

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

Vybrané typy environmentálních polutantů

(01_05)

Těžké kovy (HMs) – organokovy

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

Organokovové sloučeniny

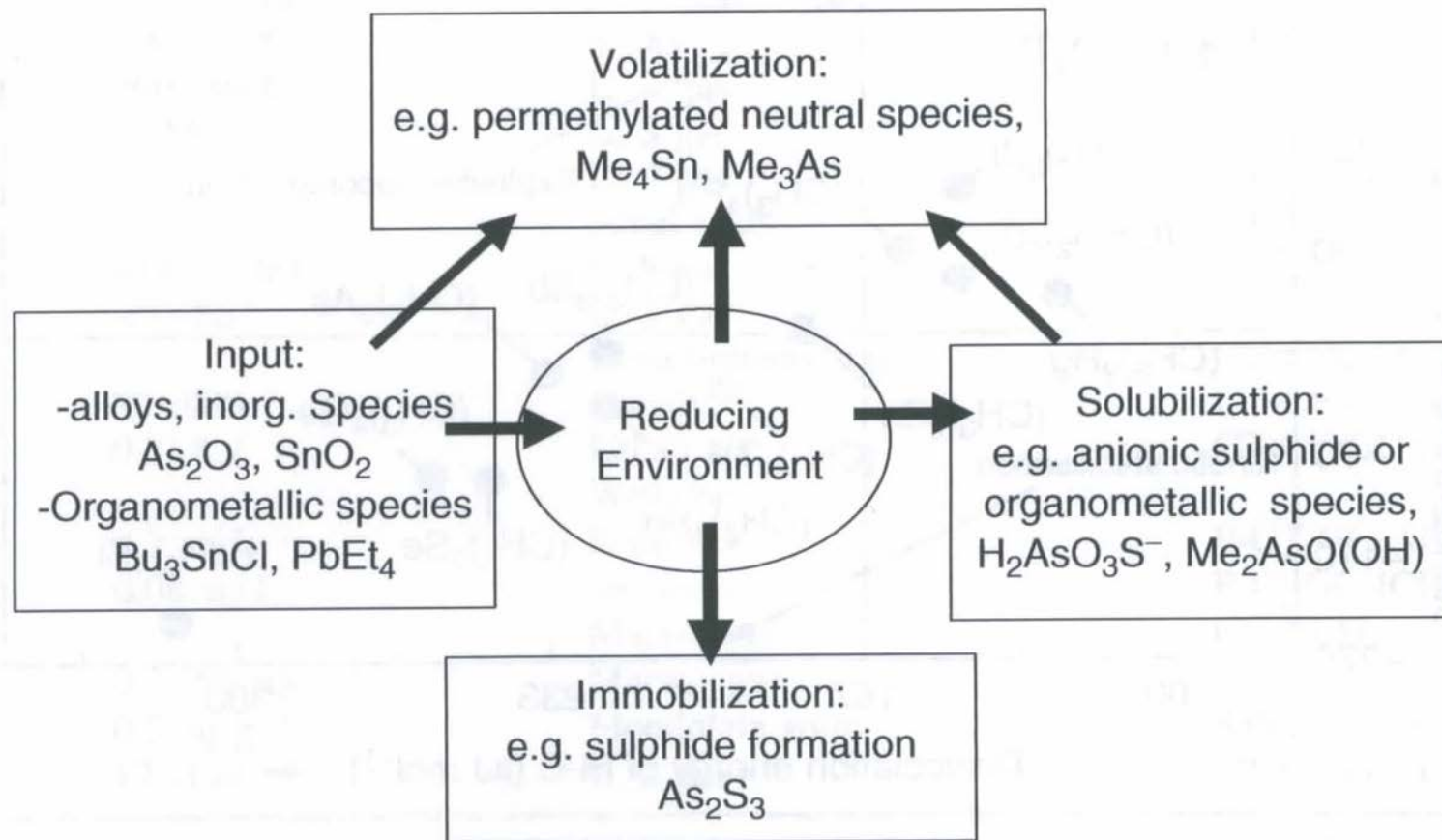
VÝSKYT V PROSTŘEDÍ:

Přírodní původ – biomethylace v sedimentech

Antropogenní:

- ↪ Organortuťnaté – ošetřování semen, fungicidy
- ↪ Organoolovnaté – antidetonátory, fungicidy
- ↪ Organoarseničné – herbicidy, v lékařství
- ↪ Organokřemičité – chladiwa, hydraulické kapaliny, maziva, barvy
- ↪ Organociničité – moluskocidy

Zjednodušený model biogeochemického cyklu sloučenin kovů v redukčním prostředí



Simplified model of biogeochemical cycling of metal compounds in a reducing environment.

Organo Hg sloučeniny

Dimethylrtut' – ošetřování semen, fungicid

Diethylrtut' – ošetřování semen

Difenylrtut' – ošetřování semen, fungicid, slimicid, výroba buničiny a papíru, barviva

Methoxyethylrtut' - ošetřování semen

RHgX – katalyzátor – výroba urethanu vinylacetátu

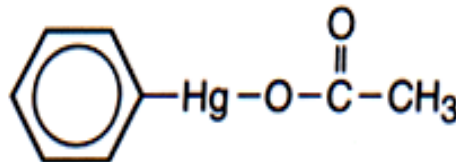
THIOMERSAL (ethyl Hg derivát) – antiseptikum

Organo Hg sloučeniny

General formula RHgX

where $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, C_6H_5 or $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$

CH_3HgCl Methylmercuric chloride



Methylmercuric acetate

FIGURE 8.1 *Organomercury compounds.*

Organo Hg sloučeniny - vlastnosti

Hlavním zástupcem je monomethylrtuť (HgCH_3 , MMHg; CAS: 22967-92-6).

Rozpustnost ve vodě je $0,1 \text{ g.l}^{-1}$ při $21 \text{ }^\circ\text{C}$ pro HgCH_3Cl a 1 g.l^{-1} při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$.

Tlak par je $8,5 \times 10^{-3} \text{ mm Hg}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pro HgCH_3Cl .

Lipofilita je nízká s $\log K_{\text{OW}}$ 1,6 pro HgCH_3Cl a 2,28 pro $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$.

Bioakumulace – BCFs – 10^2 – 10^6 , nejvyšší dimethylrtuť; poločas života – biologický – široký rozsah, většinou > 100 dnů, environmentální $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ - > 300 let v oceánických sedimentech.

Methylace anorganické Hg methylkobalaminem

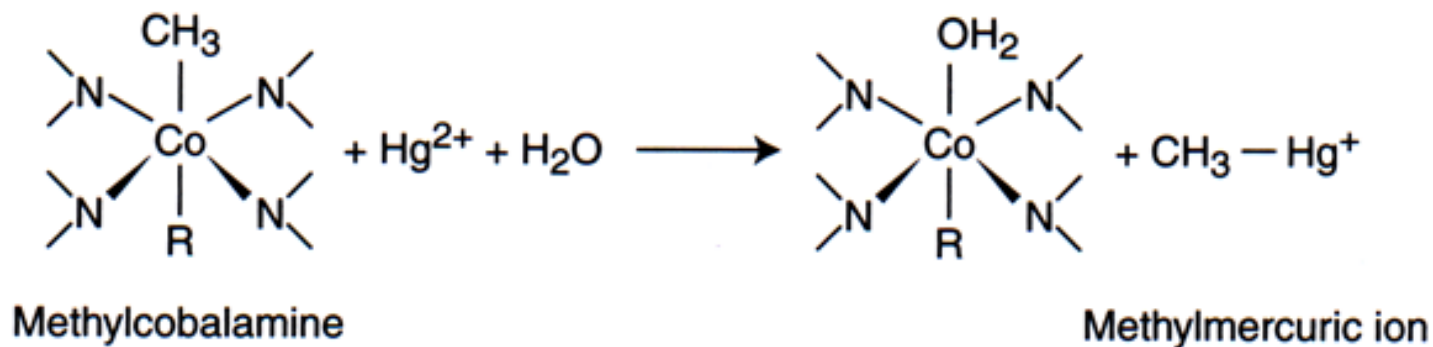


FIGURE 8.2 *Methylation of inorganic mercury by methylcobalamine. From Crosby (1998).*

Environmentální osud methyl Hg

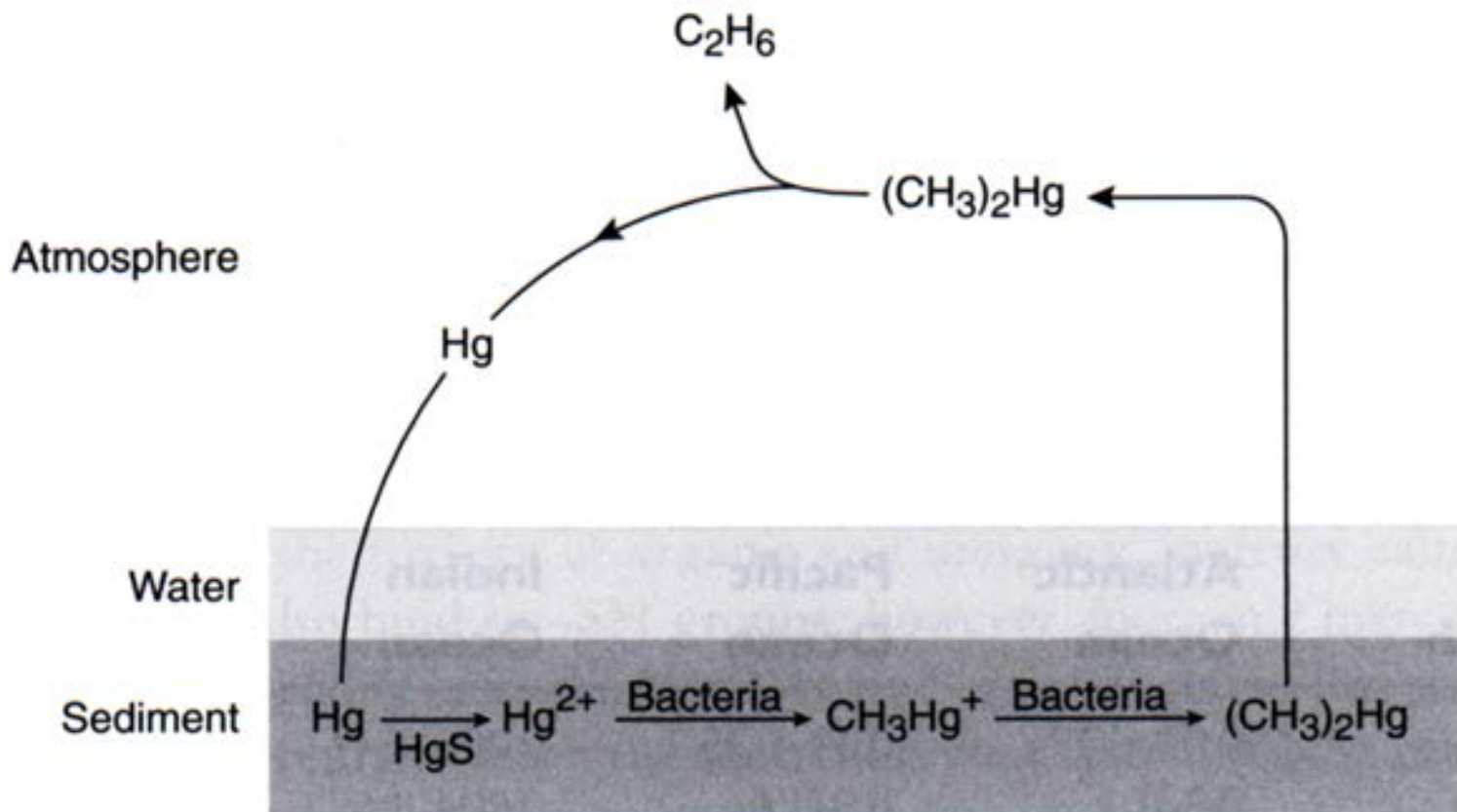


FIGURE 8.3 *Environmental fate of methyl mercury. Adapted from Crosby (1998).*

Případ Minamata (1953 – 1973, Japonsko)

V 50. a 60. letech - Japonsko - hromadné otravy způsobené rtutí a jejími sloučeniny.

První hromadná otrava byla zaznamenána v okolí zálivu Minamata v roce 1953.

Během následujících tří let bylo zjištěno, že primární znečištění je způsobeno odpadními vodami z chemického závodu Chisso-Nippon Chemical Plant (výroba acetaldehydu, vinylchloridu), který téměř třicet let vypouštěl do mořského zálivu sloučeniny rtuti, jenž se ve vodě přeměňovaly do methylované podoby.

Methylrtuť se koncentrovala přes plankton do těl ryb a tak se dostala až do lidského organismu.

Případ Minamata (1953 – 1973, Japonsko)

Nejvíce postiženi právě rybáři a členové jejich rodin, kteří byli velkými konzumenty rybího masa.

Bylo zaznamenáno 116 případů, z nich 71 bylo smrtelných, od roku 1956 zemřelo 1 784 lidí.

Oběti zemřely na následky kornatění mozku, rozpadu buněk v centrech zraku, sluchu a rovnováhy.

Ostatní lidé trpěli „jen“ nezhojitelně poškozenou nervovou soustavou a z toho plynoucí invaliditou.

Od této události se hovoří o tzv. minamatské nemoci.

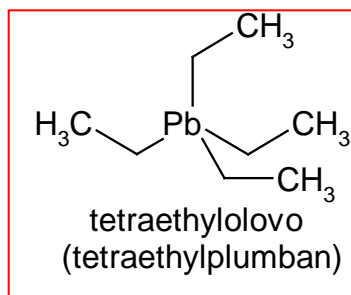
Případ Minamata (1953 – 1973, Japonsko)



Organo Pb sloučeniny

Antide-tonátory pro benzínové motory – TETRALAKYLOLOVO (TAL = TETRAALKYLLEAD), TETRAMETHYLOLOVO A TETRAETHYL-OLOVO – 10 % světové produkce Pb – zákaz, náhrada.

TAL – pří-davek k benzinovým směsím - HCs o BV 30-210 °C, po zážehu se TAL snadno oxidují na oxidy Pb a v čele plamene vytváří peroxyradikály usnadňující hoření palivové směsi.



Organo Pb sloučeniny

75 % přídavků TAL bylo emitováno do ovzduší ve výfukových plynech ve formě anorganických solí olova, 2-10 % ve formě TAL – odhad 1975 – USA + EU – 7 000 t.

Další použití – alkylační činidlo pro výrobu organortuťnatých fungicidů, ošetřování dřeva, protihnilobné nátěry, výroba pesticidů, mazivo, katalyzátor pro výrobu PUF.

Organo Pb sloučeniny - vlastnosti

Převážně tetramethylolovo (TML, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$; CAS: 75-74-1 a tetraethylolovo (TEL, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$; CAS: 78-00-2).

Rozpustnost ve vodě je 17,9 mg.l^{-1} pro TML a 0,29 mg.l^{-1} pro TEL při 25 °C.

Tlak par je 22,5 mm Hg pro TML a 0,15 mm Hg pro TEL při 20 °C.

Poločas života – atmosféra - krátký 2-10 hod. v létě a 8-34 v zimě, nedochází k obohacování ve vzdálenějších oblastech; sedimenty – několik dnů až týdnů.

Tetraethylolovo – fyzikálně-chemické vlastnosti

Tetraethylolovo je viskózní, bezbarvá, toxická kapalina, která snadno proniká kůží.

Zvyšuje oktanové číslo benzínu a zpomaluje jeho hoření.

Název: tetraethylolovo

Vzorec: $C_8H_{20}Pb$

Molekulová hmotnost: $323,44 \text{ g mol}^{-1}$

Vzhled: bezbarvá viskózní kapalina

Bod tání: $-136 \text{ }^\circ\text{C}$ (137,15 K)

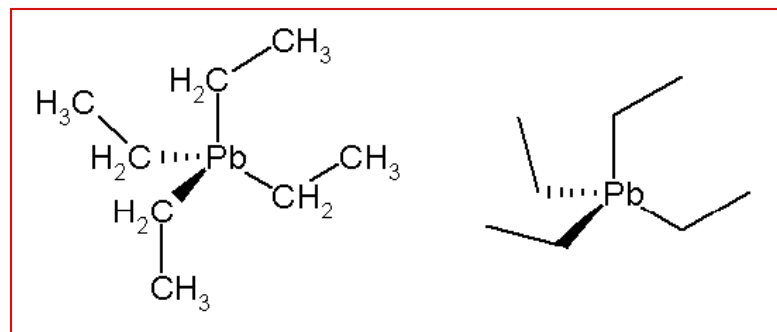
Bod varu: $84\text{--}85 \text{ }^\circ\text{C}$ (357,15 - 358,15 K)

Bod vznícení: $73 \text{ }^\circ\text{C}$ (346,15 K)

Hustota 1.653 g ml^{-1}

Rozpustnost ve vodě: nerozpustné

Rozpustnost v rozpouštědlech: benzen, hexan



Tetraethylolovo - toxicita

R 61: Může poškodit plod v těle matky

R 26/27/28: Vysoce toxický při vdechování, styku s kůží a při požití

R 33: Nebezpečí kumulativních účinků

R 50/53: Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí

R 62: Možné nebezpečí poškození reprodukční schopnosti

S 53: Zamezte expozici - před použitím si obstarejte speciální instrukce

S 45: V případě nehody, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení)

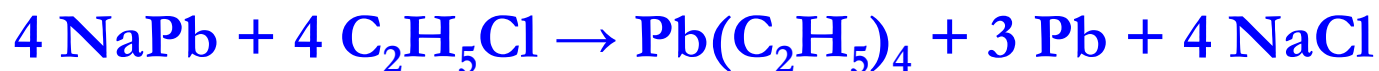
S 60: Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny jako nebezpečný odpad

S 61: Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy



Tetraethylolovo – výroba a spalování

Slitina NaPb reaguje s chlorethanem za vzniku tetraethylolova, olova a chloridu sodného:



Tetraethylolovo je díky alkylovým skupinám lipofilní a rozpustný v benzínu.

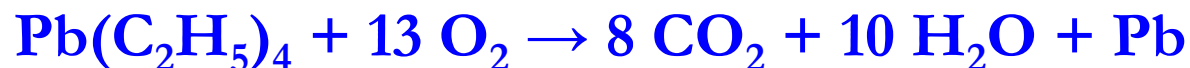
V molekulách TEL jsou slabé vazby C – Pb, které se rozpadají při teplotách vznícení v zážehovém motoru.

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ se rozkládá nejprve na $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Pb}$ a ethylradikály.

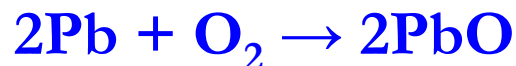
Tyto radikály reagují s dalšími radikály, čímž zadržují iniciaci vznícení a zpožďují tak zážeh.

Tetraethylolovo – výroba a spalování

Tetraethylolovo se spaluje za vzniku oxidu uhličitého, vody a olova:



Toto olovo se může dále oxidovat za vzniku oxidu olovnatého:



Tetraethylolovo – spalování

Olovo a oxid olovnatý by rychle zničily motor, proto se k tetraethylolovu **přidávají 1,2 – dibrommethan a 1,2 – dichlorethan.**

Tato činidla reagují s těkavým bromidem olovnatým a chloridem olovnatým, aby neunikaly do vzduchu.

Tetraethylolovo se dodávalo k výrobě směsi s benzínem ve formě „ethyl-fluid“, kde bylo olovo vázané 1,2 – dibrommethanem a 1,2 – dichlorethanem.

Tetraethylolovo dále obsahovalo červené barvivo, které odlišovalo upravený benzín od neupraveného a bránilo využití benzínu pro jiné účely (např. čištění).

Tetraethylolovo – spalování

„Ethyl-fluid“ se přidával v rafinerii k benzínu obvykle v poměru 1:1260.

Z důvodů celosvětového využití a toxické povaze tetraethylolova uvedla Ethyl Corporation odbornou studii o stanovení a zacházení s toxickými organokovy.

Navzdory tomu zemřelo během 20. let minulého století 17 pracovníků Ethyl Corporation a Standard Oil na následky expozice olovem.

Složení „ethyl-fluid“:

- ↪ tetraethylolovo - 61,45%
- ↪ 1,2-dibrommethan - 17,85%
- ↪ 1,2-dichlorethan 18.80%
- ↪ barviva a ostatní látky 1.90%

Tetraethylolovo – použití

Tetraethylolovo se používalo jako aditivum do benzínu pro zvýšení oktanového čísla, čímž se předcházelo předčasné detonaci a umožnilo to zvýšení kompresního poměru a tak i účinnosti.

Tetraethylolovo se začalo využívat nejprve v USA, v Evropě se prvně používal alkohol.

Výhodou ethylovaného benzínu byl větší energetický obsah a výhody ve skladování, takže se postupně přešlo na olovnatá paliva.

Výhodou využití tetraethylolova oproti ostatním antidetonačním činidlům nebo vysokooktanovým směsím byla jeho malá spotřeba.

Ostatní antidetonační činidla se musí mísit v daleko větším poměru a mají menší energetické hladiny.

Tetraethylolovo – použití

Při použití alkoholu absorbuje palivo vzdušnou vlhkost a to pak může vést ke korozi palivového potrubí.

Rozpustnost ethylolova v benzínu je vysoká, zatímco alkohol je málo rozpustný a tato rozpustnost ještě klesá s rostoucí vlhkostí paliva.

Časem se mohou v palivovém systému vytvořit kapičky až kaluže vody a způsobit tak riziko zamrznutí palivového potrubí.

Vysoká vlhkost paliva také může způsobit biologickou kontaminaci a některé bakterie jsou dokonce schopné růst na rozhraní voda/benzín a tvořit tak shluky v palivovém systému.

Tetraethylolovo – použití

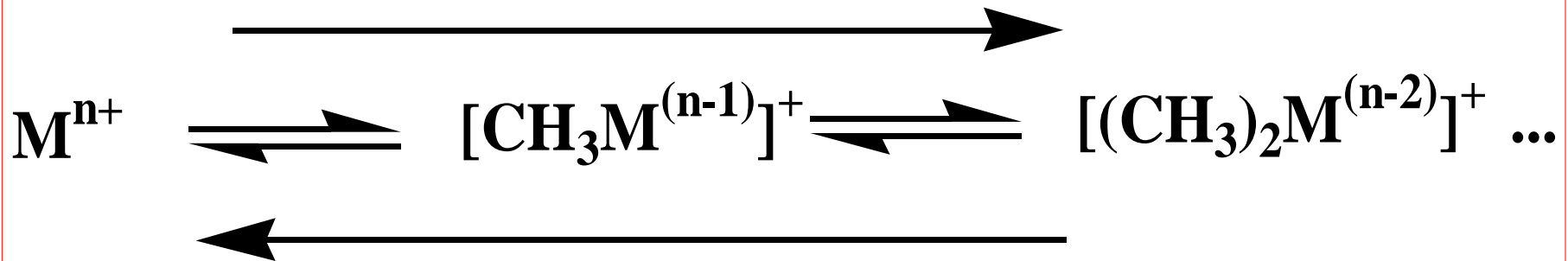
Ve většině západních zemí se přestala olovnatá paliva používat koncem 20. století kvůli znečištění ovzduší.

Použití tetraethylolova jako aditiva mělo za následek znečištění katalytických konvertorů.

Od roku 2007 jsou celosvětově rozšířená bezolovnatá paliva s výjimkou několika zemí (Jemen, Afgánistán a Severní Korea, omezená dostupnost - některé země severozápadní Afriky, Irák, Jordánsko a Palestina).

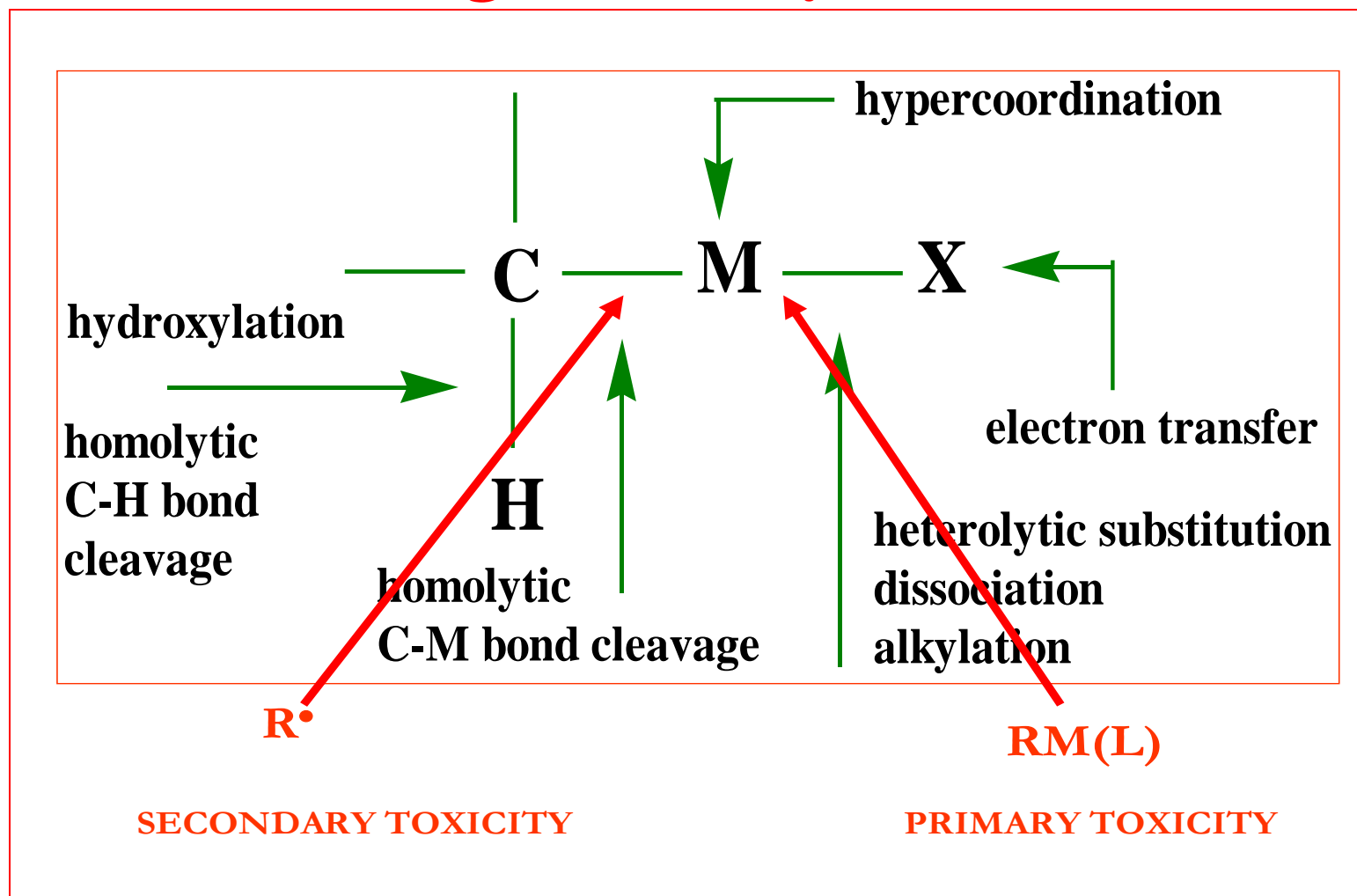
Přenos methylu při environmentální biomethylaci Hg, Sn, Pb

Methylation (*biochemical C-1 transfer*):

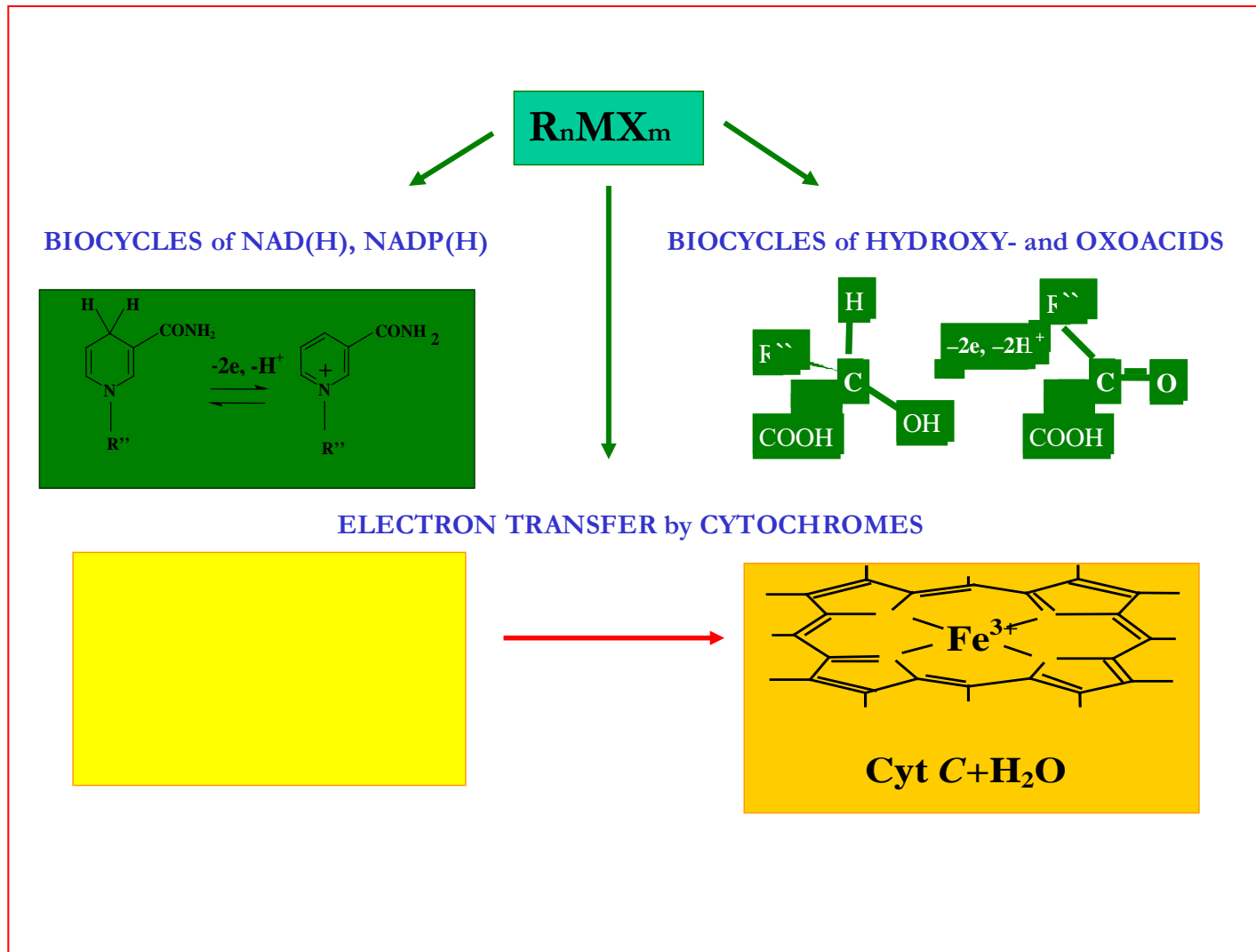


Demethylation (*non-specific enzymatic reactions*):

Molekulární mechanismus biologického účinku organokovových látek



Respirace



Organo As sloučeniny

Lékařství – léčba rakoviny; zemědělství – herbicidy, ošetřování bavlny.

Methylace arseničnanů

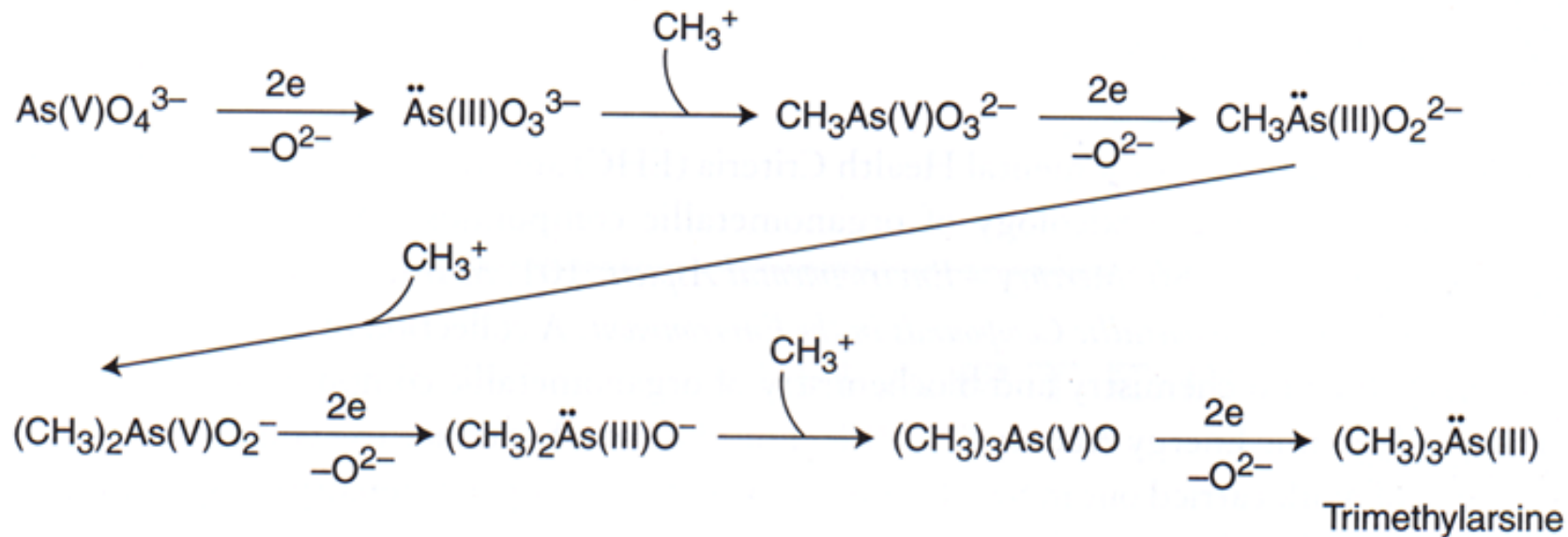


FIGURE 8.6 *Methylation of arsenate. After EHC 18.*

Organo Sn sloučeniny

Tetra-organocín R_4Sn ; tri-organocín R_3SnX ; di-organocín R_2SnX_2 ; mono-organocín $RSnX_3$

R = butyl, fenyl, oktyl, methyl

X = chlorid, fluorid, oxid, hydroxid, karboxylát, thiolát

Tributylcín (TBT) chlorid, trifenylcín (TPT) chlorid

Organo Sn sloučeniny - vlastnosti

Obecně se dá jejich struktura vyjádřit vzorcem $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_n\text{S}_n\text{-X}$ a $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn-X}$, kde X je aniontová skupina či skupina kovalentně vázaná přes heteroatom.

Příkladem je tributylcínoxid (TBTO; CAS: 56-35-9) a trifenylcínhydroxid (TPTOH; CAS: 76-87-9).

Rozpustnost ve vodě je 4 mg.l^{-1} pro TBTO a 1 mg.l^{-1} pro TPTOH při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a pH 7.

Tlak par je $7,5 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}$ při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ pro TBTO a $3,5 \times 10^{-8} \text{ mm Hg}$ při $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pro TPTOH.

Jejich hydrofobicita je poměrně vysoká s $\log K_{\text{OW}}$ 3,19 - 3,84.

Organo Sn sloučeniny - vlastnosti

Většinou nízká mobilita – nízká tenze par ($10^{-4} - 10^{-11}$ mm Hg při 20 °C); nízká rozpustnost ve vodě (5 - 50 mg.l⁻¹), vysoká afinita k půdám a organickým sedimentům ($K_{OW} - 10^3 - 10^5$).

Doba života – voda – 3 - > 60 dnů, půdy – 47 – 140 dnů, sedimenty – stovky dnů (povrch sedimentů), > 10 let (podpovrchové vrstvy).

Bioakumulace (BCFs: $10^2 - 10^6$, tributylcín - nejvyšší) a bioobohacování (málo účinné), persistence v zemědělských ekosystémech.

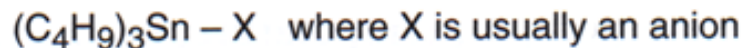
Organo Sn sloučeniny - použití

Odolnost vůči teple – PVC stabilizátory ($5-20 \text{ g.kg}^{-1} \text{ PVC}$) – mono- a diorgano Sn,

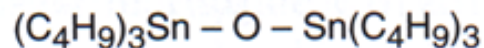
Biocidy – fungicidy, akaricidy, protihnílné nátěry, ošetřování dřeva, moluskocidy, slimacidy, průmyslové katalyzátory – PUF, silikon.

Tributylcín

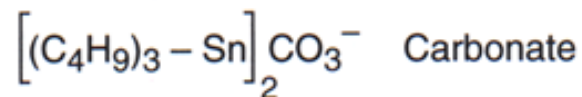
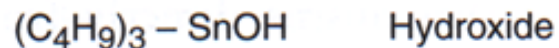
General formula



Tributyltin oxide



Forms existing in water



Metabolism

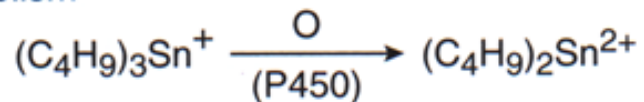


FIGURE 8.5 *Tributyltin.*

Tributylcín – vstup do vody

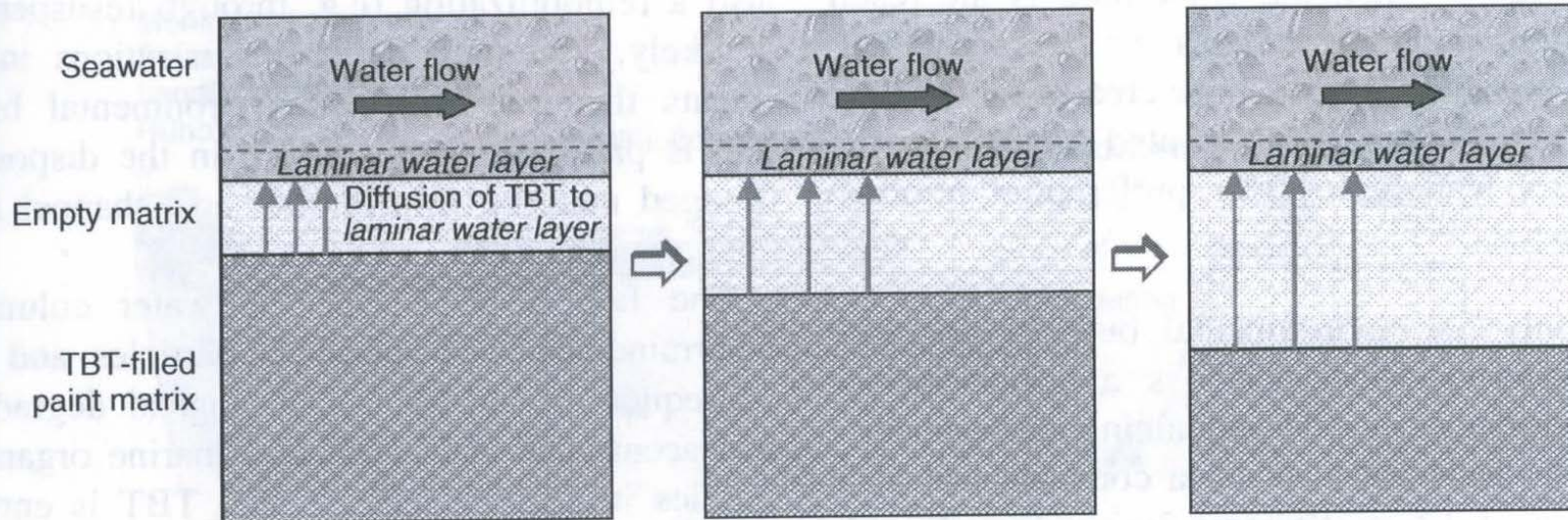


Figure 2.20.9. Crosscut of a conventional antifouling paint film: representation of the biocide release (redrawn after [61]).

Tributylcín – mechanismus působení preventivního nátěru

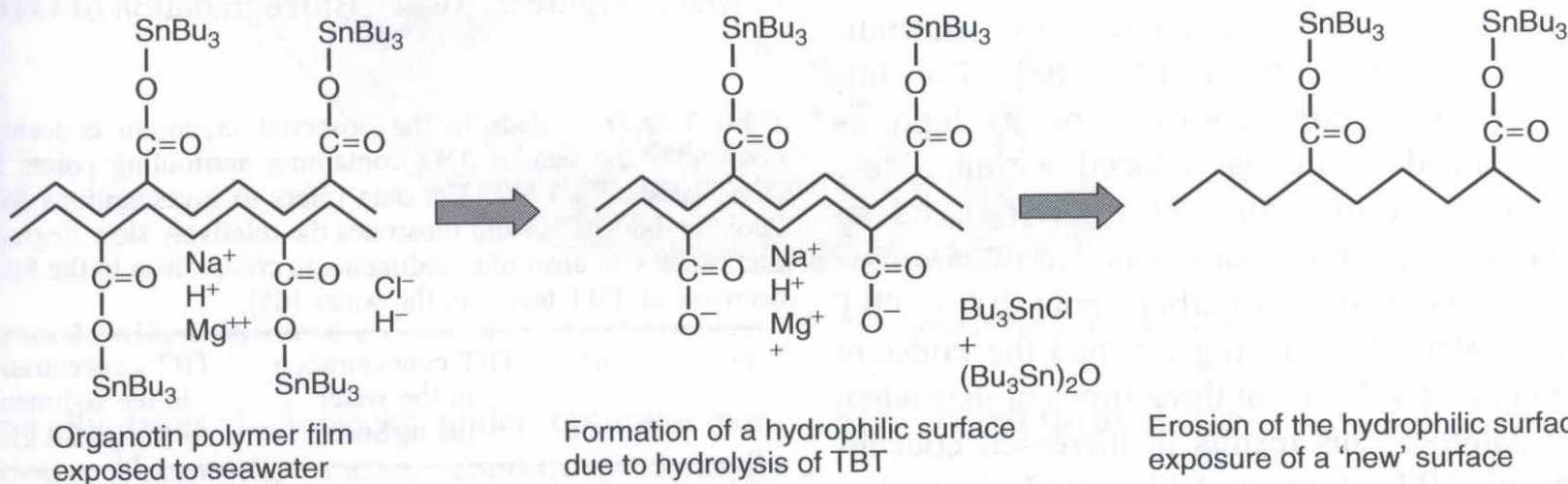


Figure 2.20.10. Mechanism of action of self-polishing TBT-based copolymers to prevent fouling: while the bioactive TBT is chemically fixed to the polymer backbone, a controlled and slow reaction with the seawater takes place at the paint surface and guarantees a constant but very low TBT release. This is the fundamental requirement for self-polishing properties, which could not be achieved by other techniques so far (after [61]).

Tributylcín – mechanismus působení preventivního nátěru

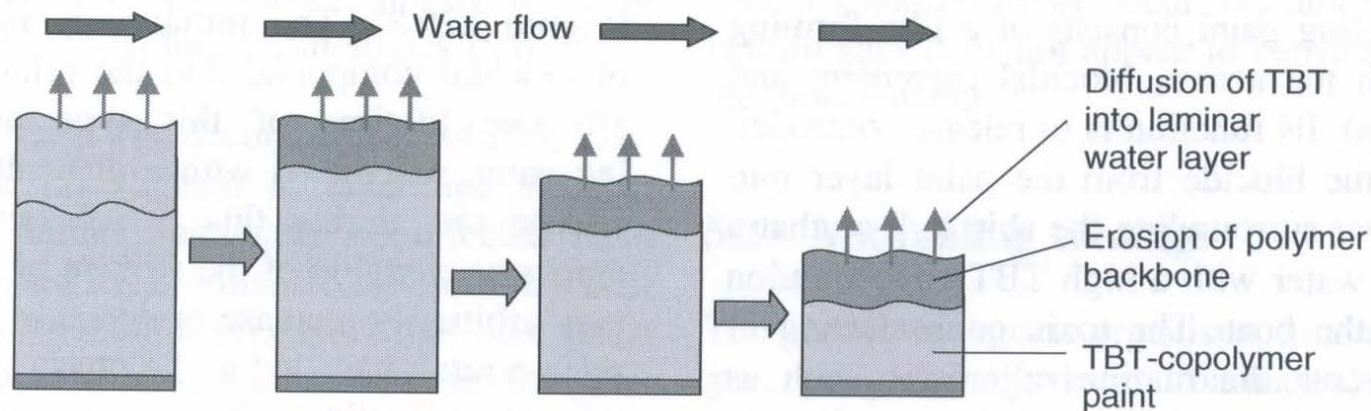
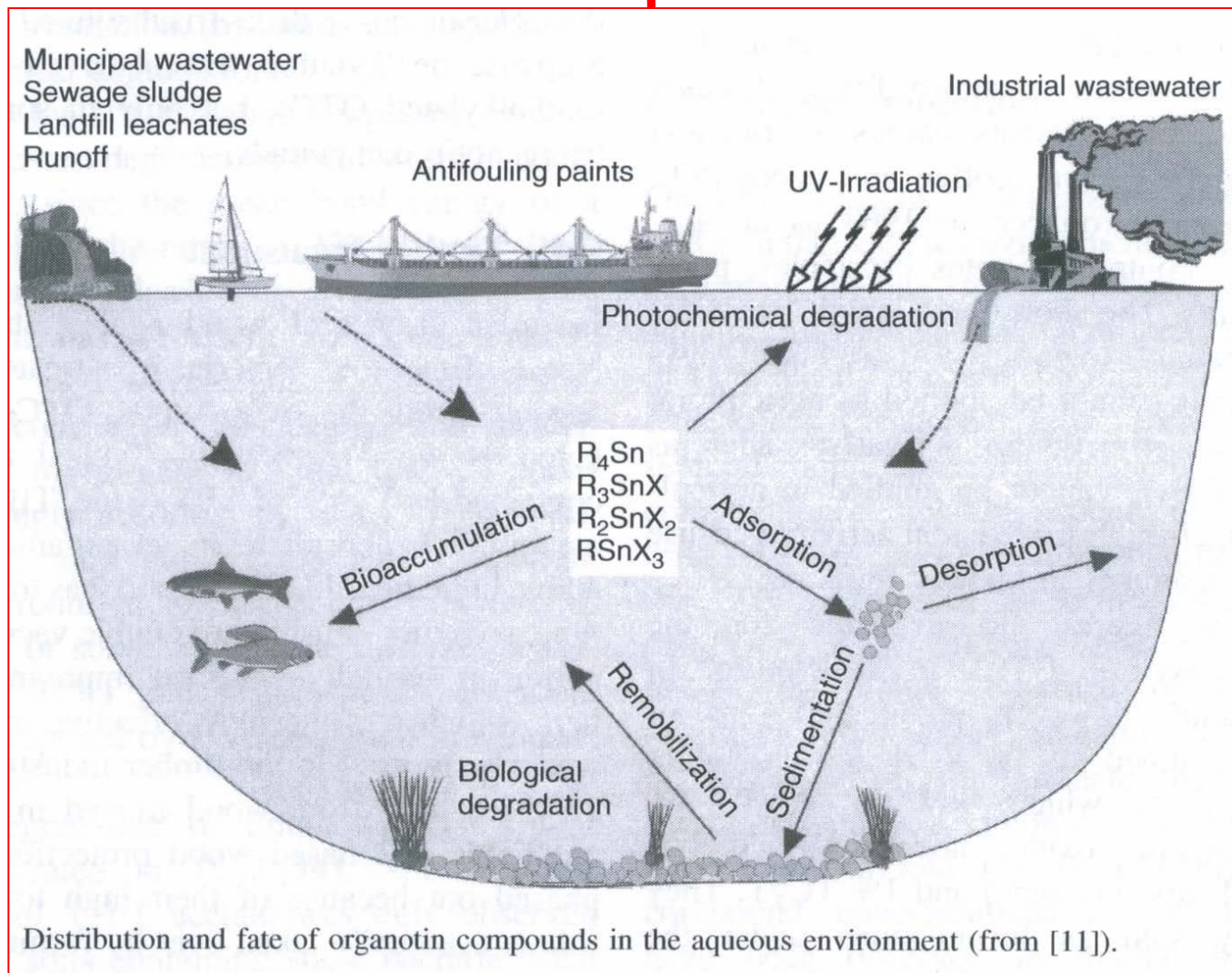


Figure 2.20.11. Cross-section of a self-polishing TBT-copolymer paint system, which illustrates the effect of continuous release of the active component while the polymer backbone is continuously eroded back to the hull. At the same time, smoothing of the surface occurs as a result of preferential removal of exposed areas of the paint layer (after [62]).

Distribuce a osud organických sloučenin cínu ve vodním prostředí



Tributylcín – stabilita za různých podmínek

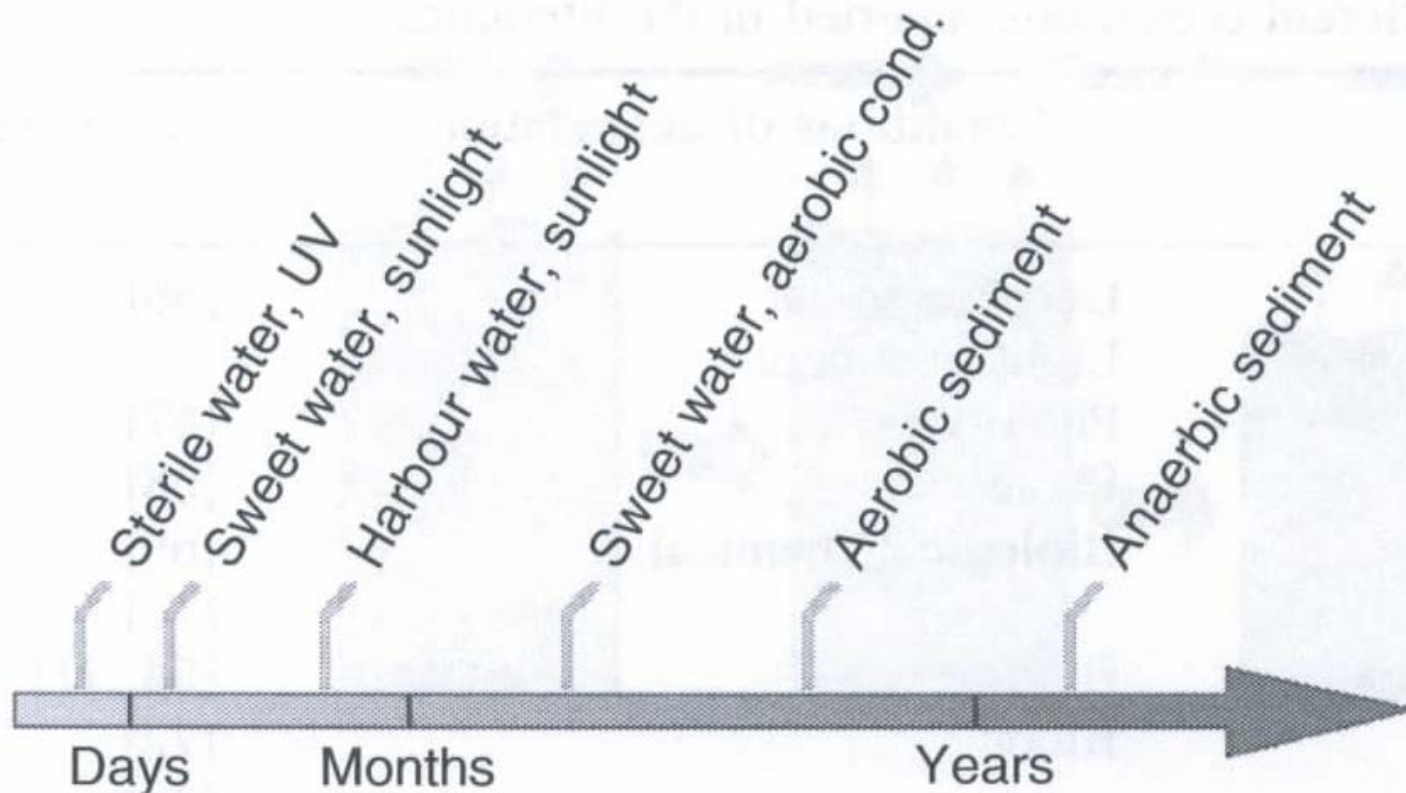
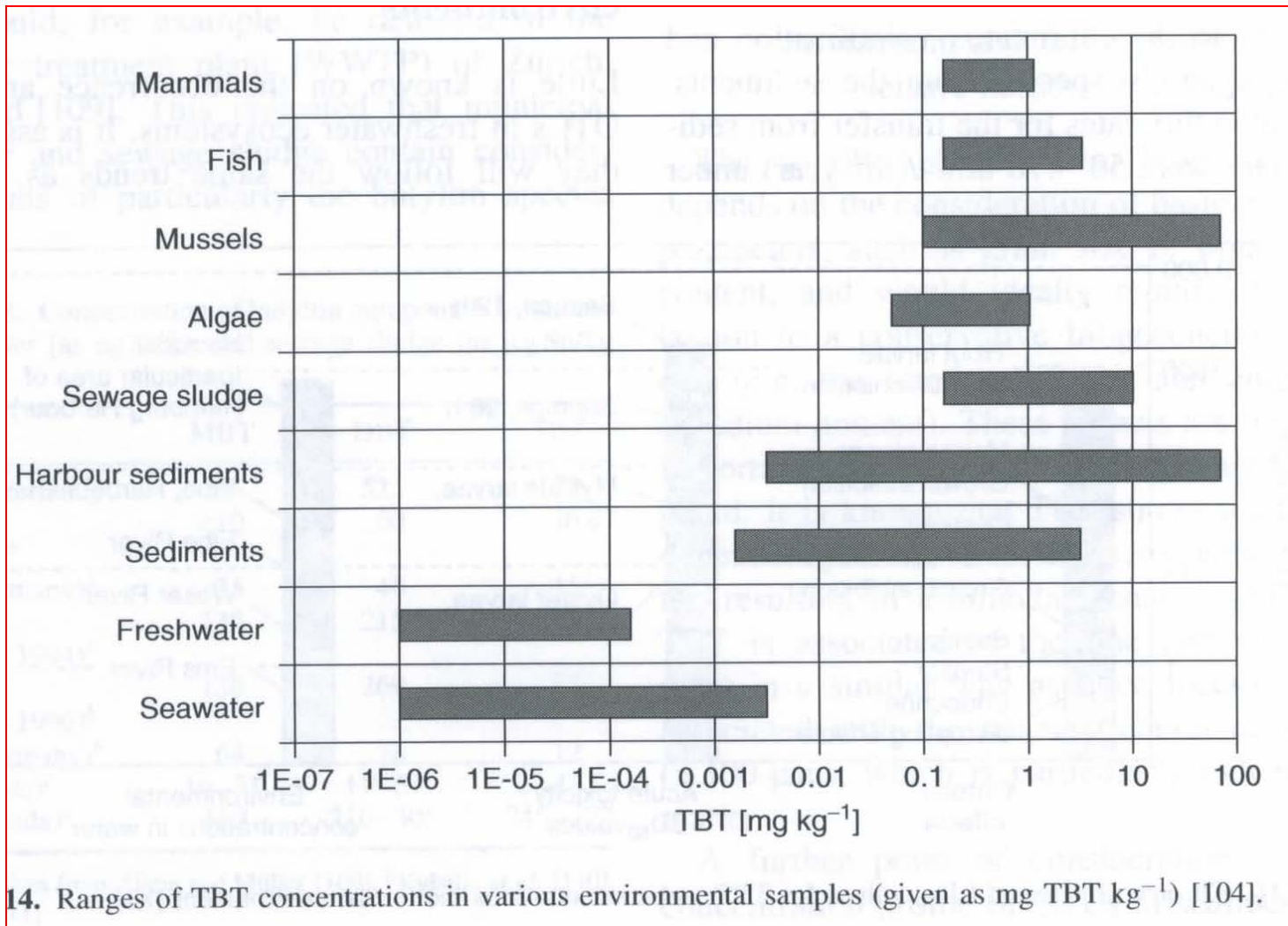


Figure 2.20.13. Stability of TBT under different conditions, expressed as their half life (from [81]).

Tributylcín – výskyt v environmentálních vzorcích



Environmentální transformace organických sloučenin cínu

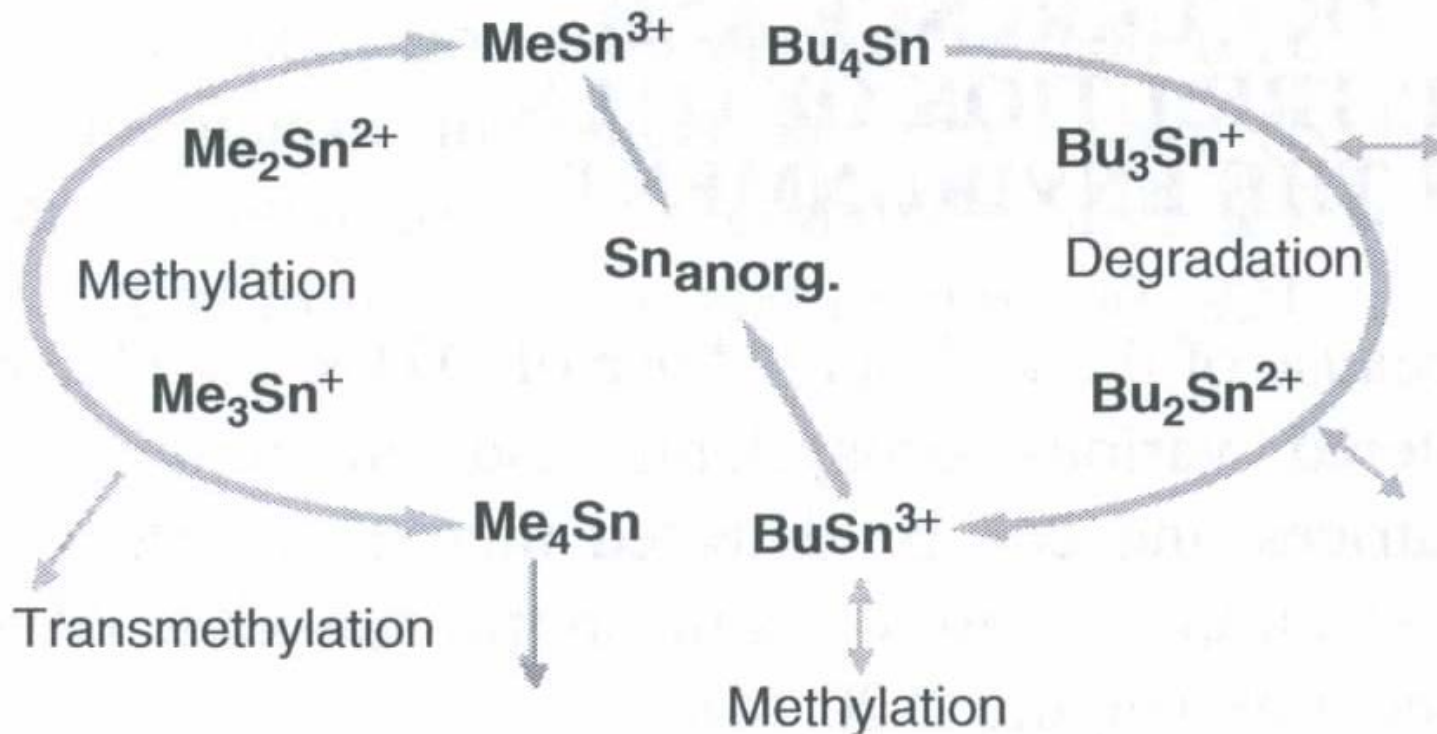
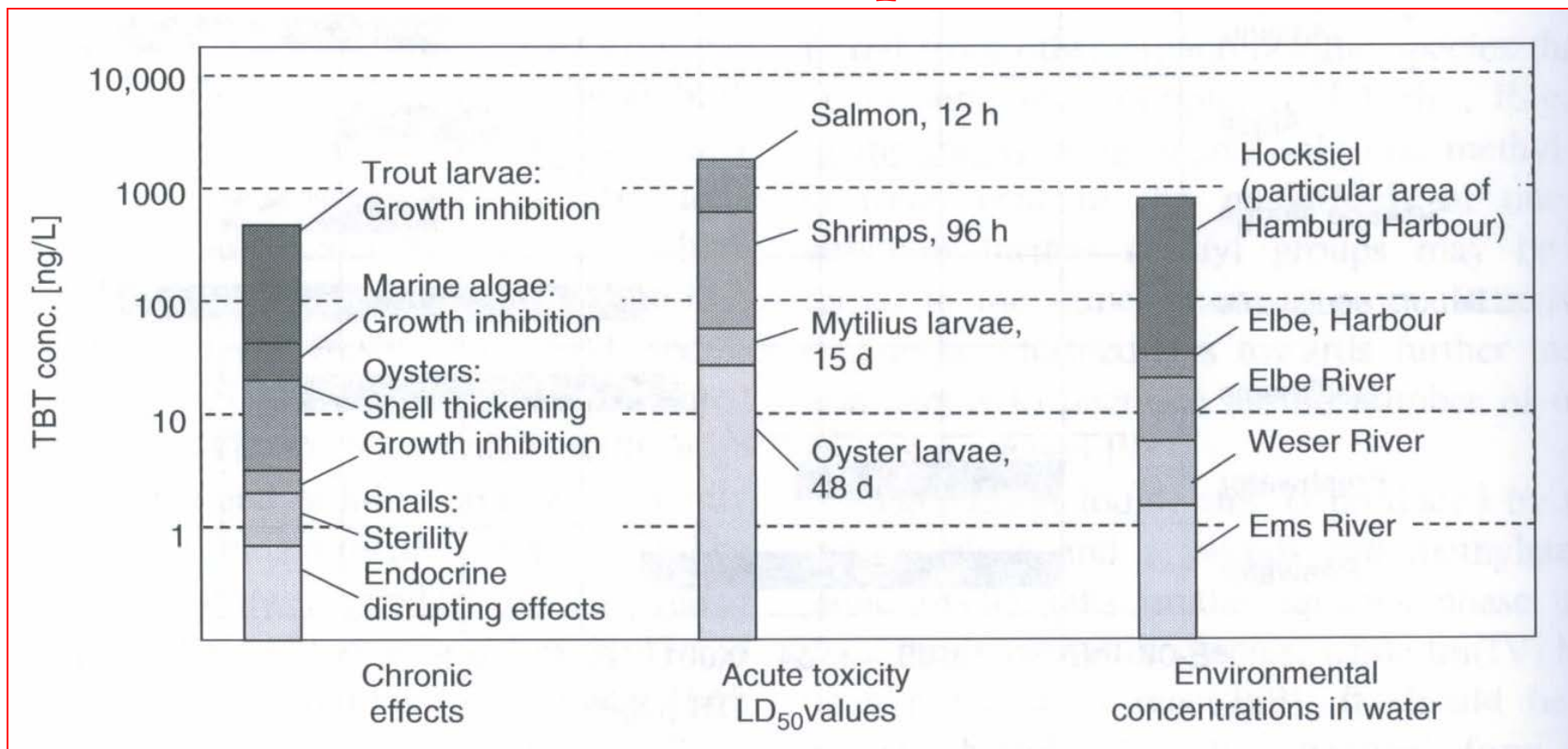


Figure 2.20.15. Transformation pathways of OTCs in the environment [81].

Tributylcín – chronické účinky, LD50 a reálné koncentrace v prostředí



Organo Si sloučeniny

Silikony – oligomerní siloxany (alternativní střídání Si a O atomů).

Produkce – západ 1982 – ca 402 000 t – produkce roste o 10-20 % ročně.

Polydimethylsiloxany (PDMS) – kapalné formy – dielektrika, hydraulické a brzdné kapaliny, syntetická maziva, leštidla, barvy; tuhé formy – lékařské nástroje, roury, uzávěry, izolátory, lamináty.

Drahé, málo využívané.

Netěkavé, extrémně nízké koncentrace ve vodách, detekován v sedimentech.

Odolné vůči biodegradaci, ale chemicky rozložitelné.