcela objasněny.

Pravděpodobně ovlivňuje počet spermií.

Toxicita environmentálních estrogenů

Hodnocení vstupu environmentálních estrogenů do organismu:

Vstup a příjem environmentálních estrogenů může být určen na základě tzv. estrogenních ekvivalentů (EQ).

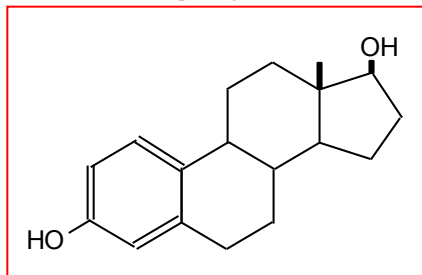
Estrogenní ekvivalent směsi je roven součtu koncentrací (EC) jednotlivých látek vynásobených jejich estrogenní potencí (EP), která je vztažena na standard (diethylstilbestrol nebo 17β-estradiol):

$$EQ = \sum (EC_i * EP_i)$$

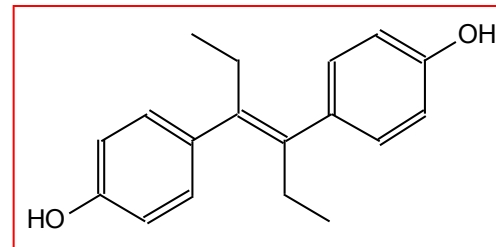
(podobné jako TCDD ekvivalenty).

Struktury různých estrogenů

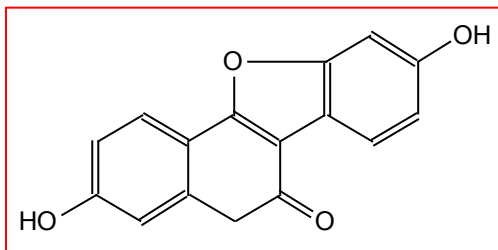
Přírodní estrogeny - 17 β -estradiol



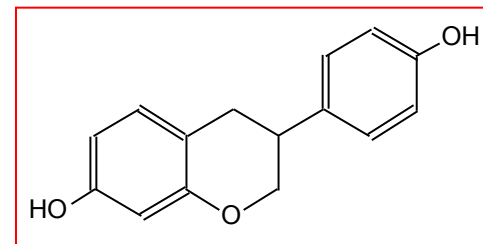
Syntetické estrogeny - diethylstilbestrol



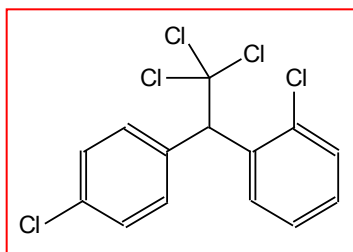
Přírodní produkty - kumestrol



Kontaminanty potravin - equol



Pesticidy - *o,p'*-DDT



Komerční chemikálie - bisfenol A

