

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

Vybrané typy environmentálních polutantů

(07/01)

Organochlorové látky (OCCs) – přírodní;
antropogenní (HCX, PCBzs, PCPs)

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

PBTs - svět zkratek: chtěné/nechtěné látky

- ↪ **PCBzs** – polychlorované benzeny, rozpouštědla, meziprodukty
- ↪ **PCPs** – polychlorované fenoly, PeCP - pentachlorfenol, široká distribuce v prostředí díky aplikaci v impregnaci dřeva

Polychlorované benzeny (PCBzs)

S výjimkou PCBzs existuje jen málo informací o kumulaci těchto sloučenin na trofických úrovních nižších a vyšších než jsou ryby

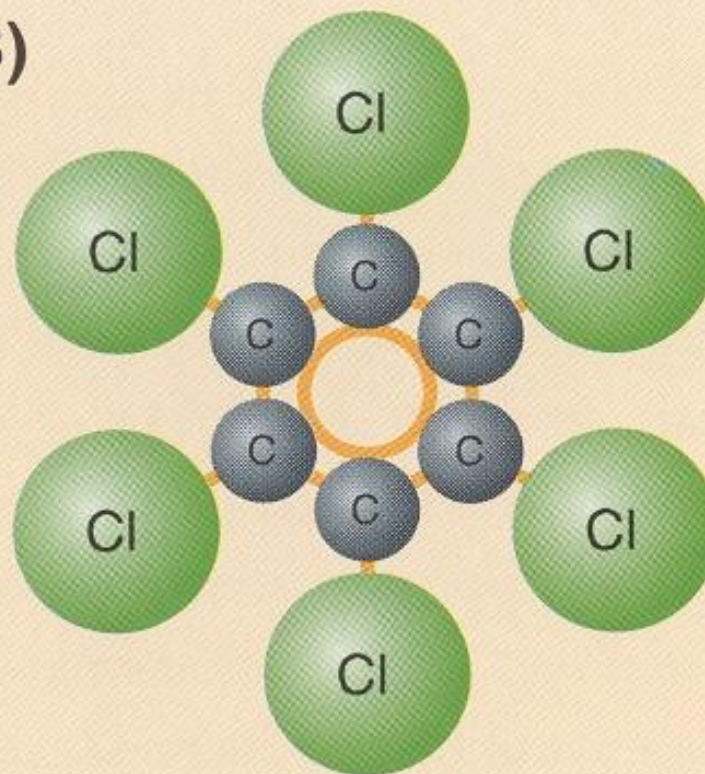
PCBzs

- ↪ **Použití** jako insekticidy, rozpouštědla, meziprodukty pro syntézu jiných látek
- ↪ **Hexachlorbenzen** – nejvíce používán, akumulace na všech trofických úrovních
- ↪ Níže chlorované se **kumulují** na nižších trofických úrovních (bezobratlí, ryby), méně na vyšších (savci, ptáci) – zřejmě metabolizovány

Hexachlorobenzen

Hexachlorobenzene (HCB)

The HCB molecule consists of a single fully chlorinated benzene ring, making it one of the simplest of the chlorinated hydrocarbons.



Polychlorované benzeny (PCBzs)

- ↪ 12 izomerů (mono – hexa)
- ↪ Všudypřítomné
- ↪ Rozdílné vlastnosti

Molekulová hmotnost	113 – 285
Bod varu	132 – 326 °C
Bod tání	-45,5 – 231 °C
log K_{ow}	2,84 – 5,97
Tenze par	11,8 - 1,68 * 10 ⁻⁵ mm Hg

Zdroje

- ↪ Antropogenního původu
- ↪ Chemická výroba, meziprodukty
- ↪ Rozpouštědla, mazadla, teplotnosná média
- ↪ Zemědělství - složky herbicidů, pesticidů
- ↪ Spalovny
- ↪ DiCBs – deodoranty
- ↪ Opětovné uvolnění z dříve kontaminovaných matric

Osud

- ↪ Málo rozpustné ve vodě
- ↪ Těkavé
- ↪ Vytěkání tlumí adsorpce na půdu
- ↪ Adsorpce na sediment
- ↪ Schopnost biokoncentrace
- ↪ HCB – dálkový transport

Toxicita

Délka expozice, zdravotní stav organismu

Akutní účinky:

↪ podráždění kůže, očí, dýchacích cest

Chronické účinky:

↪ vliv na játra, ledviny, nervový systém

↪ vliv na reprodukci (hmotnost mlád'at)

↪ HCB – možný lidský karcinogen

↪ v koncentraci běžně se v prostředí vyskytující nejsou toxické

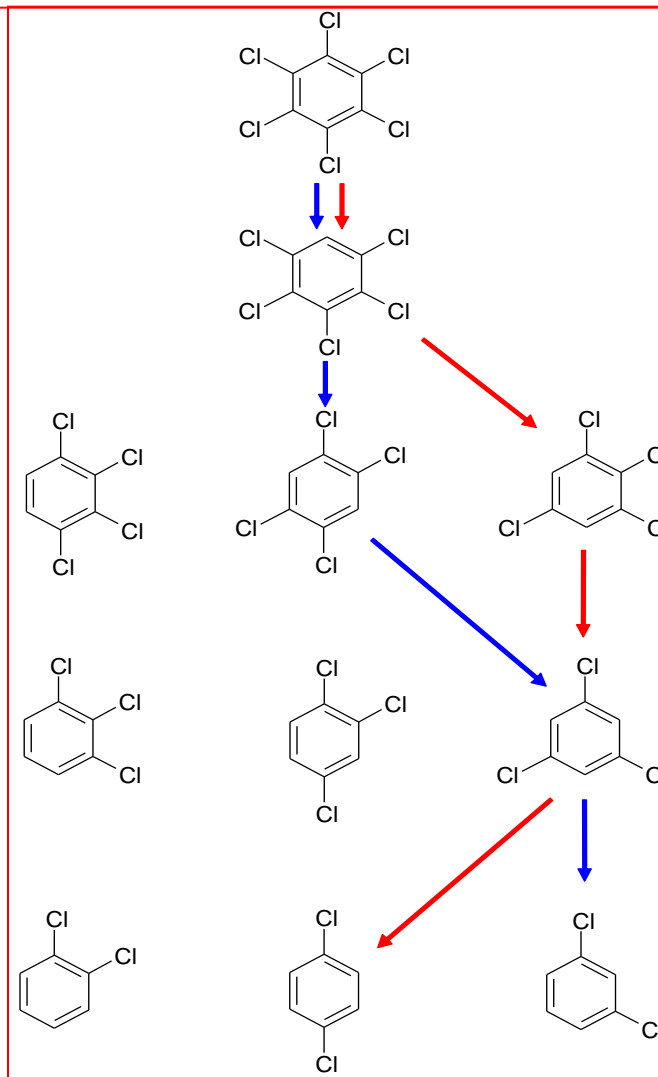
Polychlorované benzeny (PCBzs)

— thermodynamic calculation
— experimental results

o-chlorine positions → PCBs
(time dependent)

base conditions

hydroxydiphenyl ether → PCDDs/Fs

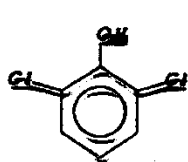


Polychlorované fenoly (PCPs)

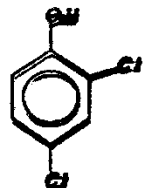
Nejznámější je **pentachlorfenol (PeCP)**, používán k ochranným nátěrům a impregnaci dřeva; často významně kontaminován PCDDs/Fs (spoluprodukty při výrobě pentachlorfenolu)

- ↪ PCPs jsou **spoluprodukty při bělení celulózy**
- ↪ Hydroxylová skupina může být **biomethylována** mikroorganismy za vzniku hydrofobnějších a více bioakumulovatelných anisolů
- ↪ Ve vyšších organismech PCPs **snadno konjugují s glukuronidem**
- ↪ **Biodostupnost** výrazně ovlivněna hodnotou pK_a , která závisí na počtu a umístění atomů chloru

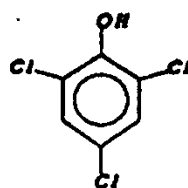
Polychlorované fenoly, guajakoly, katecholy



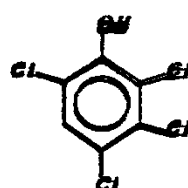
2,6DCP



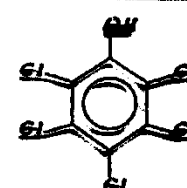
2,4DCP



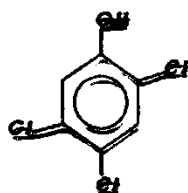
2,4,6TCP



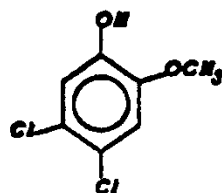
TeCP



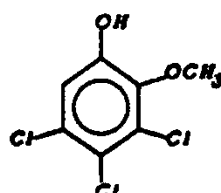
PeCP



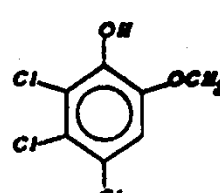
2,4,5TCP



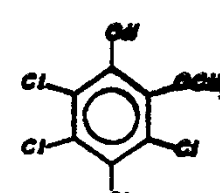
4,5DCG



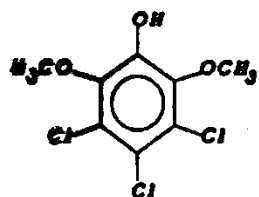
3,4,5TCG



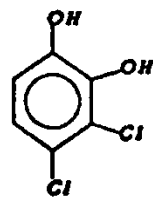
4,5,6TCG



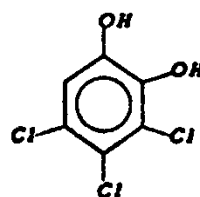
TeCG



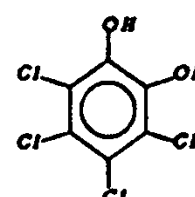
DMP



3,4DCC



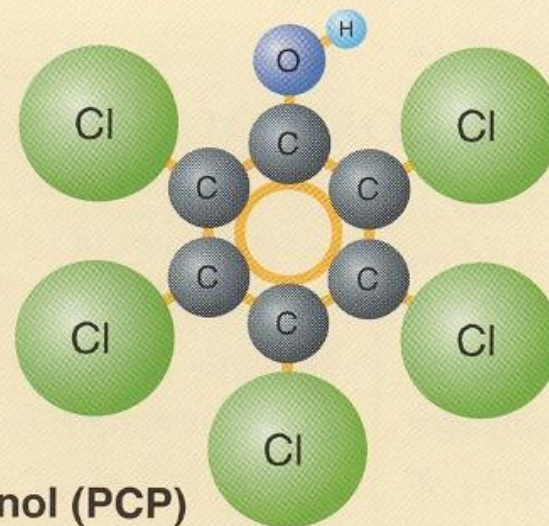
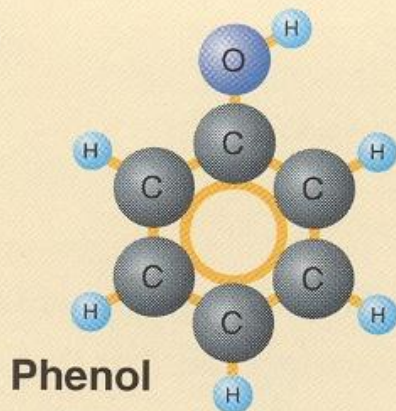
3,4,5TCC



TeCC

Polychlorované fenoly (PCPs)

Phenols



Phenol, the molecule which provides the starting material for the production of pentachlorophenol (PCP), consists of a benzene ring in which one of the hydrogen atoms has been replaced by a hydroxy (OH) group. The hydroxy group makes phenol a

polar (water-soluble) compound, but chlorination reduces its polarity. In pentachlorophenol, all five remaining hydrogen atoms of the benzene ring have been replaced by chlorine atoms, and this substance therefore has relatively low solubility in water.

PeCP – zdroje

↪ Spalovací procesy:

- Spalování materiálů s obsahem chloru nebo s obsahem plastických hmot (PVC)
- Vzdušná pyrolýza PCBs (požáry)
- Výfukové plyny z automobilů

↪ Výroba chlorfenolů

↪ Výroba hexachlorbenzenu

↪ Užití chlorfenoxyoctových kyselin a jejich derivátů

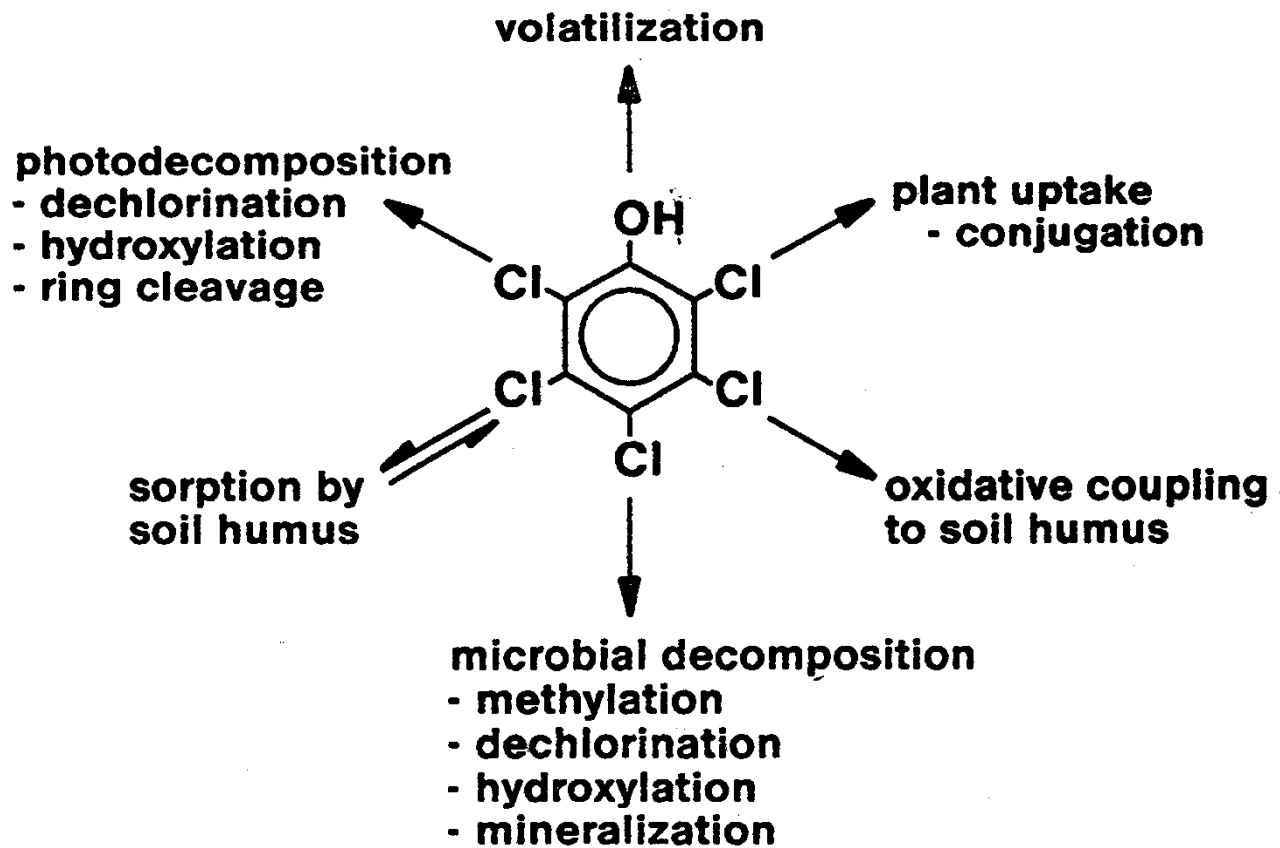
↪ Výroba PCBs

↪ Likvidace výrobků na bázi PCBs nebo odpadů tyto látky obsahující

PeCP – zdroje

- ↪ Výroba celulozy a papíru (chlorace)
- ↪ Konzervace dřeva
- ↪ Použití jako pesticidy
- ↪ Dezinfekce vody chlorem
- ↪ Kožedělný a textilní průmysl
- ↪ Environmnetální degradace chlorbenzenů

PeCP – osud v prostředí



Summary of the environmental fates of pentachlorophenol.

PeCP – osud v prostředí

Celosvětová produkce (1978): ~ 200 000 t ročně, z toho 90 000 t PeCP

PCPs – středně těkavé, cirkulují mezi vzduchem, vodou a půdou

Výskyt:

Ovzduší – do 10 ng.m⁻³

Pracovní ovzduší – pily – desítky mg.m⁻³, výroba v mg.m⁻³

Vody - ~ 1 mg.l⁻¹

Silně znečištěné vody – jednotky mg.l⁻¹, OV (dřevařský, chemický průmysl) – jednotky mg.l⁻¹

Sedimenty – desítky mg.g⁻¹, v okolí bodových zdrojů – jednotky mg.g⁻¹

Obratlovci ve vodách – 20-200 ng.g⁻¹

Degradace PeCP

↪ Abiotická

↪ Biotická

UV záření – rozklad během hodin až dnů

Fotodegradace ve vodách – rozklad na fenoly

Fotodegradace v ledu – tvorba PCBs, OH-PCBs, PCDDs/Fs

Biodegradace – bakteriální rozklad ve vodách při koncentracích desítek mg PCPs.l⁻¹ – hodiny až dny

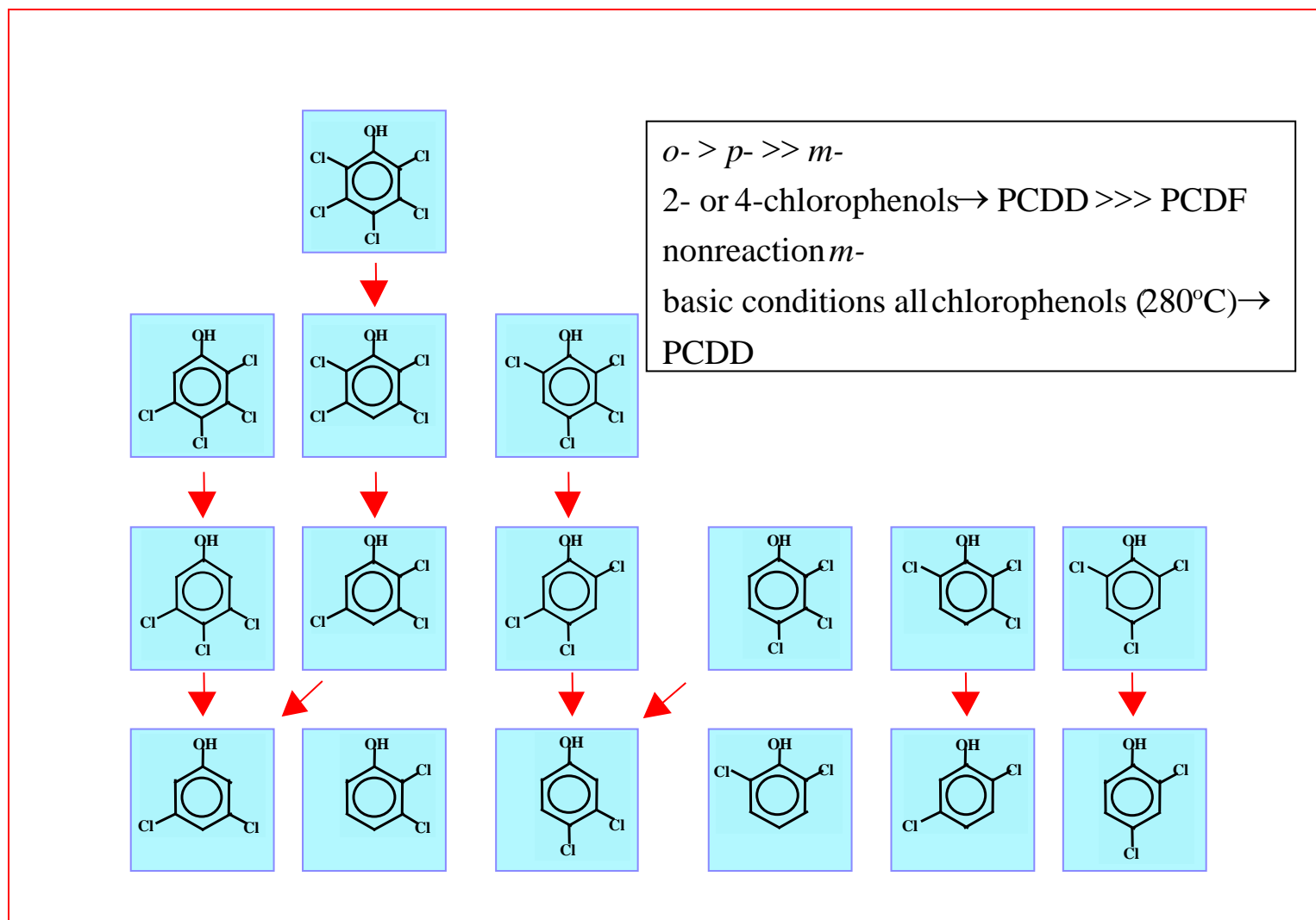
Nejnižší rozklad:

↪ Výše chlorované fenoly

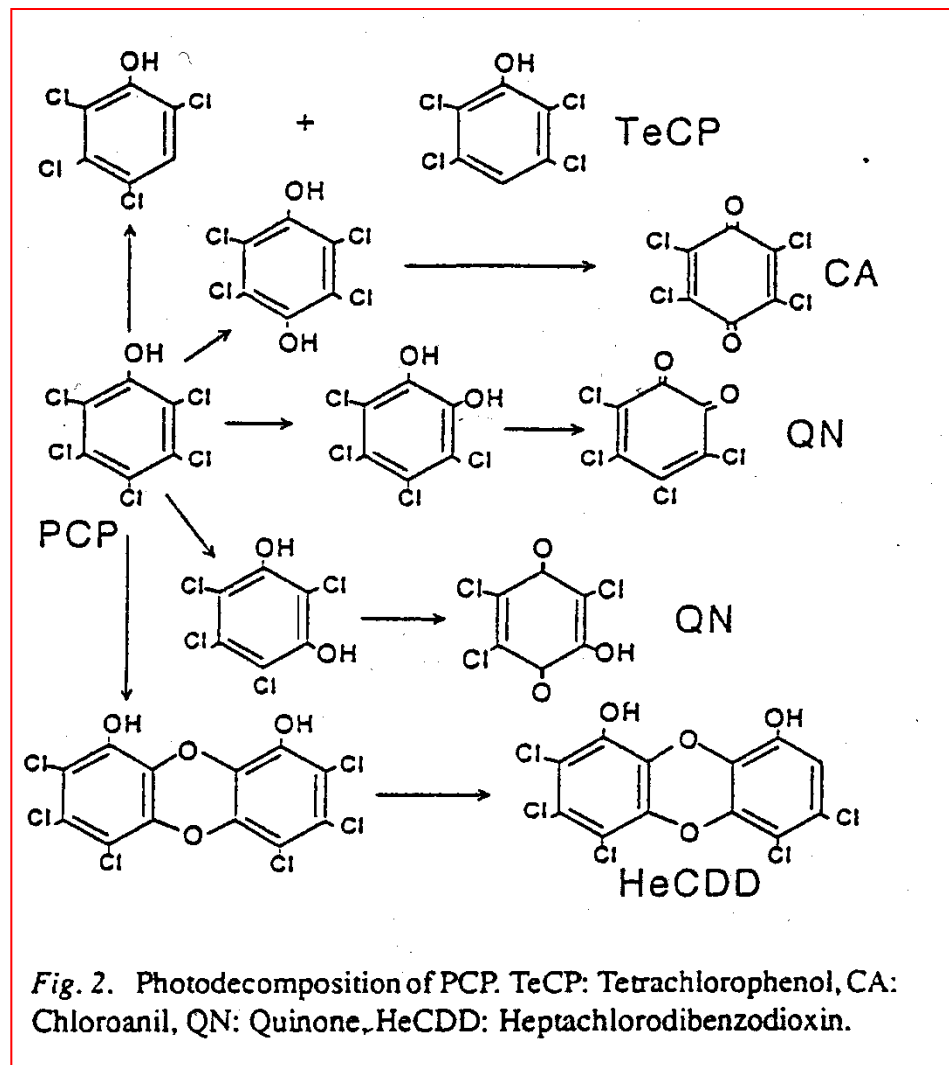
↪ Chlorfenoly substituované v m-poloze

↪ Aerobní rychlejší než anaerobní

PCPs – tepelný rozklad



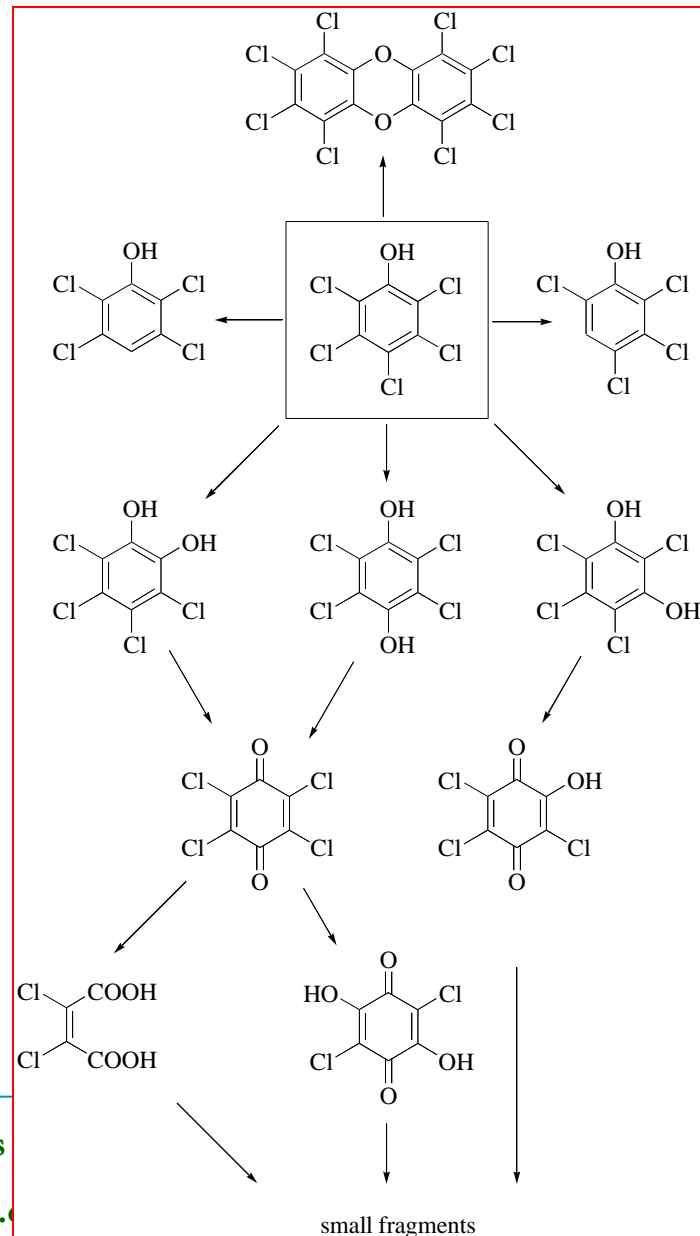
Fotorozklad PeCP



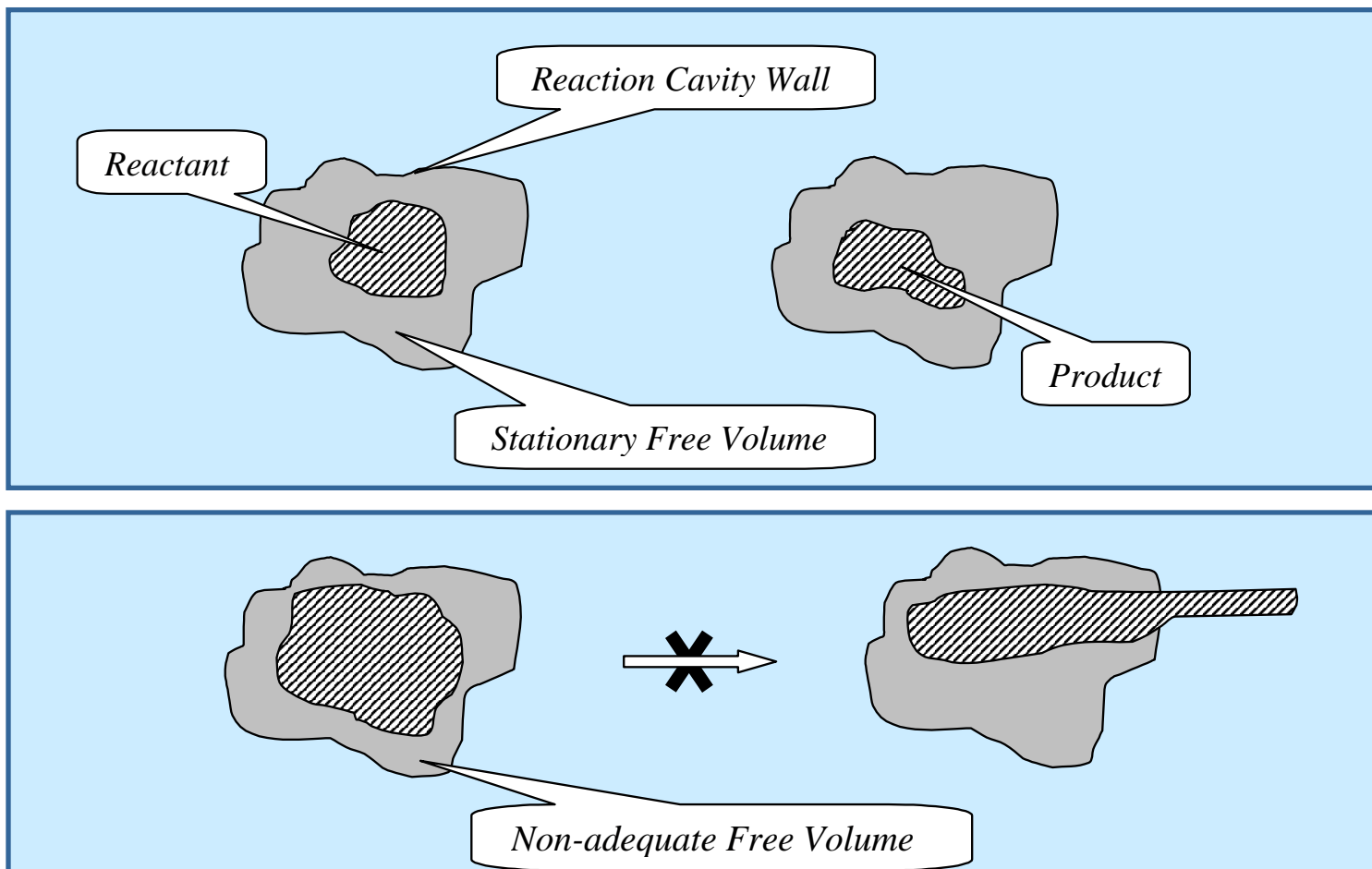
Fotorozklad PeCP

Dominantním abiotickým environmentálním degradačním procesem je především **fotolýza**, probíhající ve vodách, v ledu, na povrchu půd.

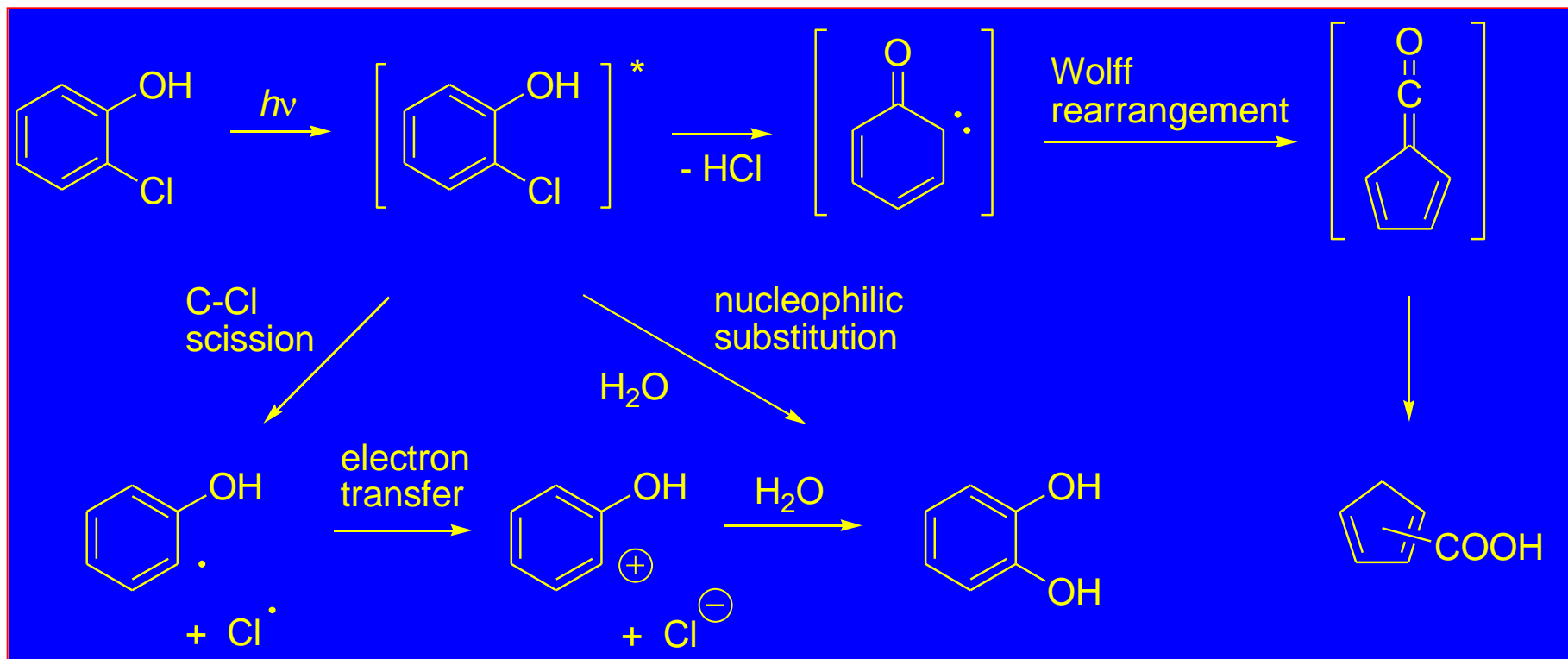
Základní degradační mechanismus ve vodách a na povrchu :



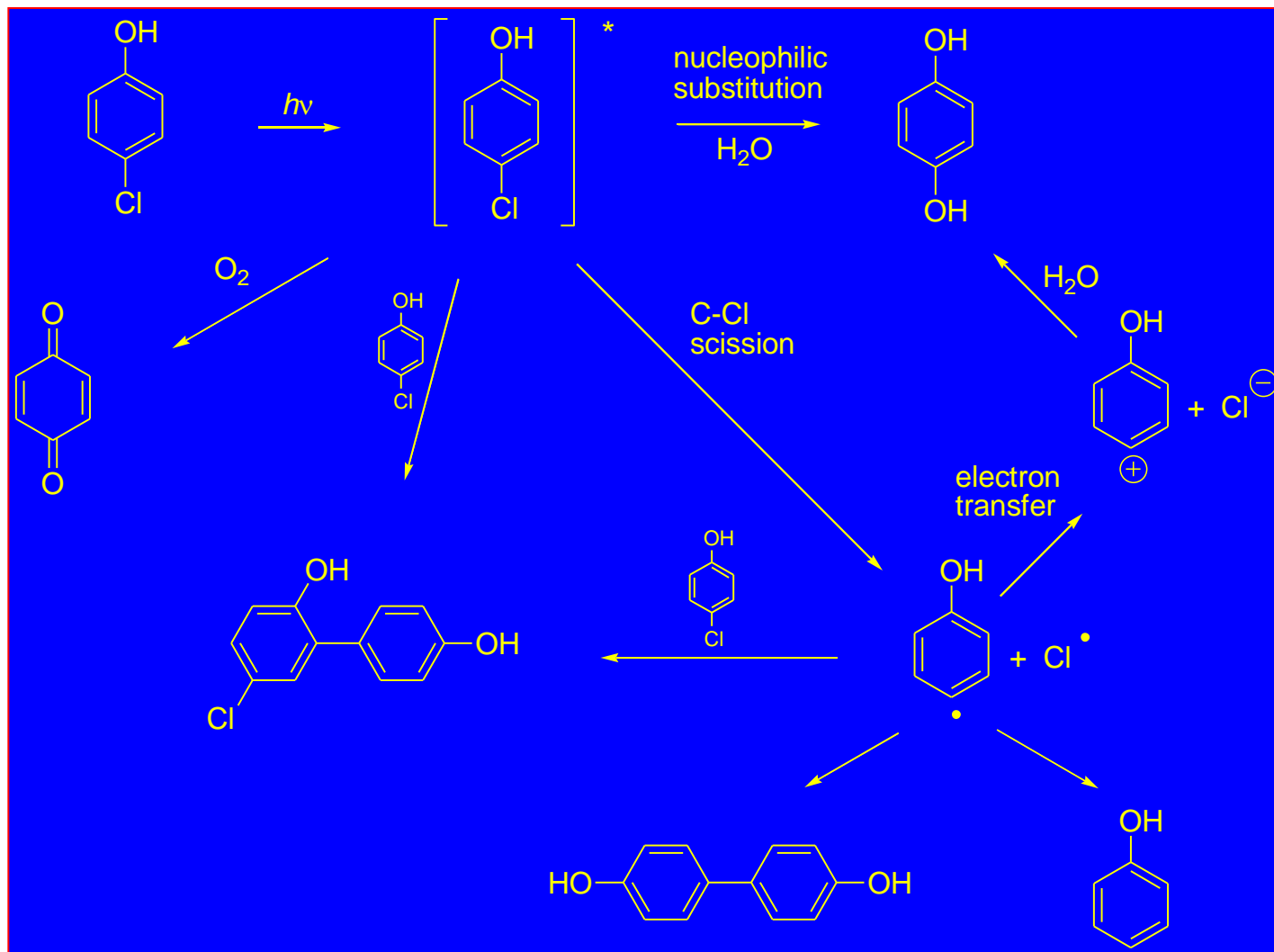
Reakce v ledu - účinná reakční kavita



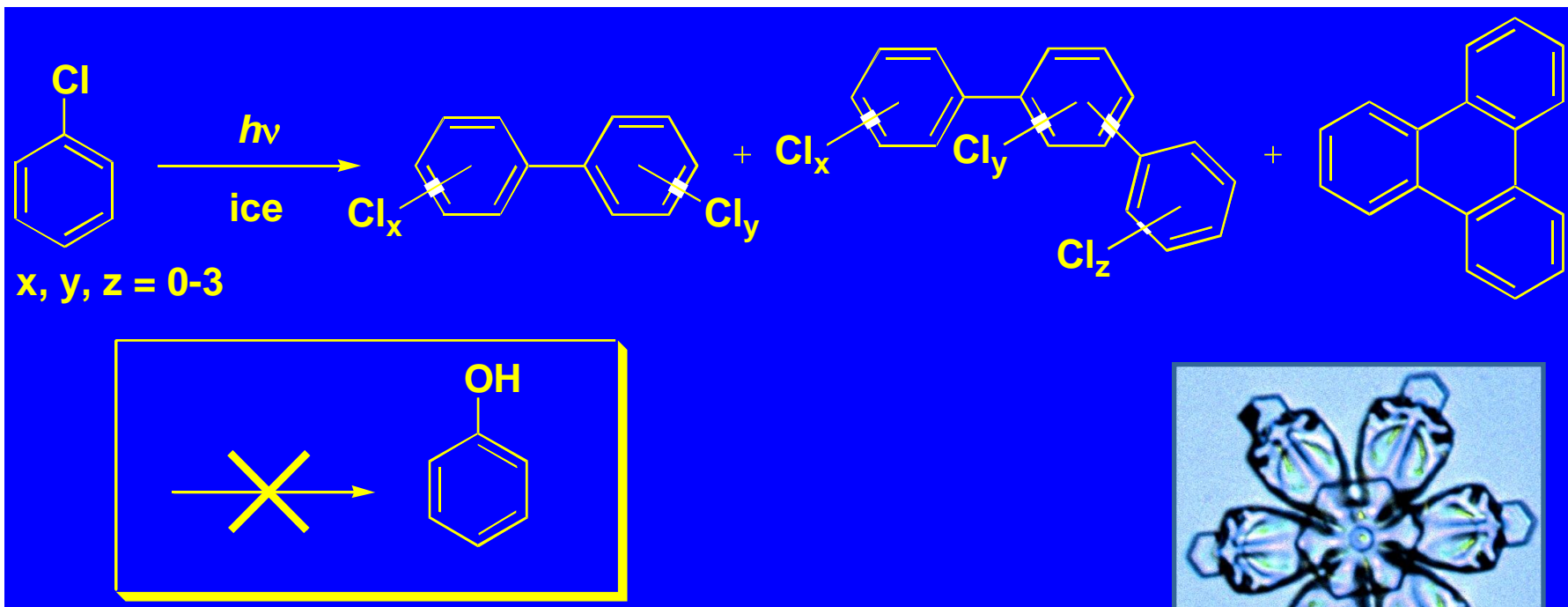
Fotolýza 2-chlorfenolu ve vodě



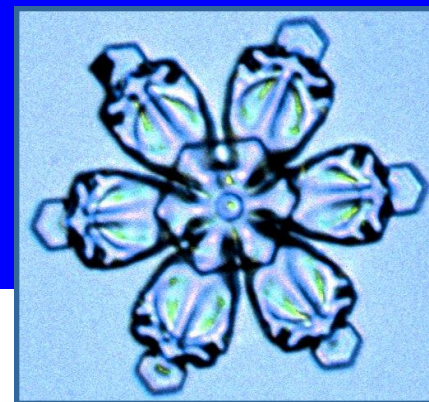
Fotolýza 4-chlorfenolu ve vodě



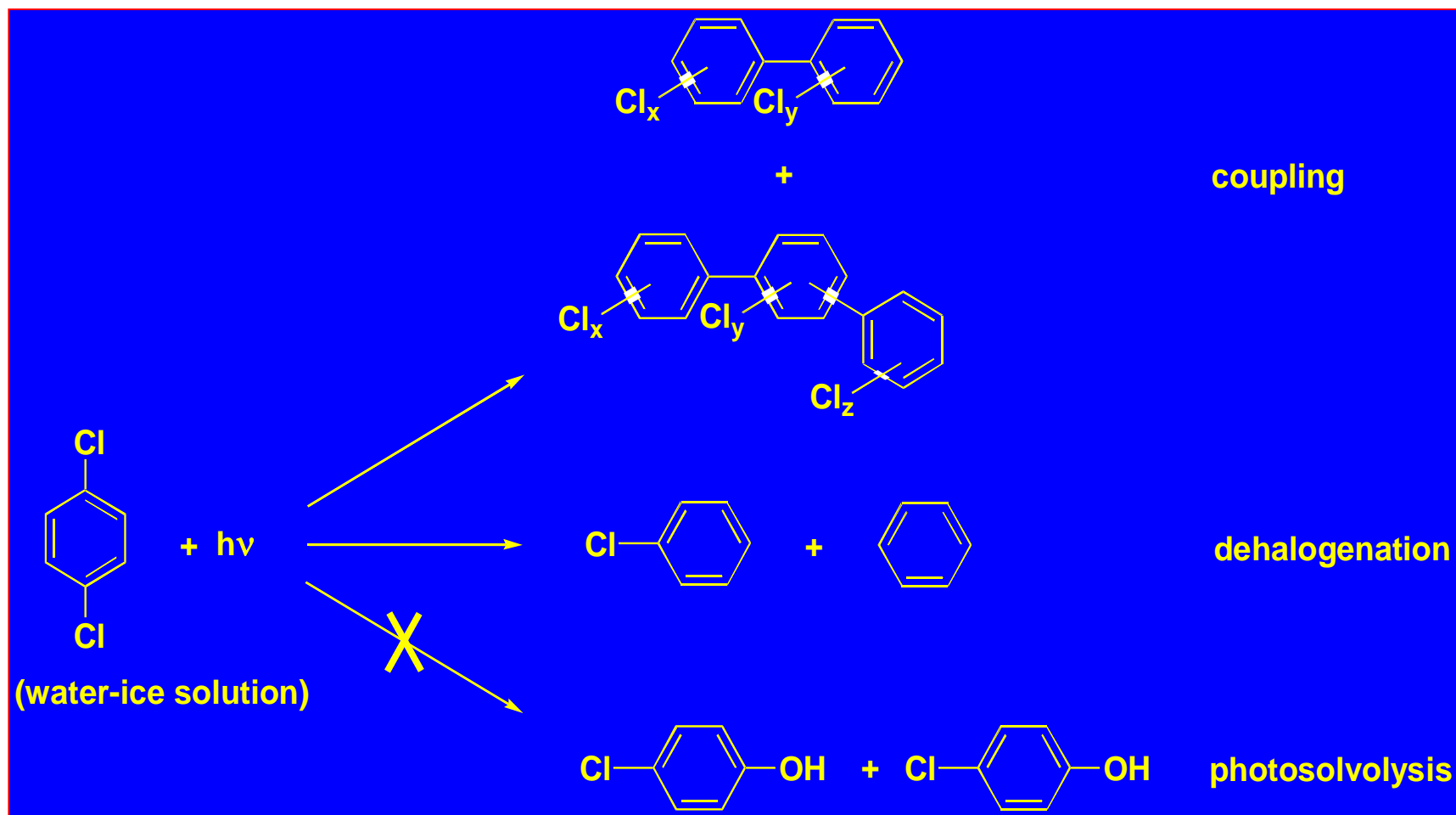
Fotochemie chlorbenzenu v ledu



Klán P., Ansorgová A., Del Favero D., Holoubek I.: *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 7785-7789



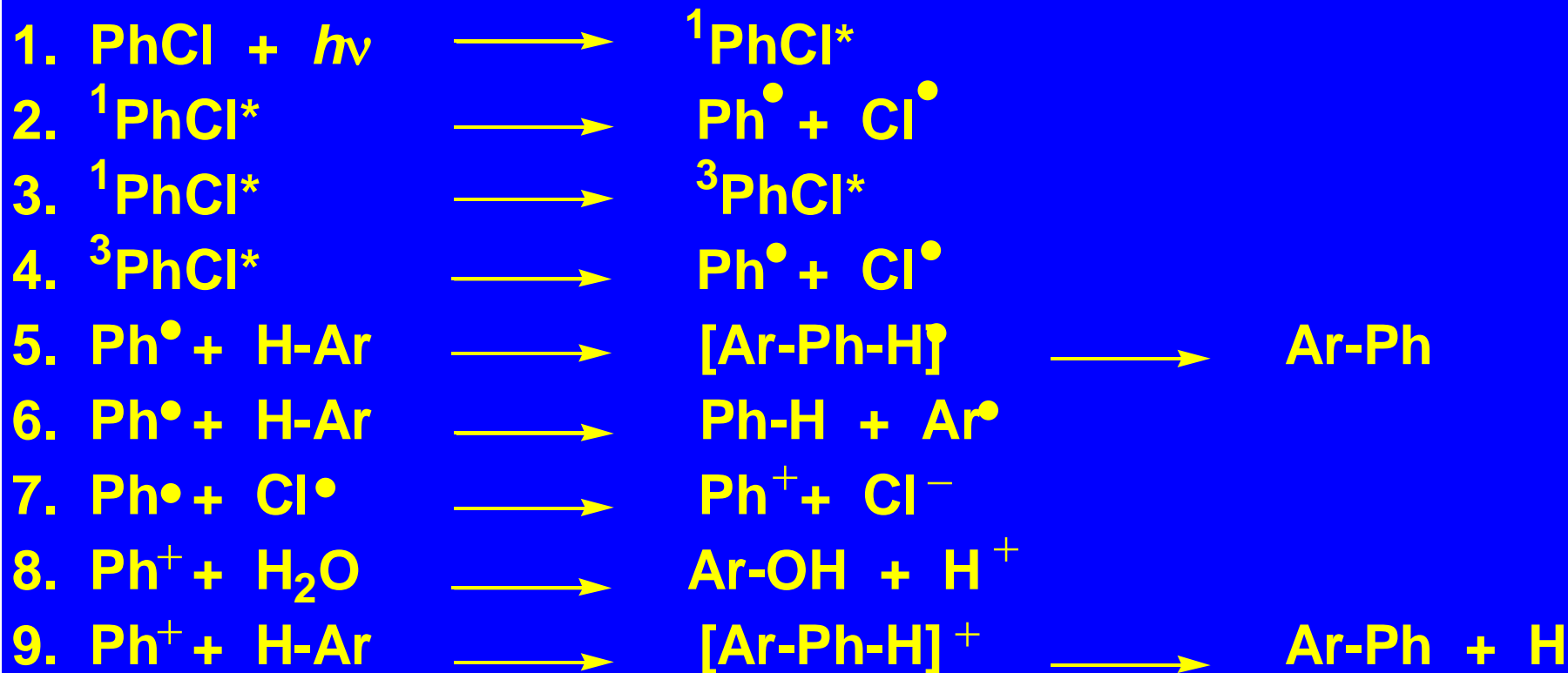
Fotochemie výšechlorovaných chlorbenzenů v ledu



Klán P., Del Favero D., Ansorgová A., Klánová J., Holoubek I.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2001, 8, 195-200

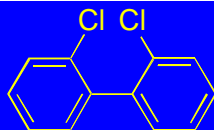
Fotochemie výšechlorovaných chlorbenzenů v ledu

Mechanismus:

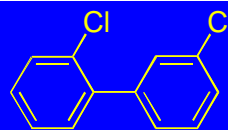


Fotochemie výšechlorovaných chlorbenzenů v ledu

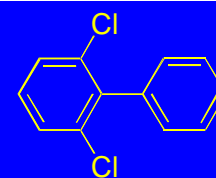
o-dichlorobenzene



PCB 4



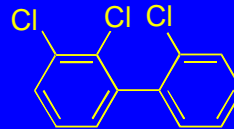
PCB 6



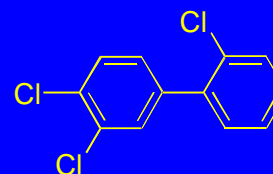
PCB 10



PCB 12

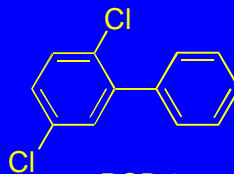


PCB 16

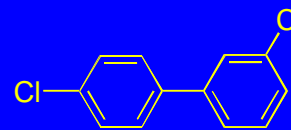


PCB 33

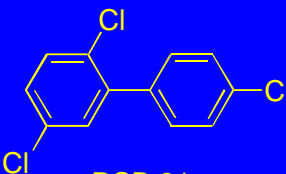
p-dichlorobenzene



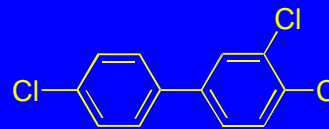
PCB 9



PCB 13



PCB 31

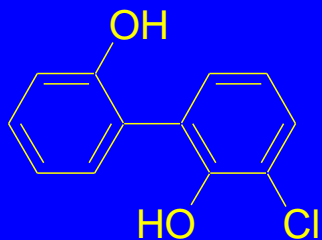
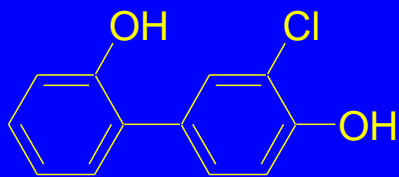


PCB 37

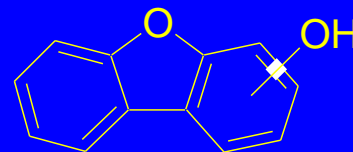
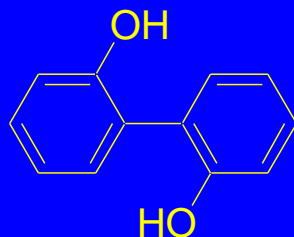
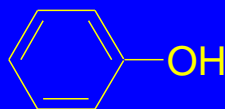
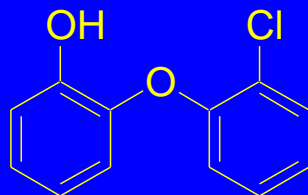
Fotolýza 2-chlorfenolu v ledu

2-chlorophenol ($\Phi = 0.03$)

major products



minor products

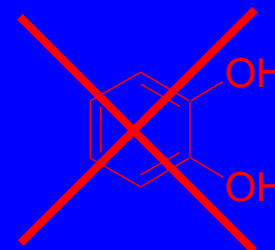


other chlorobiphenyldiols

other biphenyldiols

chloroterphenyltriols

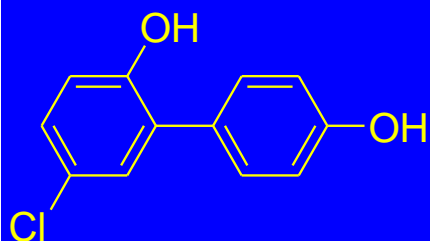
no photosolvolyis:



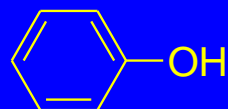
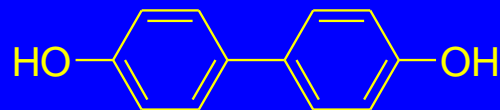
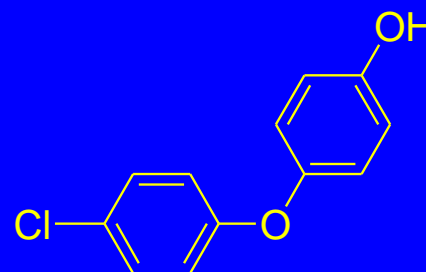
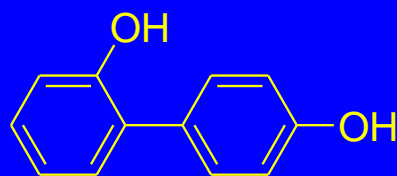
Fotolýza 4-chlorfenolu v ledu

4-chlorophenol ($\Phi = 0.04$)

major product



minor products



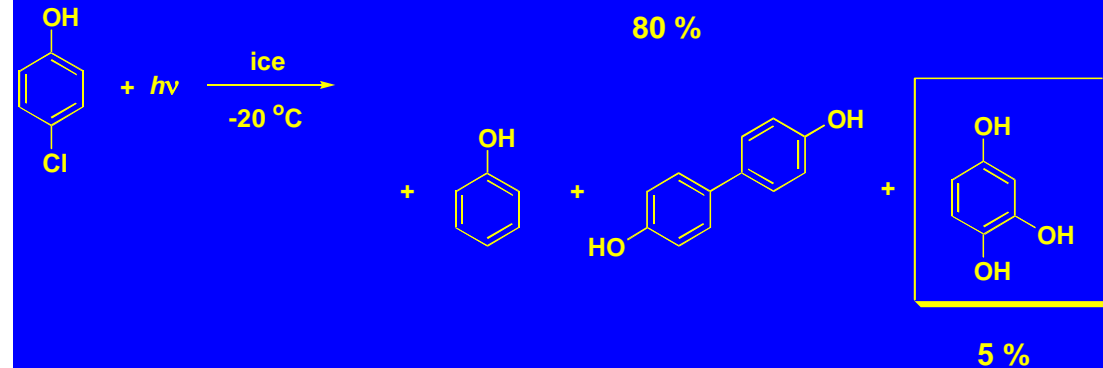
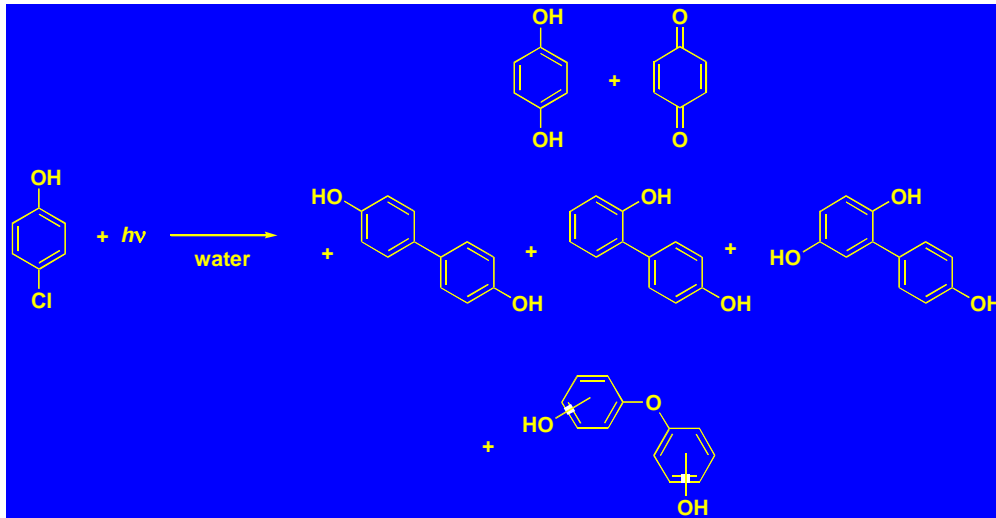
other chlorobiphenyldiols

chloroterphenyltriols

no photosolvolyis:



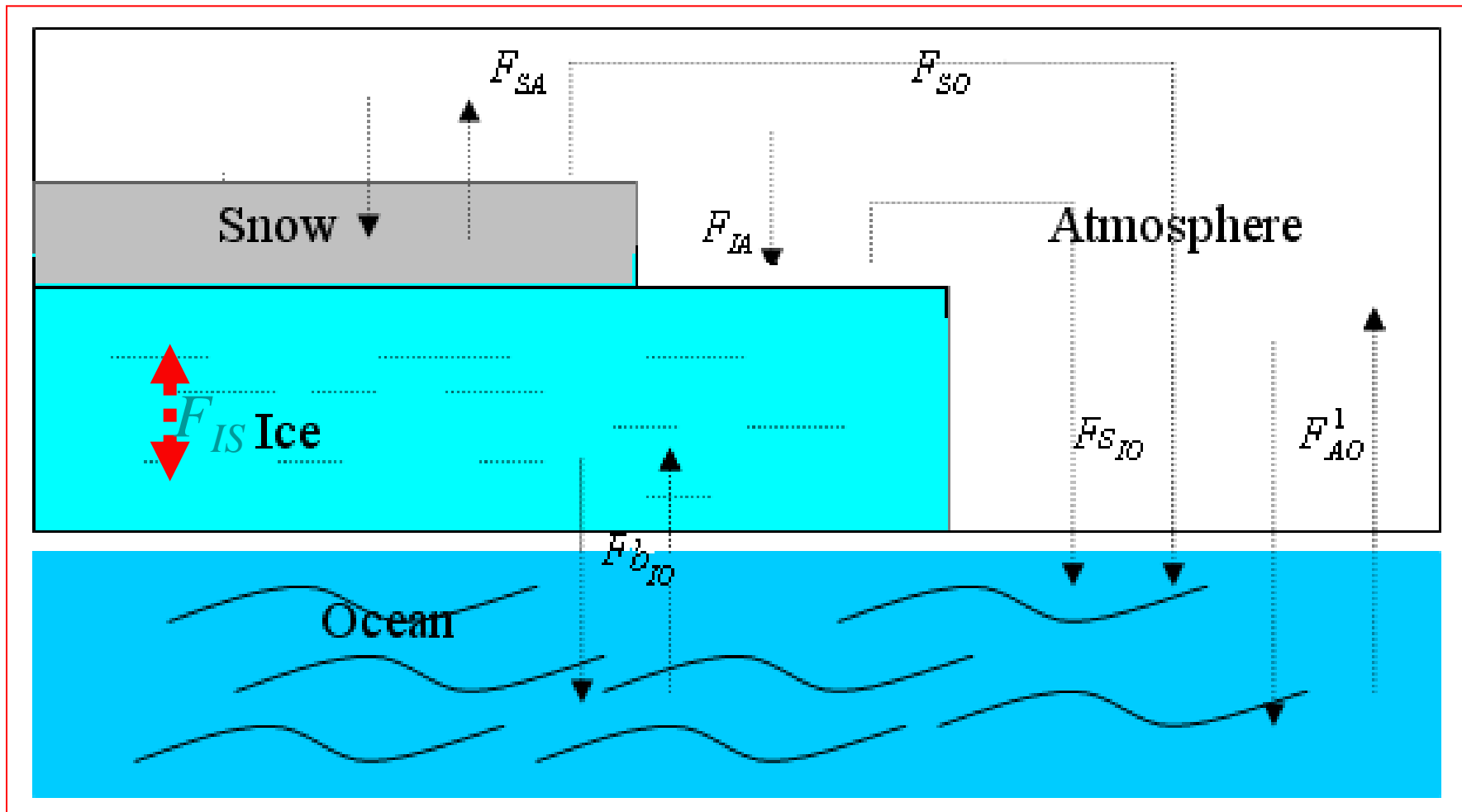
Fotochemie 2-chlorfenolu ve vodě a ledu



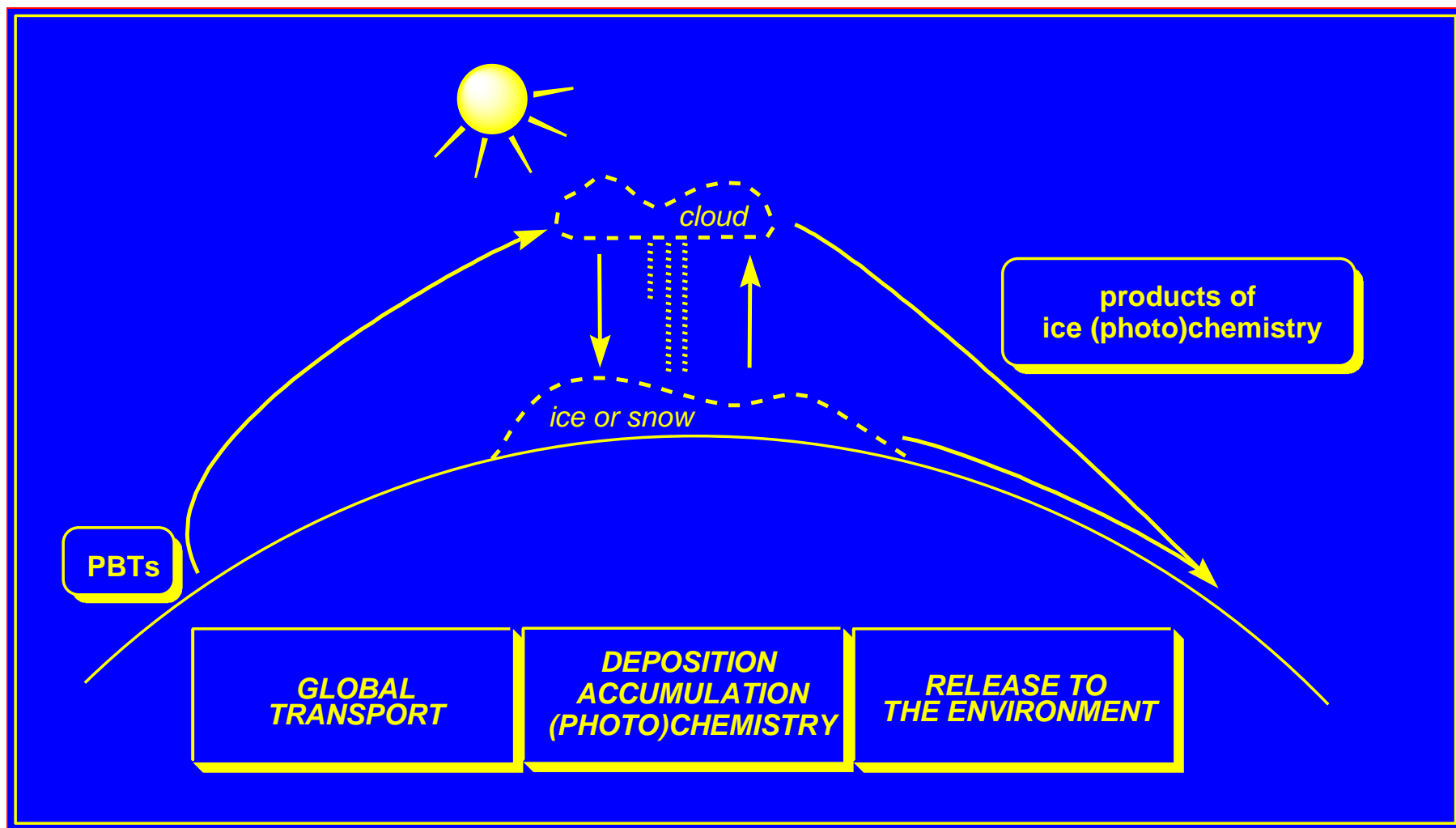
Environmentální souvislosti



Environmentální souvislosti

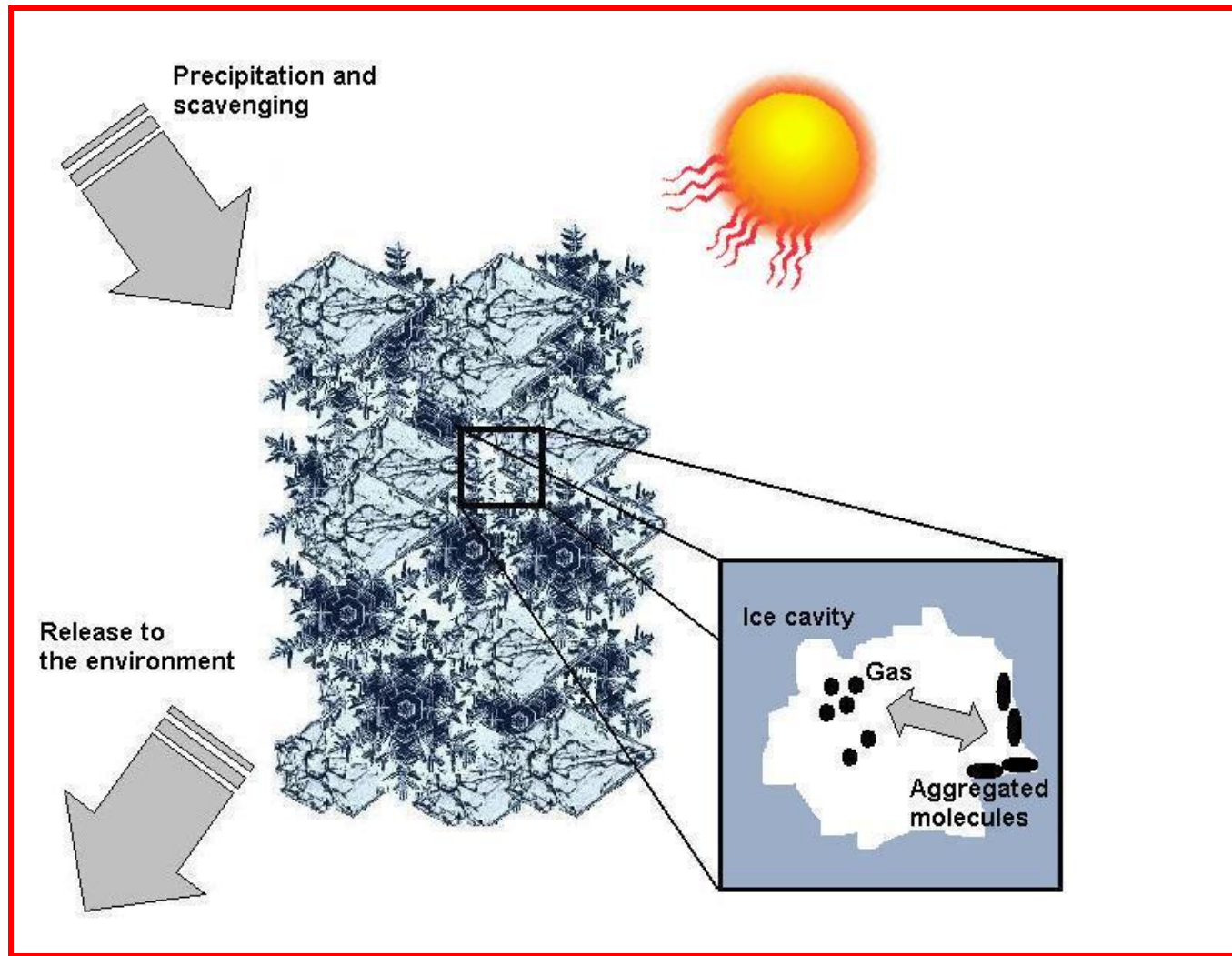


Environmentální souvislosti



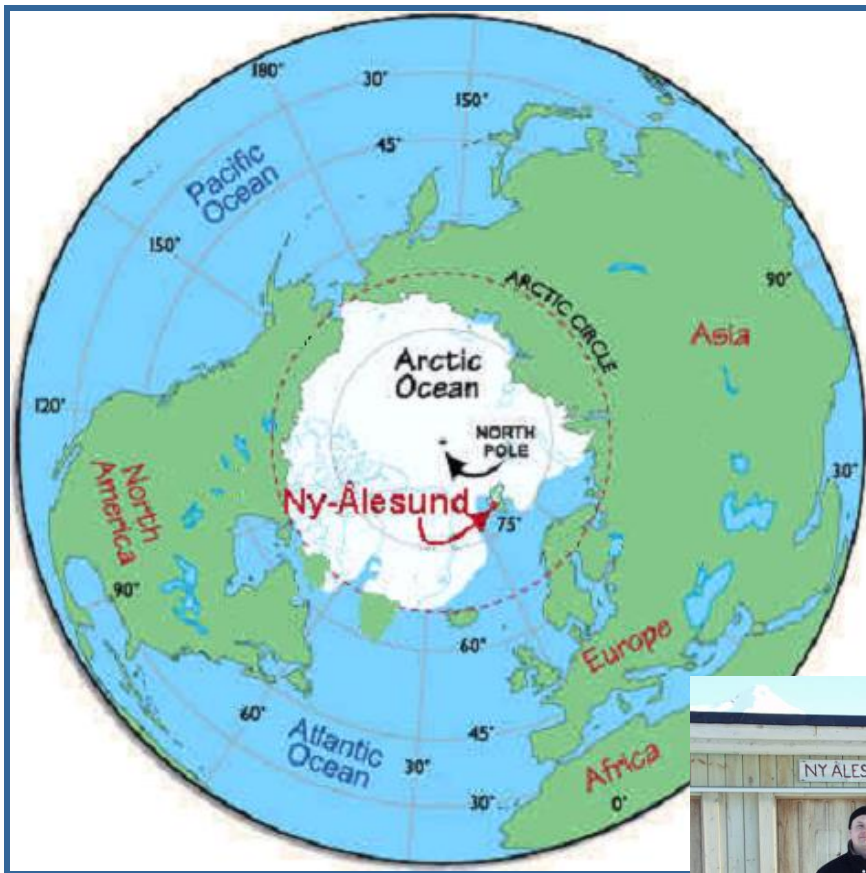
Klán P., Holoubek I.: *Chemosphere*, 2002, 46, 1201-1210

Environmentální souvislosti



The Svalbard project – April, 2002

The Norwegian Polar Institute at Ny-Ålesund (78°55' N, 11°56' E)







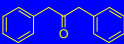
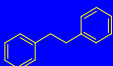
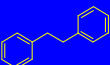




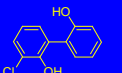
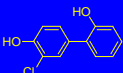


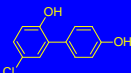














The Svalbard project – April, 2002

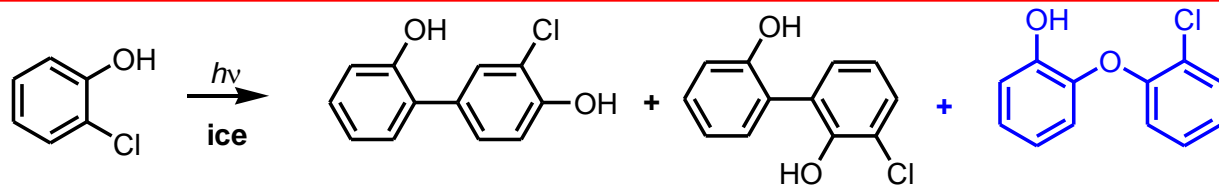
The Norwegian Polar Institute at Ny-Ålesund (78°55' N, 11°56' E)



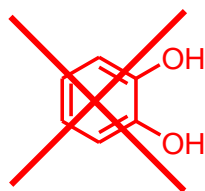
Srovnání fotochemie v ledu a v kapalně vodě u vybraných látek

Item	Starting material	Main photoproducts in ice	Main photoproducts in liquid water
1			
2			
3			
4			
5		 	
6			
7			
8		 	 
9			

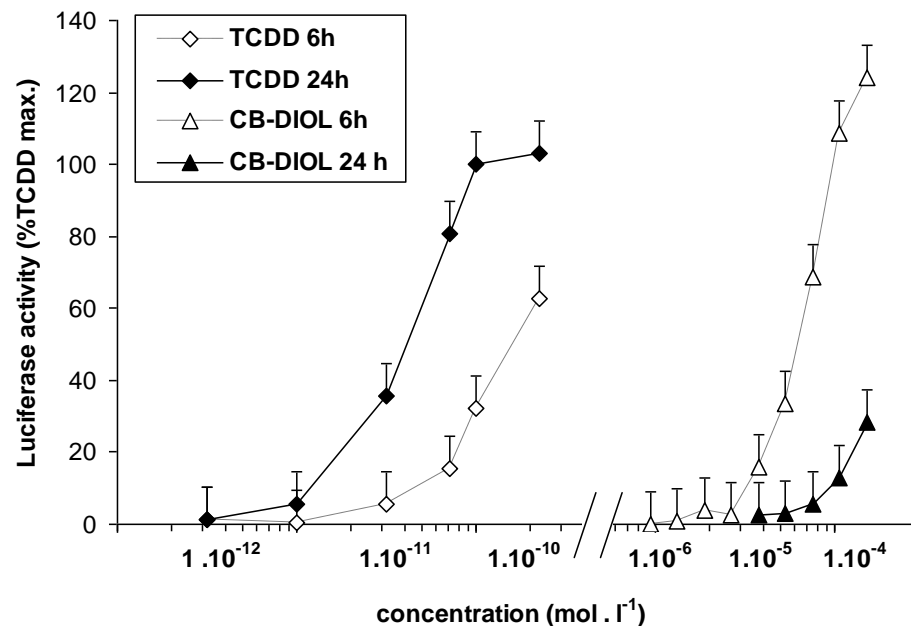
Toxicity increases in ice upon photolysis



no photosolvolyis:



Bláha et al., EST 2004



Induction of dioxin-like toxicity by photoproducts of p-chlorophenol in water ice (comparison with the toxic potency of 2,3,7,8-TCDD)

Aerobní a anaerobní biodegradace PeCP

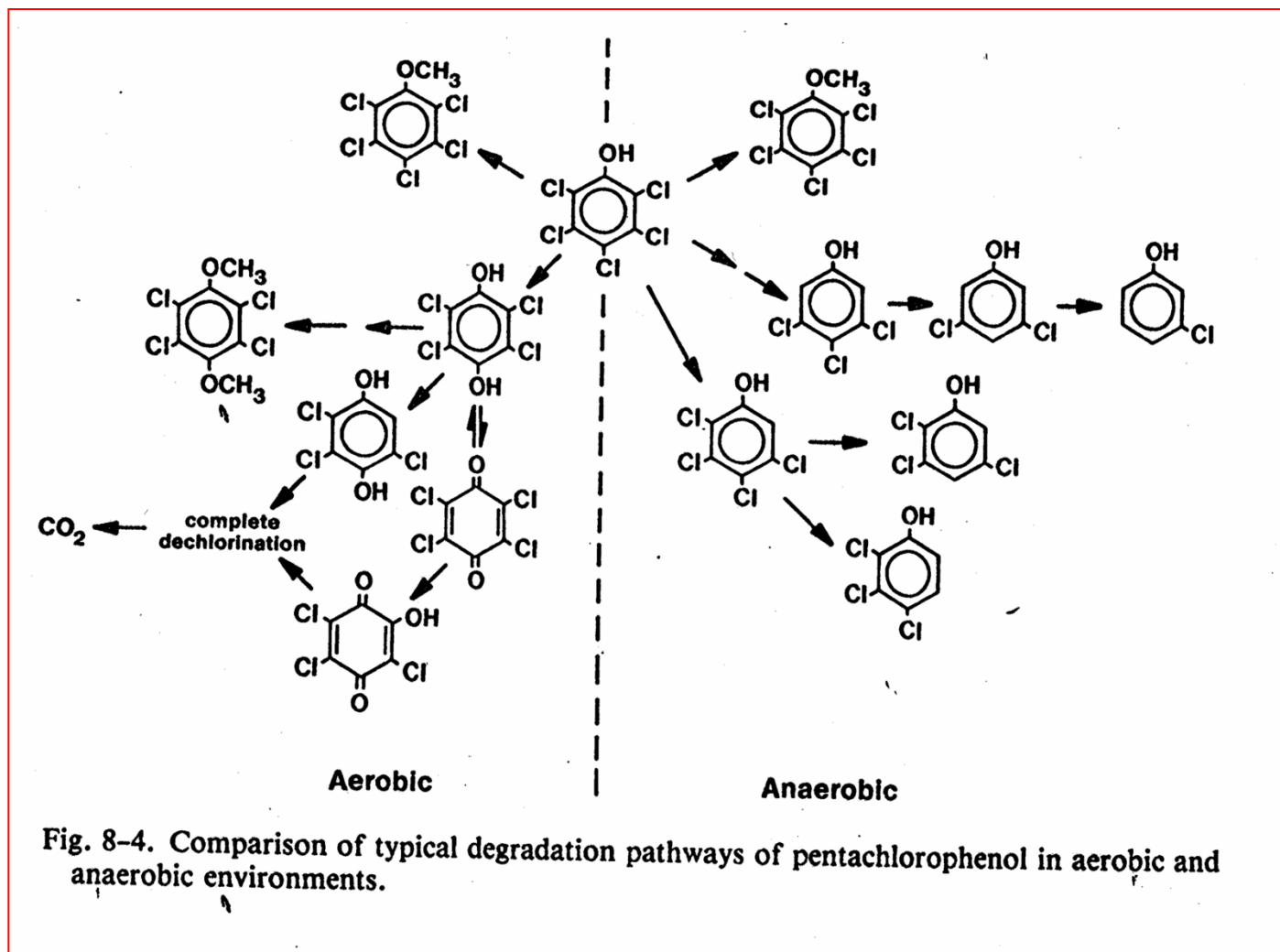


Fig. 8-4. Comparison of typical degradation pathways of pentachlorophenol in aerobic and anaerobic environments.

Biodegradace PeCP

Biotické environmentální

procesy - dominují
aerobní a anaerobní
biodegradační procesy, na
kterých se mohou podílet
různé enzymatické systémy
a může docházet jednak
k oxidačním procesům
působením monooxygenáz a
hydroxyláz nebo
k redukčním dehalogenacím
působením dehalogenáz:

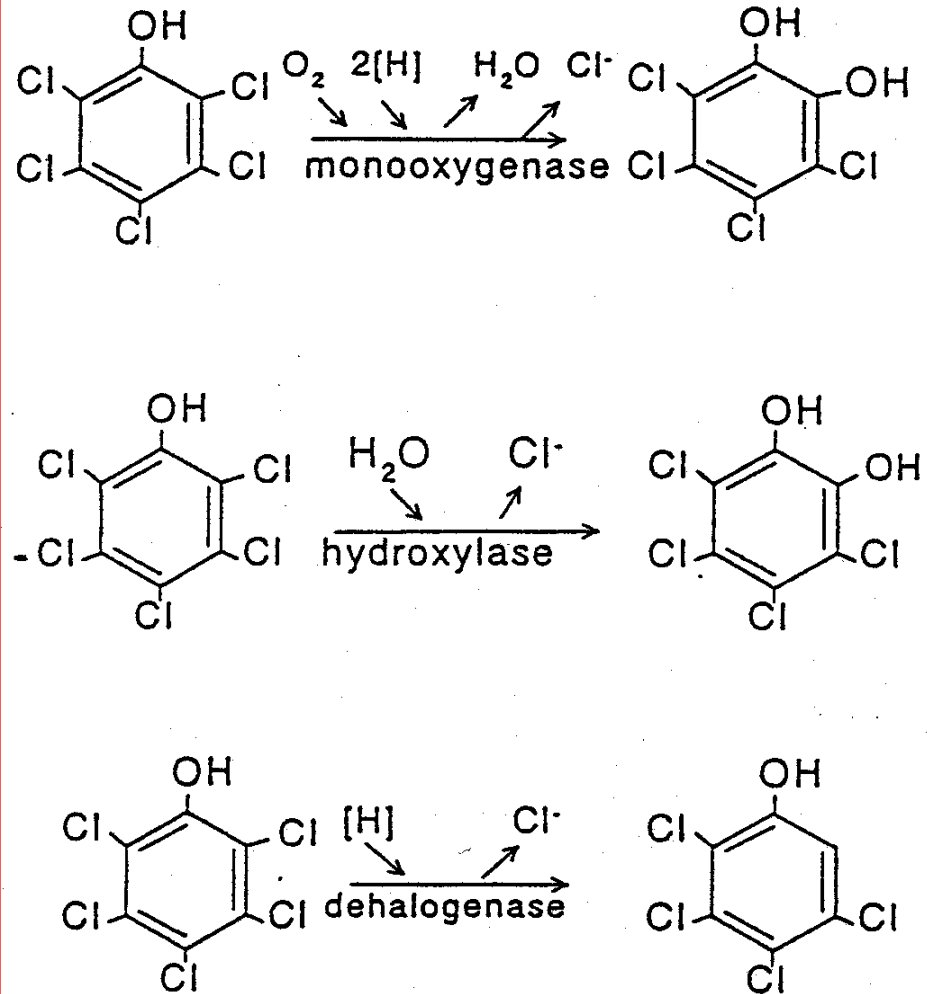
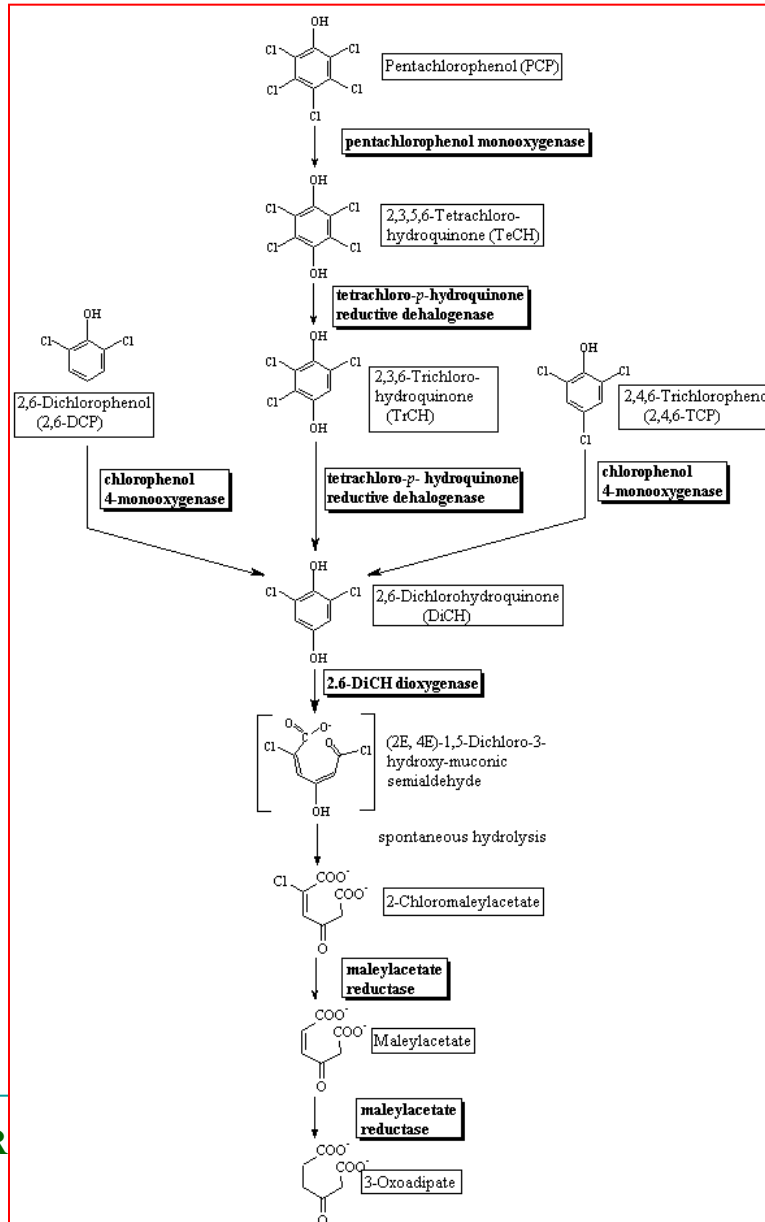
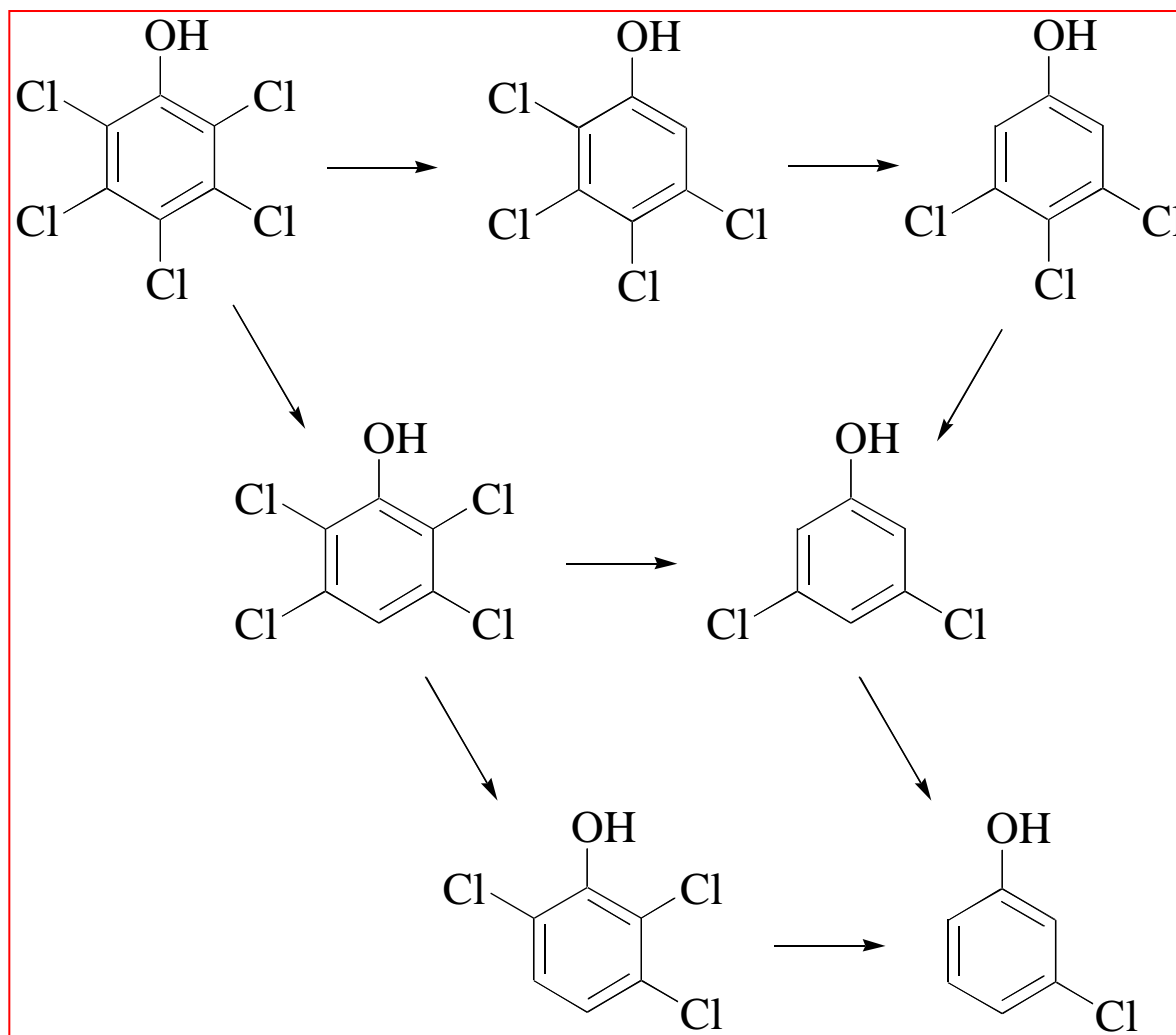


Fig. 1. Pathways of PCP degradation.

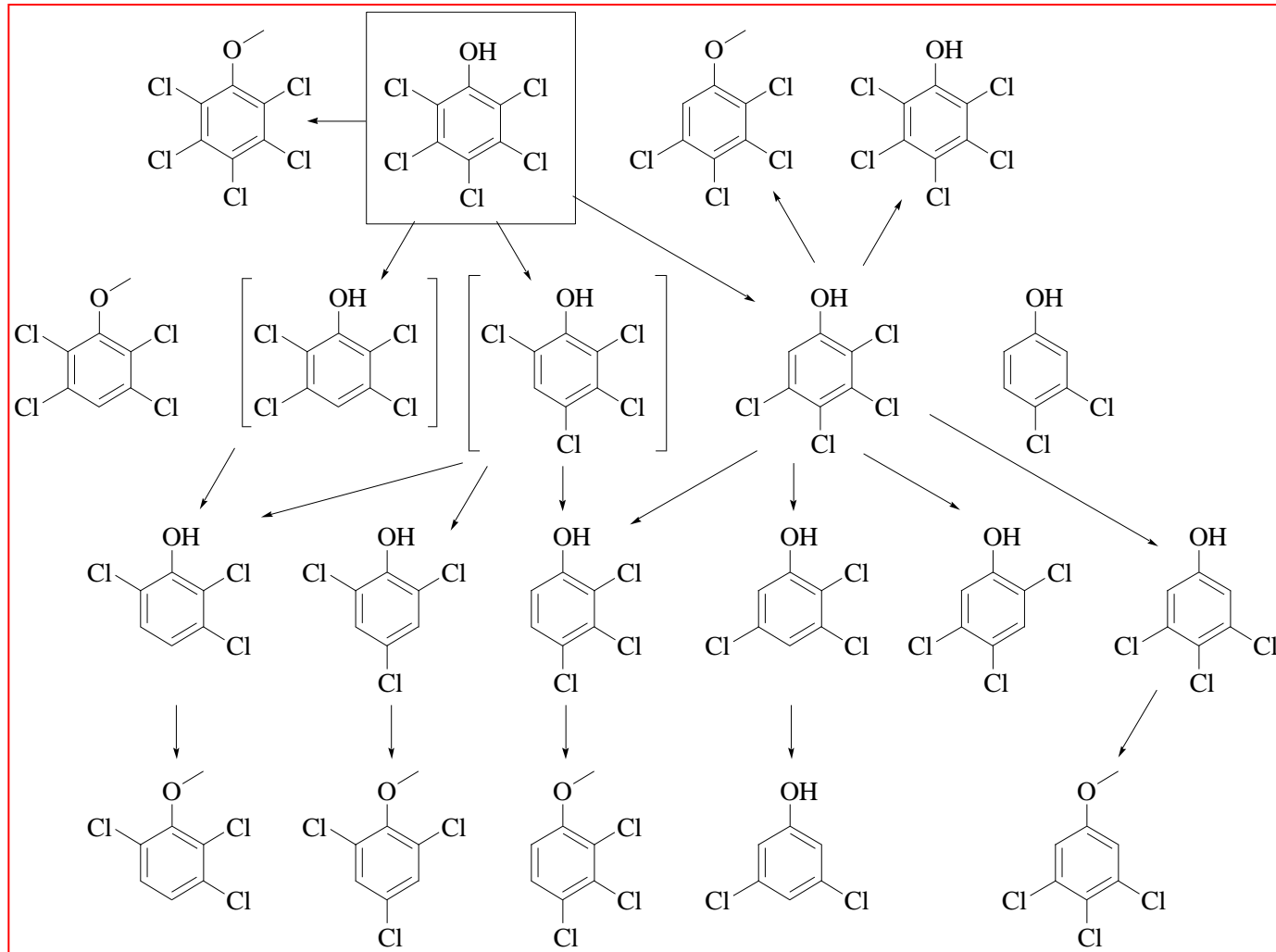
Biodegradace PeCP v půdách a sedimentech



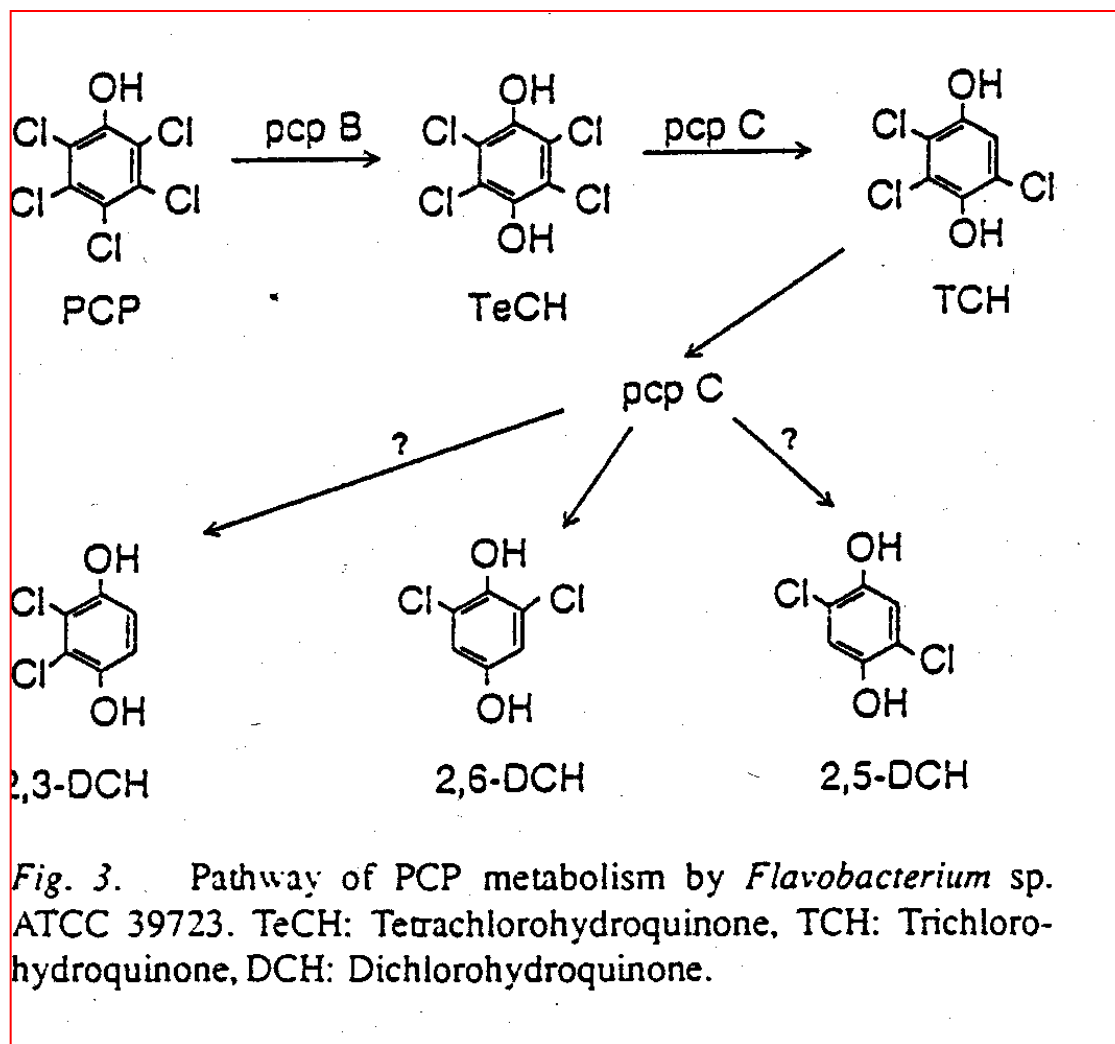
Mechanismus aerobní degradace PeCP



Mechanismus biodegradace PeCP v půdách působením *Flavobacterium*



Biodegradace PeCP



Biomethylace PCPs

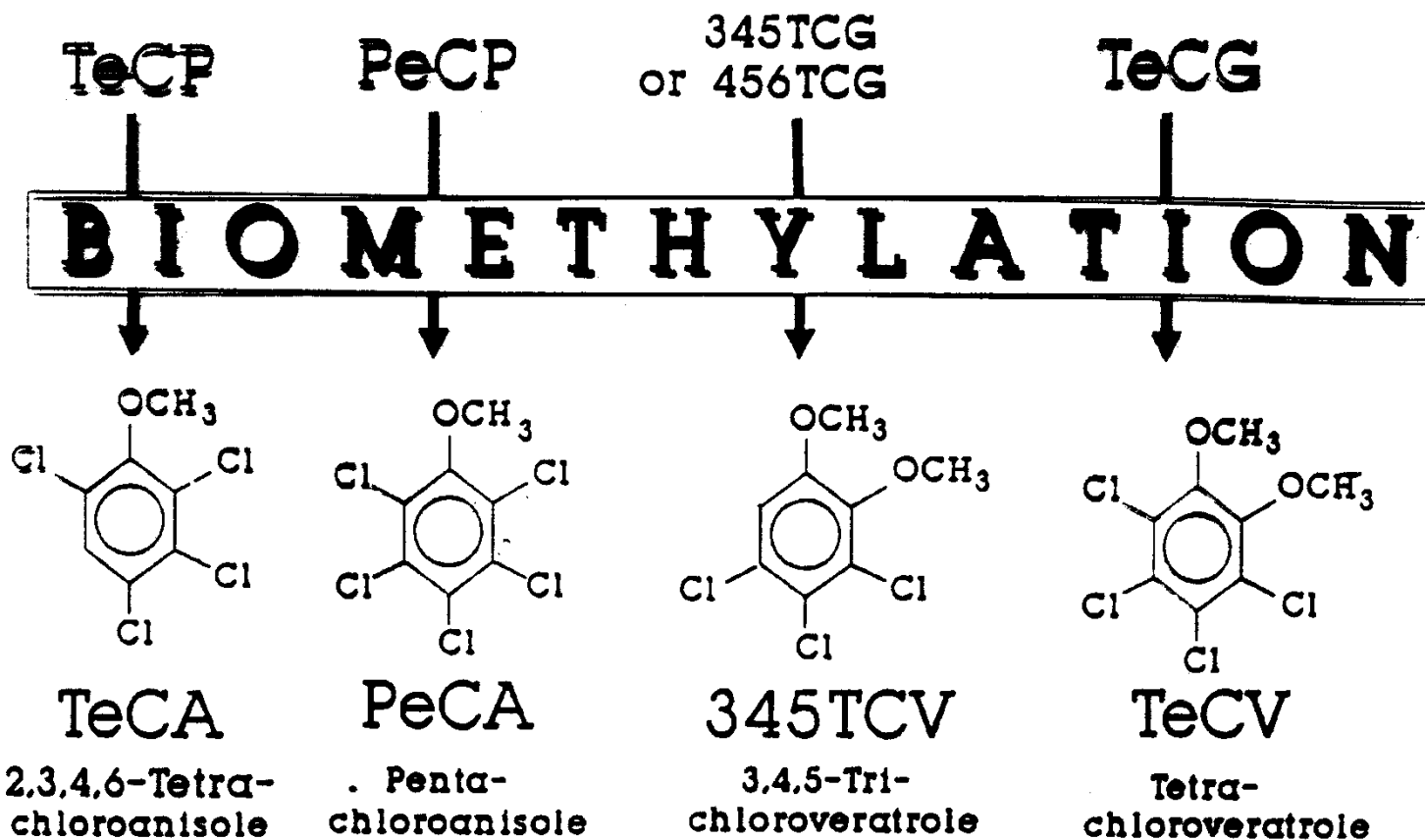
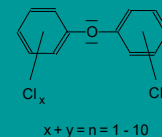


Fig. 6.3.2. Biotransfer of chlorophenolics (formula in Fig. 6.3.1) to chloroanisoles and chloroveratroles.

Polychlorované difenylethery (PCDEs)



- ↪ 209 kongenerů, podobné PCBs
- ↪ Hodnoty $\log K_{OW}$ 4,4 – 4,7 (monochloro- deriváty) až 6,0 – 6.8 (hexachlorodifenylether)
- ↪ Vedlejší produkty při výrobě chlorfenolů (penta- až nonachlorované); nedokonalé spalování (prekursory PCDFs; jen di- až trichlorované)
- ↪ Zaznamenána **bioakumulace** v rybách v kanadských Velkých jezerech (1-17 mg.kg⁻¹) pro hexachloro- kongenery); v oleji z jater tresek Severního Atlantiku (hexachloro- kongenery: 4-12 mg.kg⁻¹ v roce 1985, 2-4 mg.kg⁻¹ v roce 1993)
- ↪ Vlastnosti podobné PCBs, potenciál pro globální distribuci a pro bioobohacování (orli na Baltu – až 4 700 mg.kg⁻¹ tuku)

Polychlorované fenoxifenoly (PCPPs)

- ↪ Hydroxylované difenylethery, nečistoty při výrobě chlorfenolů
- ↪ Nejčastěji se vyskytují *5-para-* a *4-ortho-*hydroxylované hexa- až nonachlorované deriváty
- ↪ Perzistentní, hodnoty $\log K_{OW}$ 4,3 – 4,7
- ↪ Biomethylace (zejména *para* hydroxylovaných kongenerů) například v kontaminovaných půdách (pily) \Rightarrow nárůst $\log K_{OW}$ na 5,0 – 5,5
- ↪ Často společný výskyt v půdách s PCDDs/Fs
- ↪ Na rozdíl od chlorfenolů se vážou k půdním částicím a vykazují jen minimální horizontální nebo vertikální migraci

Polychlorované aniliny (PCAs)

- ↪ **Intermediáty** při výrobě organických barviv a současně **produkty mikrobiálního rozkladu** těchto barviv v životním prostředí
- ↪ **Bioakumulace** v rybách, ale jen v menší míře než by se dalo předpokládat z hodnot K_{OW} , zřejmě v důsledku metabolického odbourávání
- ↪ V rybách popsána **acetyl- konjugace** aminoskupiny PCAs

Polychlorované terfenyly (PCTs) a benzyltolueny (PCBTs)

PCTs

- ↪ Náhrada PCBs
- ↪ Popsána **bioakumulace** v ústřicích, krabech, rostlinách

PCBTs

- ↪ Nejčastěji tetrachlorované, event. i trichlorované deriváty
- ↪ **Bioakumulace** v rybách (laboratorní i terénní studie), o organismech na jiných trofických úrovních existuje nedostatek informací