
3 Organické látky

Josef Zeman

Rozpuštěný organický uhlík

□ Organická geochemie a rozpuštěný organický uhlík

- struktura, nomenklatura a funkční skupiny
- huminové látky a další přírodní „OC“
- reaktivita
- DOC/POC distribuce
- kyselost (acidita)

□ Přírodní a znečišťující organické látky

- funkční skupiny
- rozpustnost ve vodě
- reaktivita v prostředí

Organický uhlík

□ organický uhlík v hydrosféře

- Organický uhlík se v hydrosféře vyskytuje jako
- přírodní a kontaminující

a dále jako

- rozpuštěný a suspendovaný

□ DOC = rozpuštěný organický uhlík (dissolved organic carbon); zahrnuje huminové látky (a huminové kyseliny při $\text{pH} > 2$)

□ POC = suspendovaný organický uhlík (particulate organic carbon); zahrnuje huminové látky (a huminové kyseliny při $\text{pH} < 2$)

□ Koncentrace DOC a POC je velmi proměnlivá, obecně je vyšší ve vodách s vyšší fotosyntetickou aktivitou

□ příklady běžných organických molekul **přírodního** původu

- jednoduché organické látky syntetizované organismy – metanol CH_3OH , etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- biomolekuly – chlorofyl, aminokyseliny, bílkoviny
- fosilizované biomolekuly – složky ropy

□ běžné organické **polutanty** v přírodě

- pesticidy, insekticidy, herbicidy, fungicidy
- uhlovodíky, které jsou součástí benzínu a nafty
- biologické odpady – neupravované komunální vody
- plynné kontaminanty z různých zdrojů

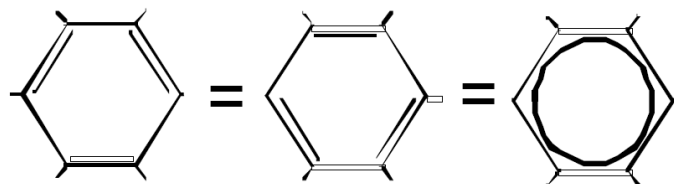
Organický uhlík

□ Nomenklatura

Organické látky jsou založeny na řetězcích --C--C-- s navázanými H, které mohou obsahovat také další „funkční skupiny“, které nahrazují H a C. Strukturní názvy jsou založeny na počtu C a způsobu, jakým se váží. Každý uhlík má 4 vazby.

□ Molekuly obsahující pouze C a H

- Alkany jen jednoduché C--C vazby
- Alkeny nejméně jedna dvojná vazba C=C
- Alkyny nejméně jedna trojná vazba $\text{C}\equiv\text{C}$
- Aryly speciální konjugované C=C vazby v kruhové struktuře
benzen C_6H_6



Organický uhlík

□ Nomenklatura

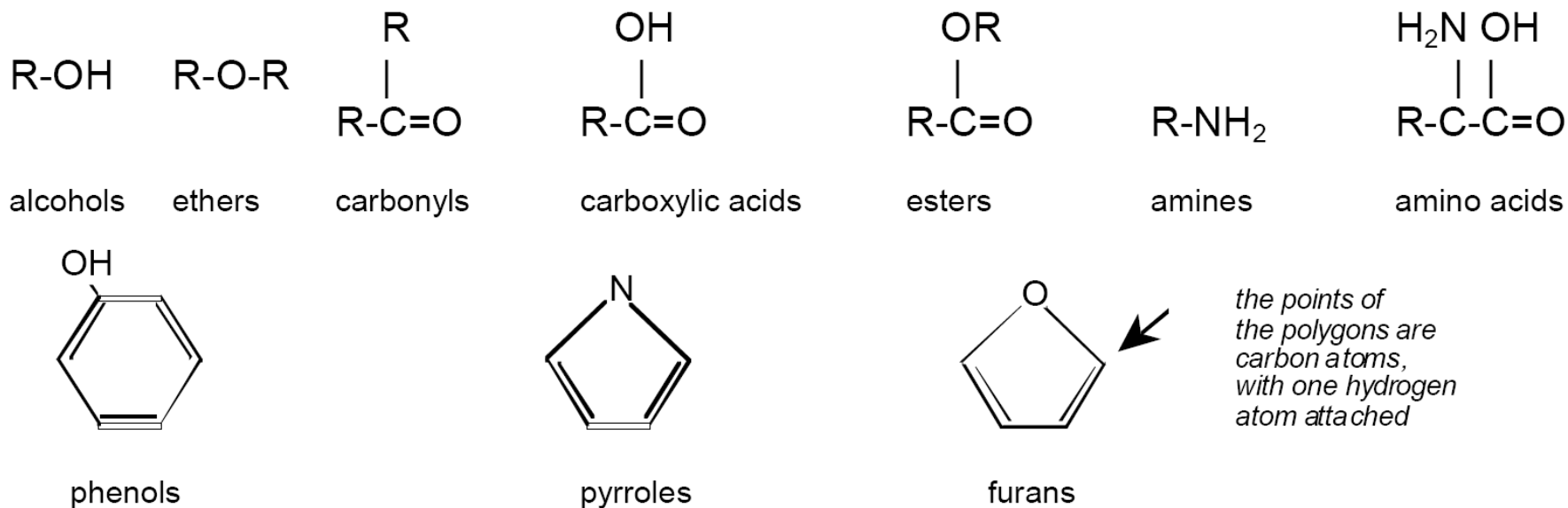
1 carbon:	Methane	<i>note: when one of these molecules is attached to another molecule, it take the names "methyl", "ethyl" or "ethylene" group for methane-like, ethane-like, and ethene like functionalities, etc..</i>
2 carbon:	Ethane ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$) Ethene ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) Ethyne aka acetylene ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)	
3 carbon:	Propane ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) Propene ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$) Propyne ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$)	

- Funkční skupiny určují reaktivitu a rozpustnost ve vodě. Obecně platí, že čím více je funkčních skupin, tím je molekula rozpustnější a tím je reaktivnější.

name	formula	Alternate names:
a. Ethyl Alcohol (ethanol):	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (= ethane + alcohol)	1-hydroxy-ethane
b. Propyl Amine:	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1-amino propane
c. <i>iso</i> -Propyl Amine:	$\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{CH}_3$	2-amino propane

Organický uhlík

□ Běžné funkční skupiny

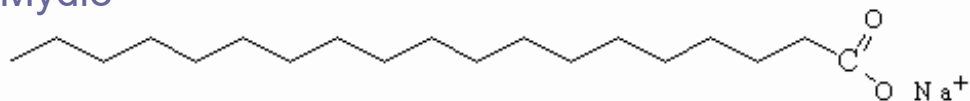


- Funkční skupiny mohou být kyselé nebo bazické. Přidání náboje organické molekule ji obecně činí rozpustnější a zvyšuje její reaktivitu s kovy v roztoku.
- Čím je molekula bazičtější (elektronový donor), tím více interaguje s anorganickými iony a pevnými povrchy (dnové sedimenty...). Výjimkou jsou halogenované uhlovodíky.

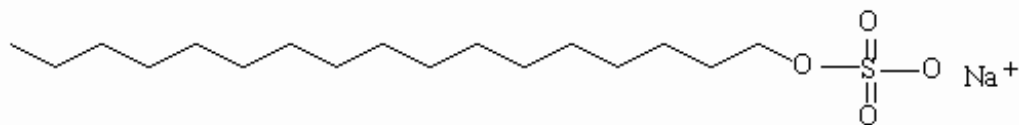
Organický uhlík

□ Příklady

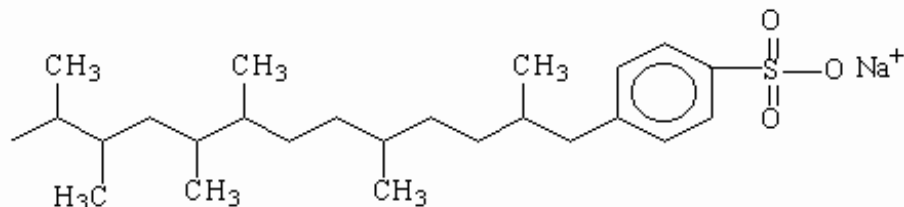
Mýdlo



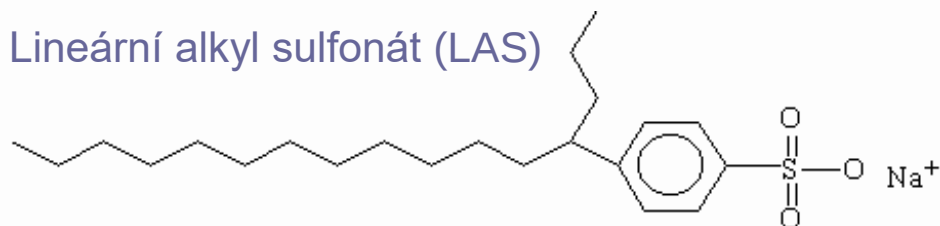
Alkyl sulfátové povrchově aktivní látky



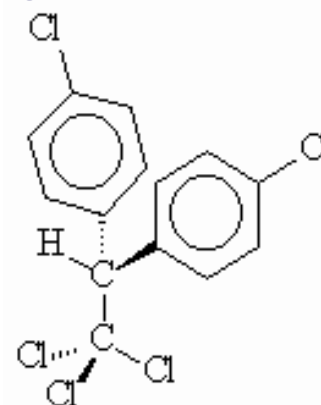
Alkylbenzen sulfonát (ABS)



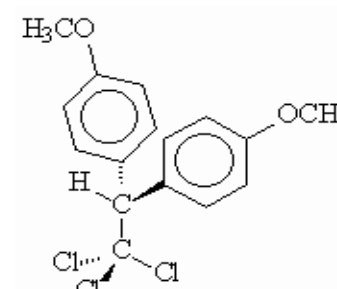
Lineární alkyl sulfonát (LAS)



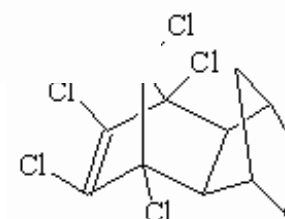
Organochlorované insekticidy



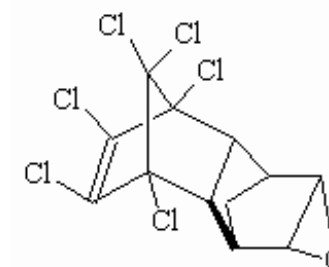
DDT



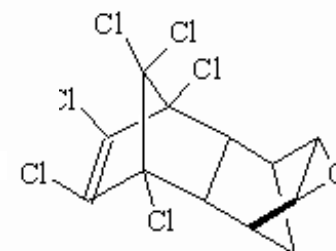
Methoxychlor



Aldrin



Endrin

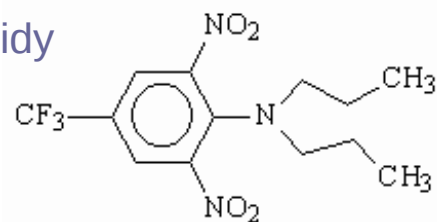


Dieldrin

Organický uhlík

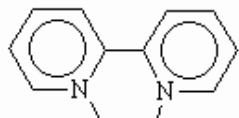
□ Příklady

Nitroanilinové herbicidy

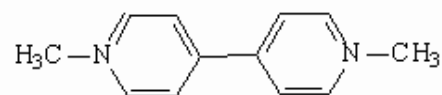


Trifluralin

Dipyridilium herbicidy

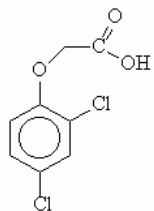


Diquat

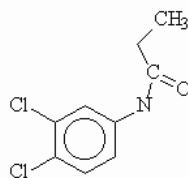


Paraquat

Běžné herbicidy

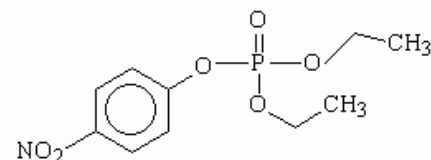


2,4-Dichlorophenoxyacetic acid

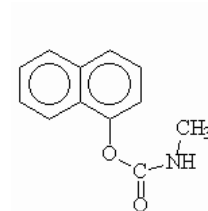


Propanil

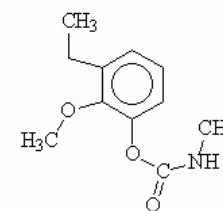
Běžné insekticidy



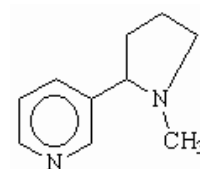
Ethyl Parathion



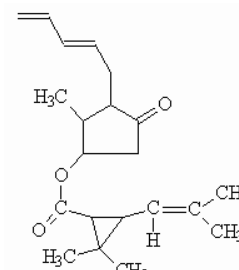
Carbaryl



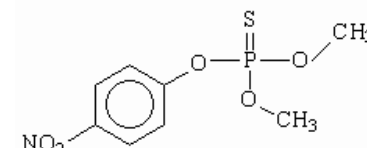
Carbofuran



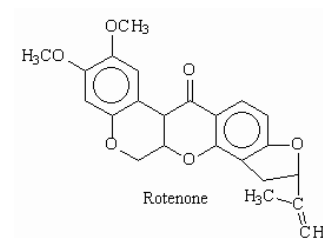
Nicotine



Allethrin



Methyl Parathion

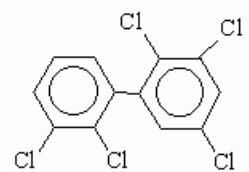


Rotenone

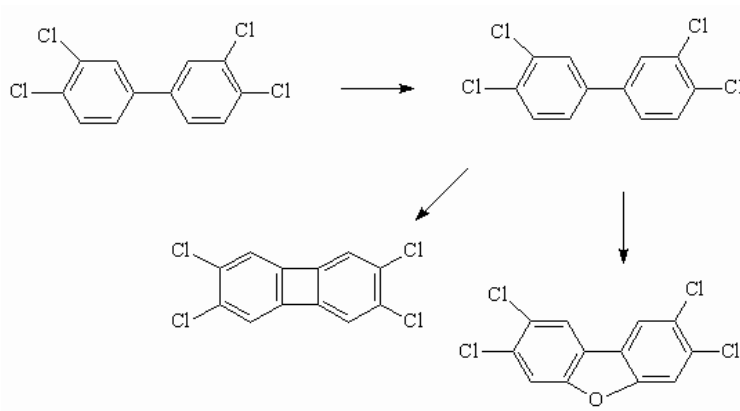
Organický uhlík

□ Příklady

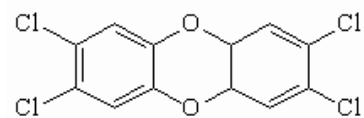
Polychlorované bifenyly



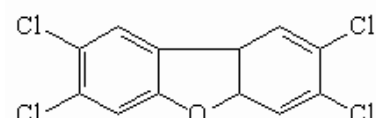
Polychlorinated Biphenyl



Dioxiny a furany

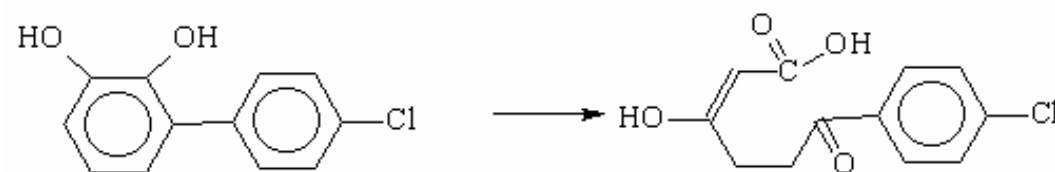
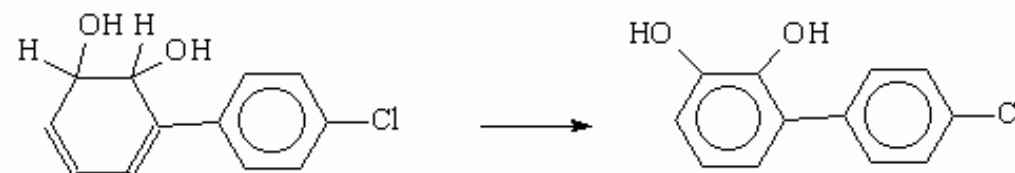
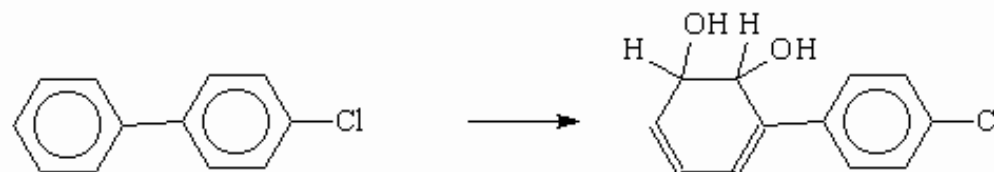


2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin



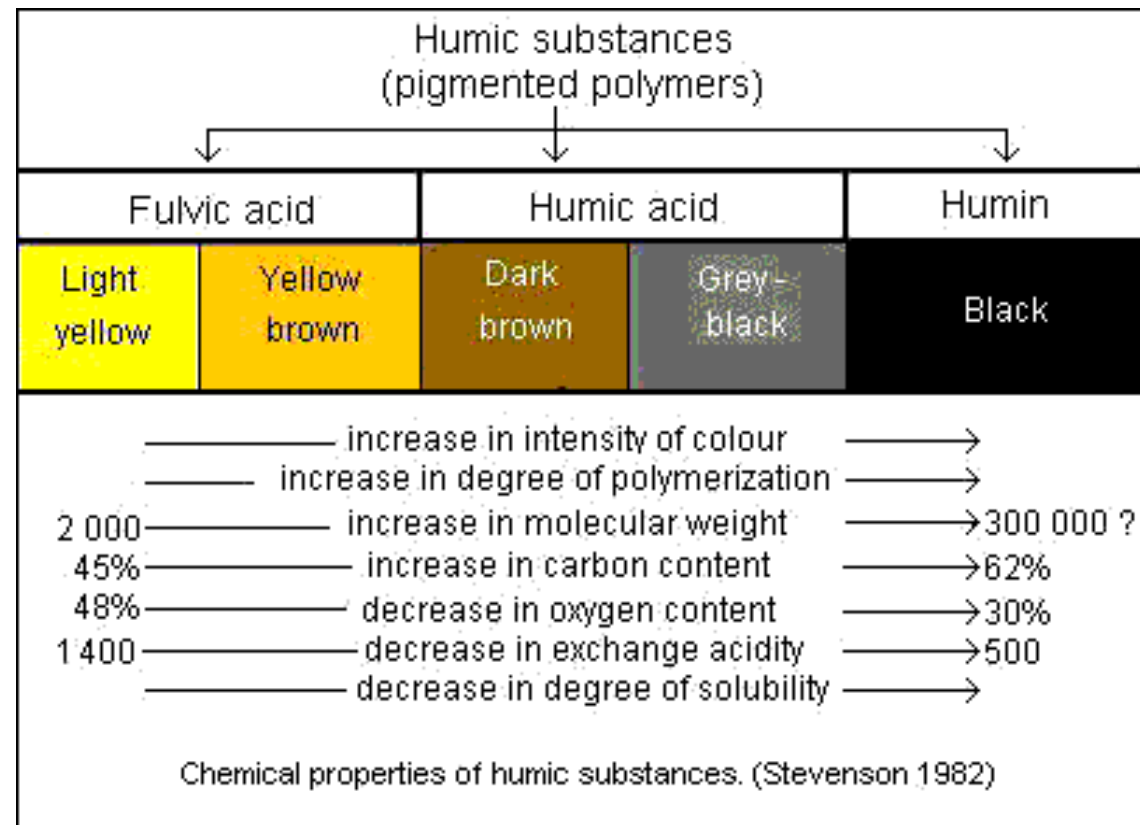
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-furan

Polychlorované bifenyly – přírodní degradace



Huminové látky

- zvláštní skupina velmi důležitých organických látek, vysoce substituovaných, které vznikají rozkladem přírodní organické hmoty



Huminové látky

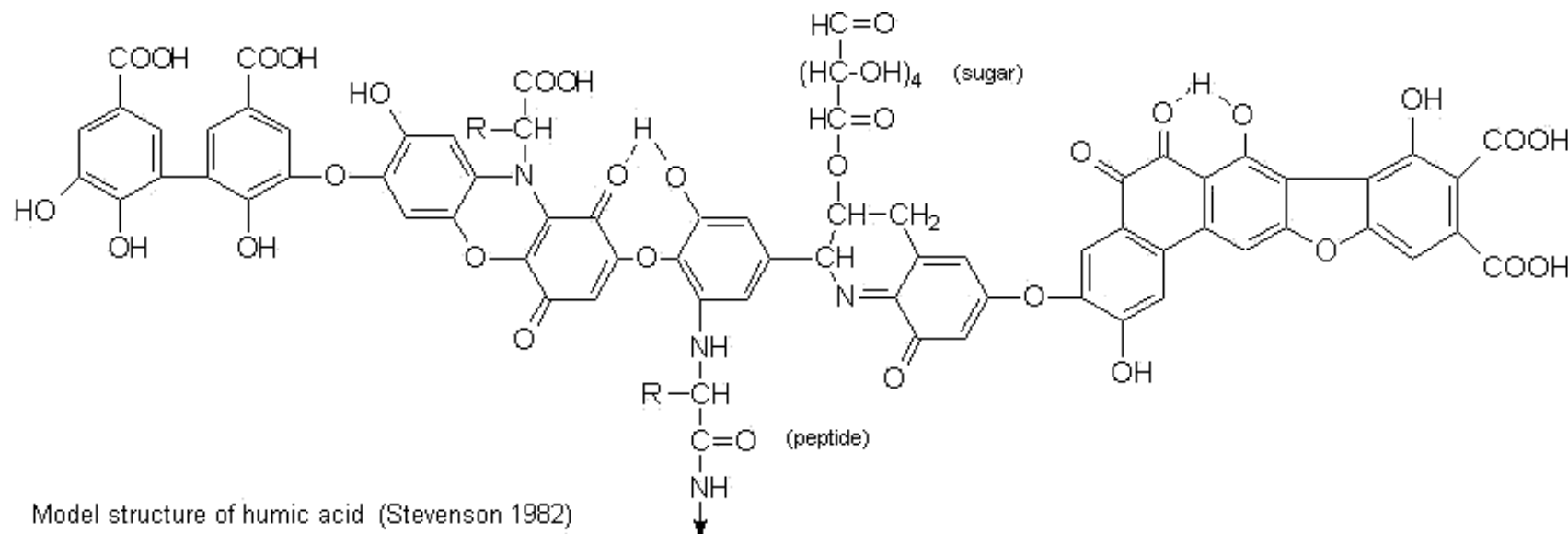
□ dvě skupiny:

- huminy – nerozpustné v H_2O při všech pH (pevné nebo POC)
- huminové kyseliny – nerozpustné při $\text{pH} < 2$

Složité navzájem příbuzné látky, mořské a sladkovodní se podstatně liší.

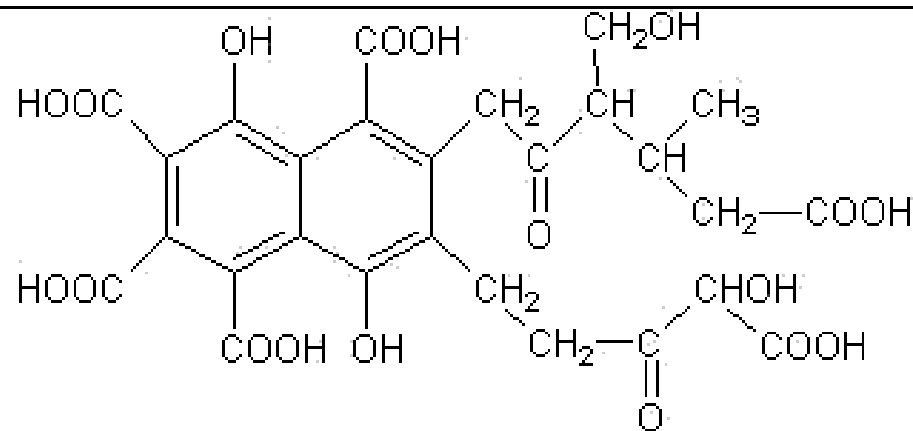
Představují až 95 % DOC ve vodném systému a jsou často přítomny ve stejné nebo vyšší koncentraci než anorganické iony.

HA obsahují aromatickou „páteř“ propojenou cukry, proteiny, aminokyselinami a dalšími zbytkovými rezidui. Spolu s rozpuštěnými karbonátovými látkami jsou hlavními regulátory pH.

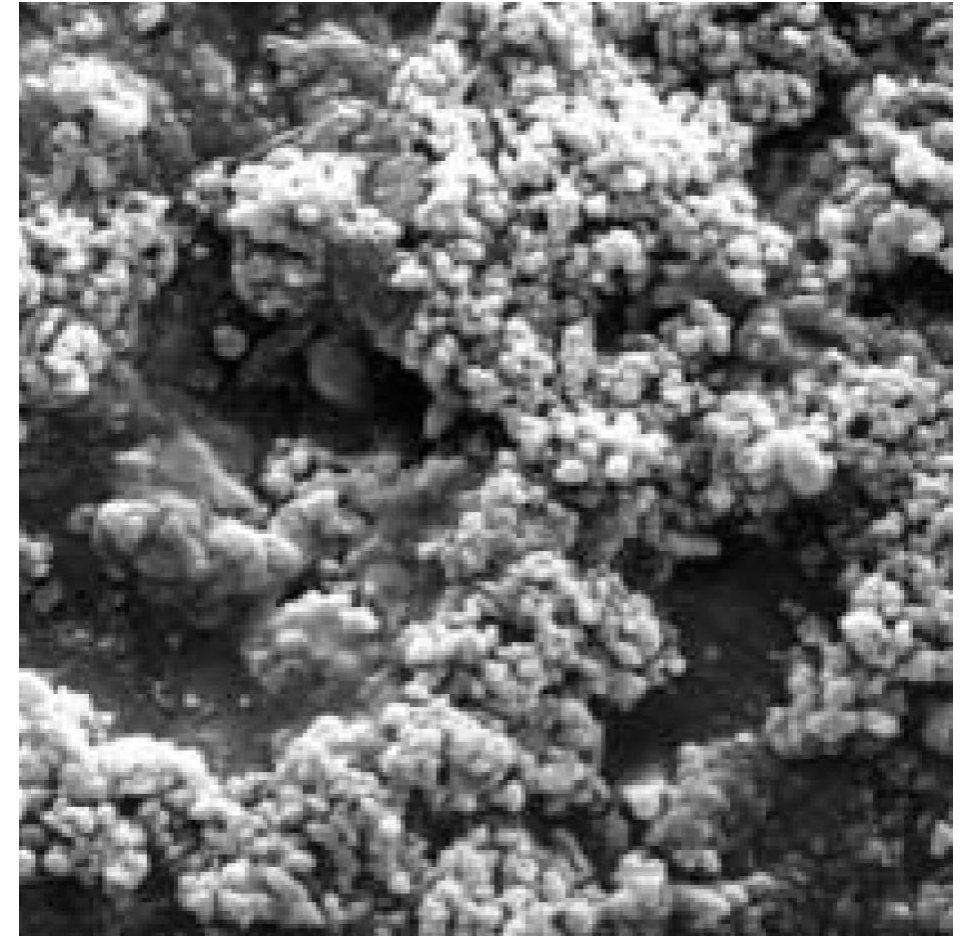


Huminové látky

- Působí jako chelatační činidla a slouží jako zdroj potravy pro mikroorganismy.
- Určují obsahy:
 - mikrosložek živin
 - toxických kovů
 - radionuklidů
 - halogenů
- Obsahují „dlouhožijící“ volné radikály, které mohou redukovat Hg, Cr, Pu.



Model structure of fulvic acid by Buffle



HA – SE 2000×

Organický uhlík

□ Reaktivita

- Určuje osud přírodních biomolekul v prostředí, typ nebezpečí, které je spojeno s působením polutantu v prostředí...
- Závisí na mnoha faktorech. V principu platí tato řada podle zvyšující se reaktivity
- Alkany < alkeny (konjugované alkeny < nekonjug. alkeny) < alkyny < aromatické

□ Rozpustnost

- Molekuly, které obsahují pouze uhlík, vodík a halogenidy nejsou rozpustné ve vodě.
- Molekuly, které obsahují pouze uhlík, vodík a halogenidy jsou rozpustné v tucích.
- Molekuly, které obsahují pouze uhlík, vodík a halogenidy jsou těžké.
- Molekuly, které obsahují kyslík, jsou rozpustnější než jejich bezkyslíkaté analogy.
- Molekuly, které obsahují kyslík, jsou méně těžké než jejich bezkyslíkaté analogy.

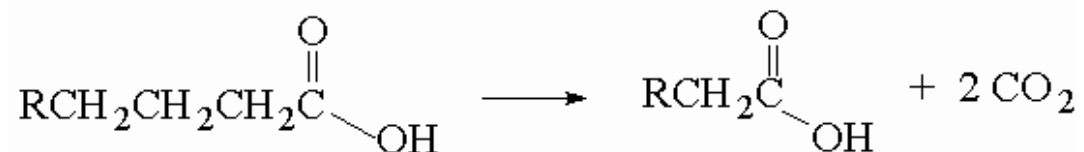
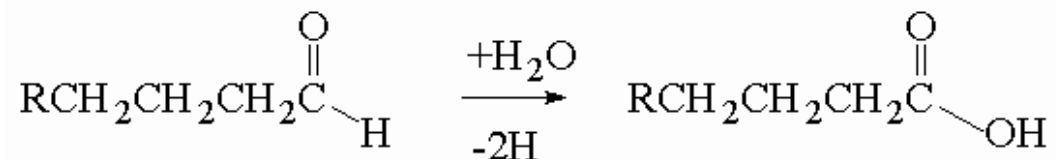
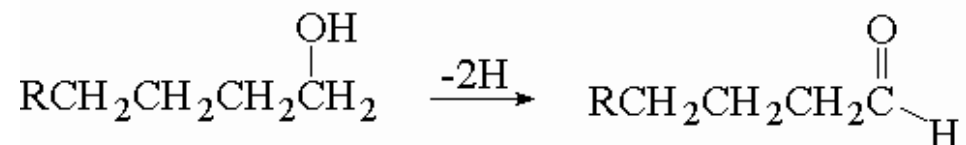
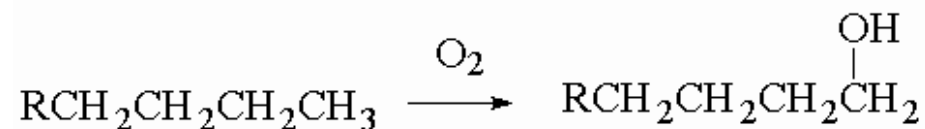
□ Reaktivita

- Nasycené molekuly, které obsahují pouze uhlík, vodík a halogenidy nejsou reaktivní.
- Rozvětvené molekuly, jsou méně reaktivní než přímé řetězce.
- Molekuly, které obsahují dvojité nebo trojitě vazby jsou reaktivnější než jejich nasycené analogy.
- Molekuly, které obsahují kyslík jsou reaktivnější než jejich bezkyslíkaté analogy.

Organický uhlík

□ Oxidace alifatických uhlovodíků (často za účasti mikroorganismů)

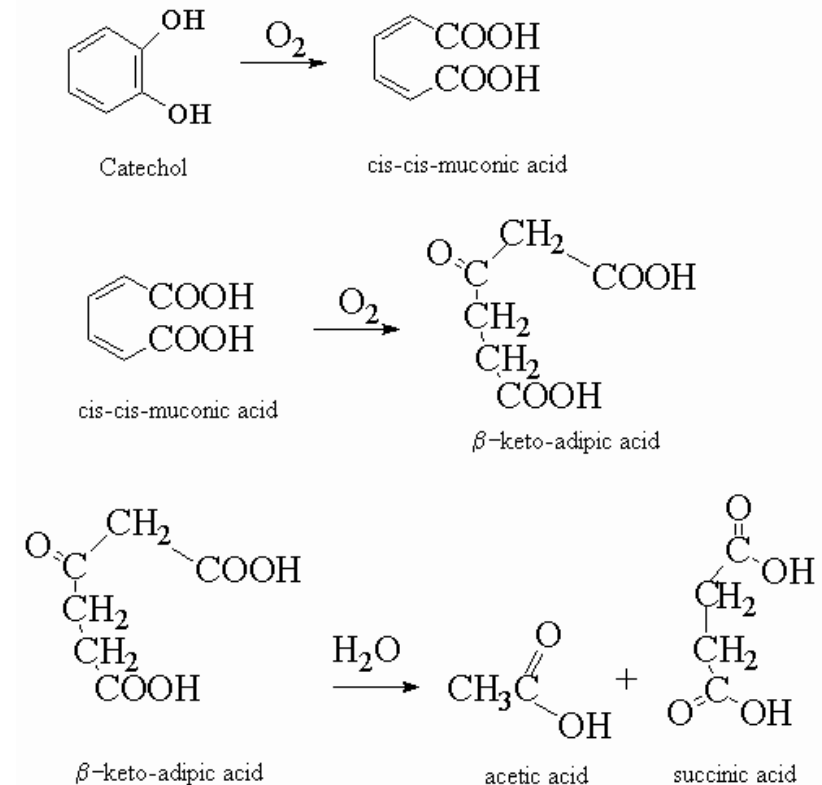
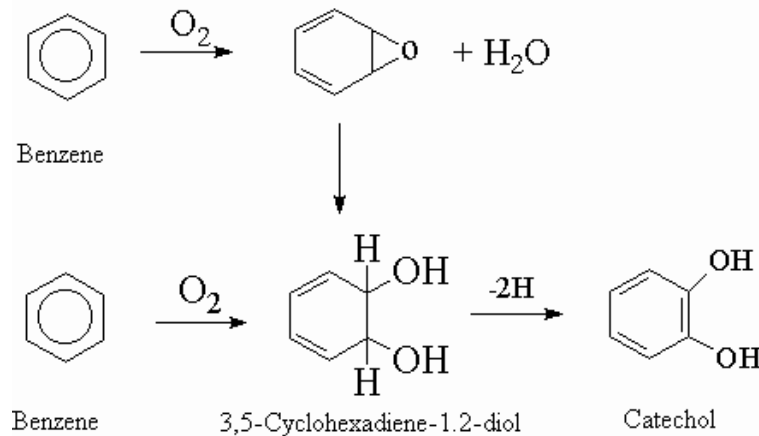
■ Alkohol → aldehyd → karboxylová kyselina → karboxylová kyselina kratší o 2 C



Organický uhlík

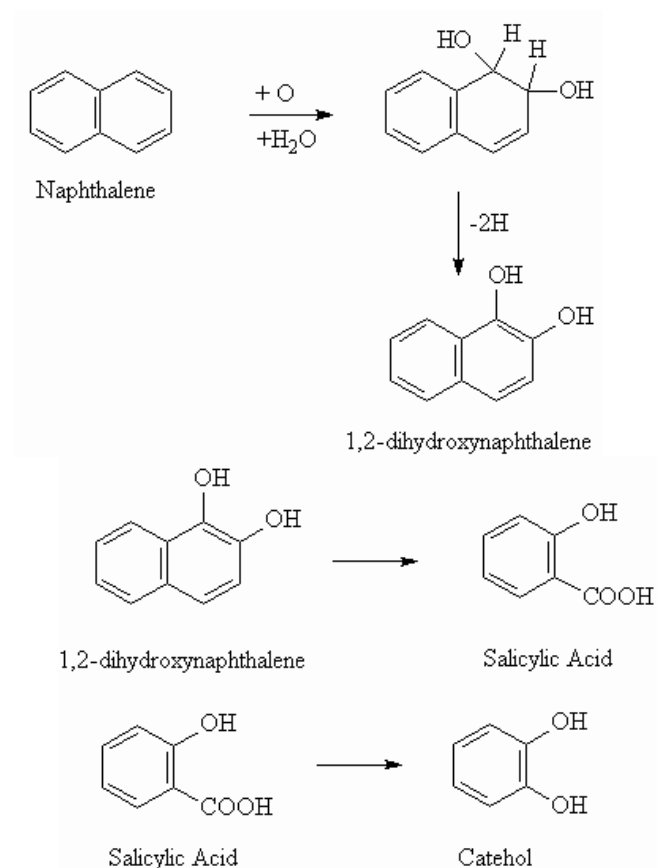
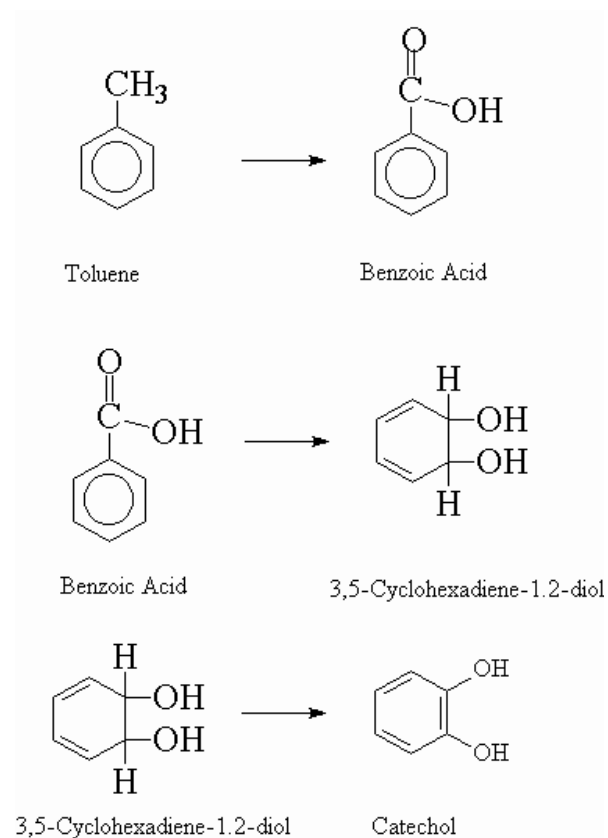
■ Oxidace aromatických uhlovodíků (a PAH)

■ „epoxid“ → 3,5-cyklohexadien-1,2-diol → katechol → kyselina octová a sukcinová



Organický uhlík

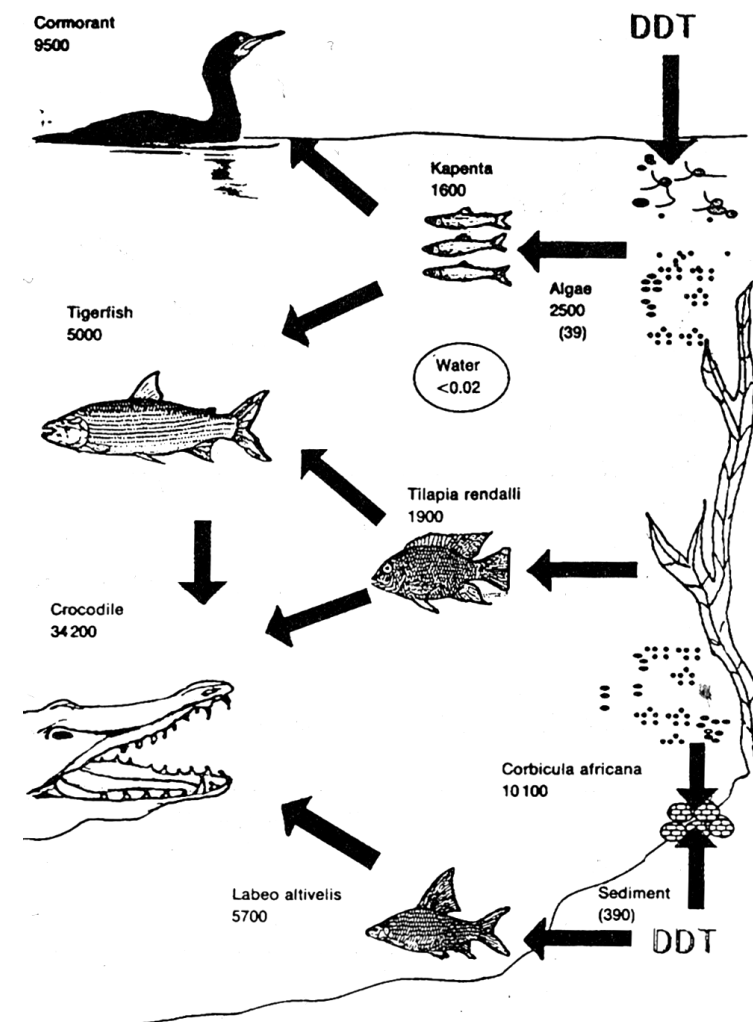
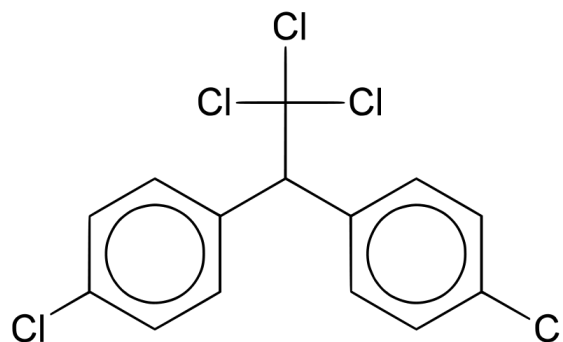
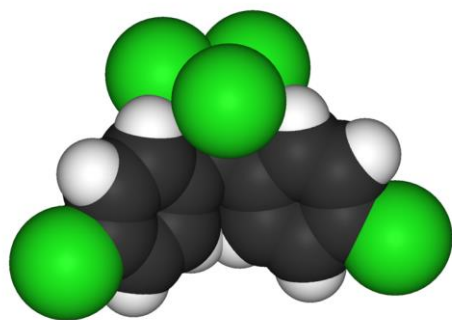
□ složitější a kombinované látky postupně podle těchto schémát



Organický uhlík

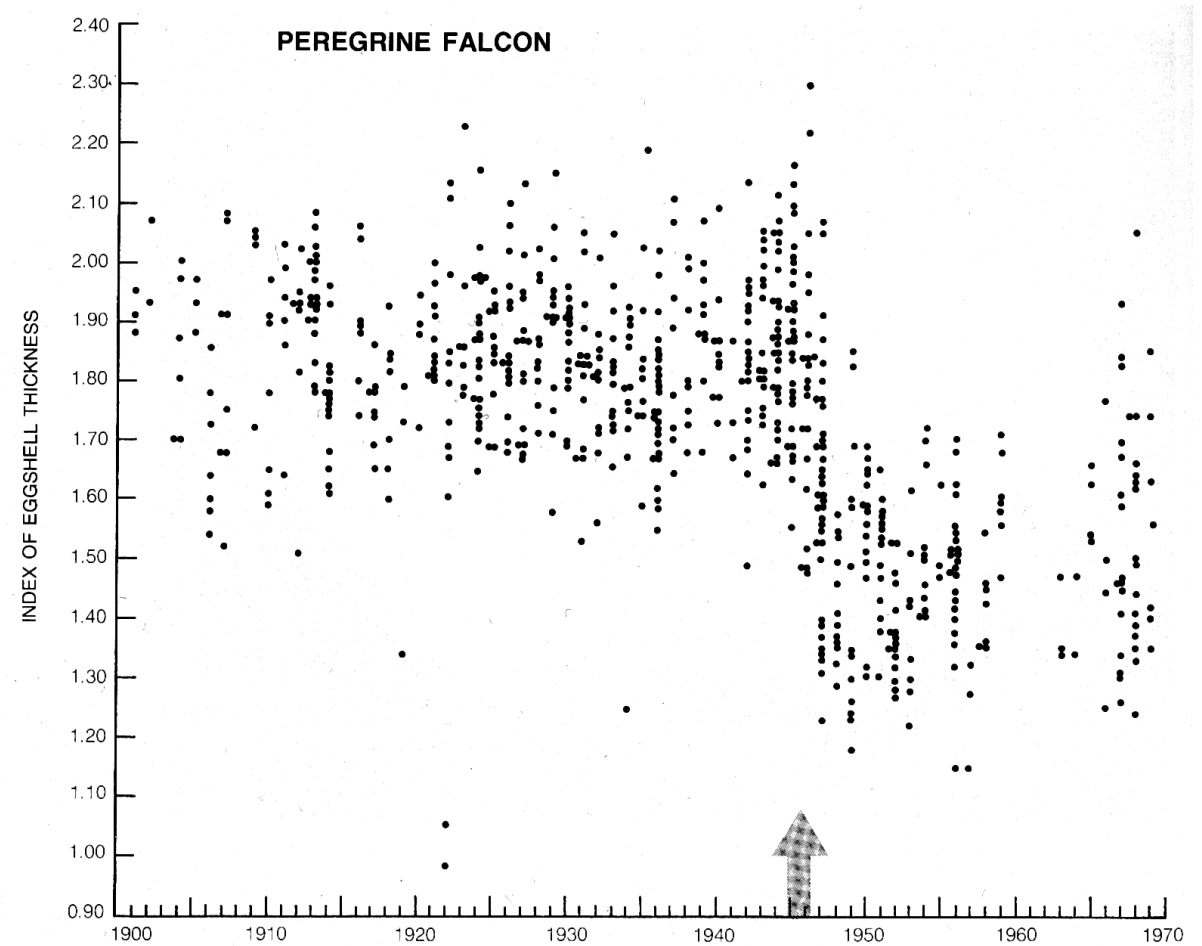
□ DDT (dichlor-difenyl-trichlorethan), 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorofenyl) ethan

- mnoho problémů od zvýšení počtu sebevražd až po rakovinu
- pomalu se odbourává – za 15 let 40 % původního množství
- biokoncentrace: 0,39 ppm v sedimentech → 9,5 ppm kormoráni, 34,5 ppm krokodýlové
- stále se používá a rozvojových zemích



Organický uhlík

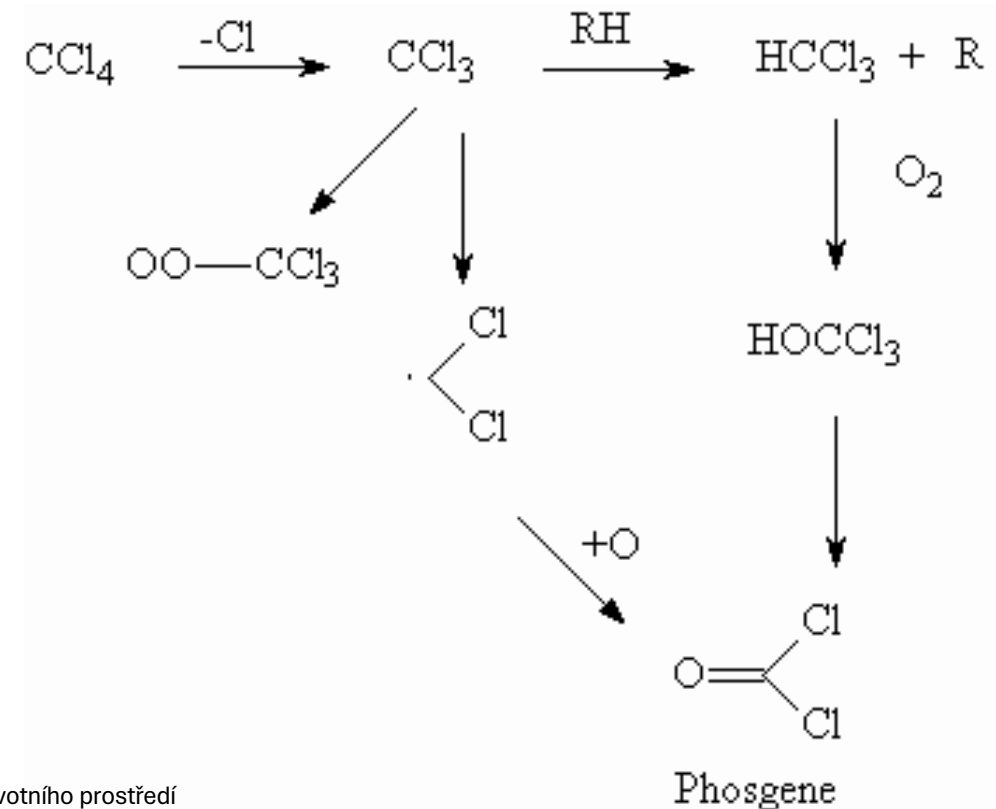
- Působení DDT – tloušťka skořápek vajíček sokolů stěhovavých



Organický uhlík

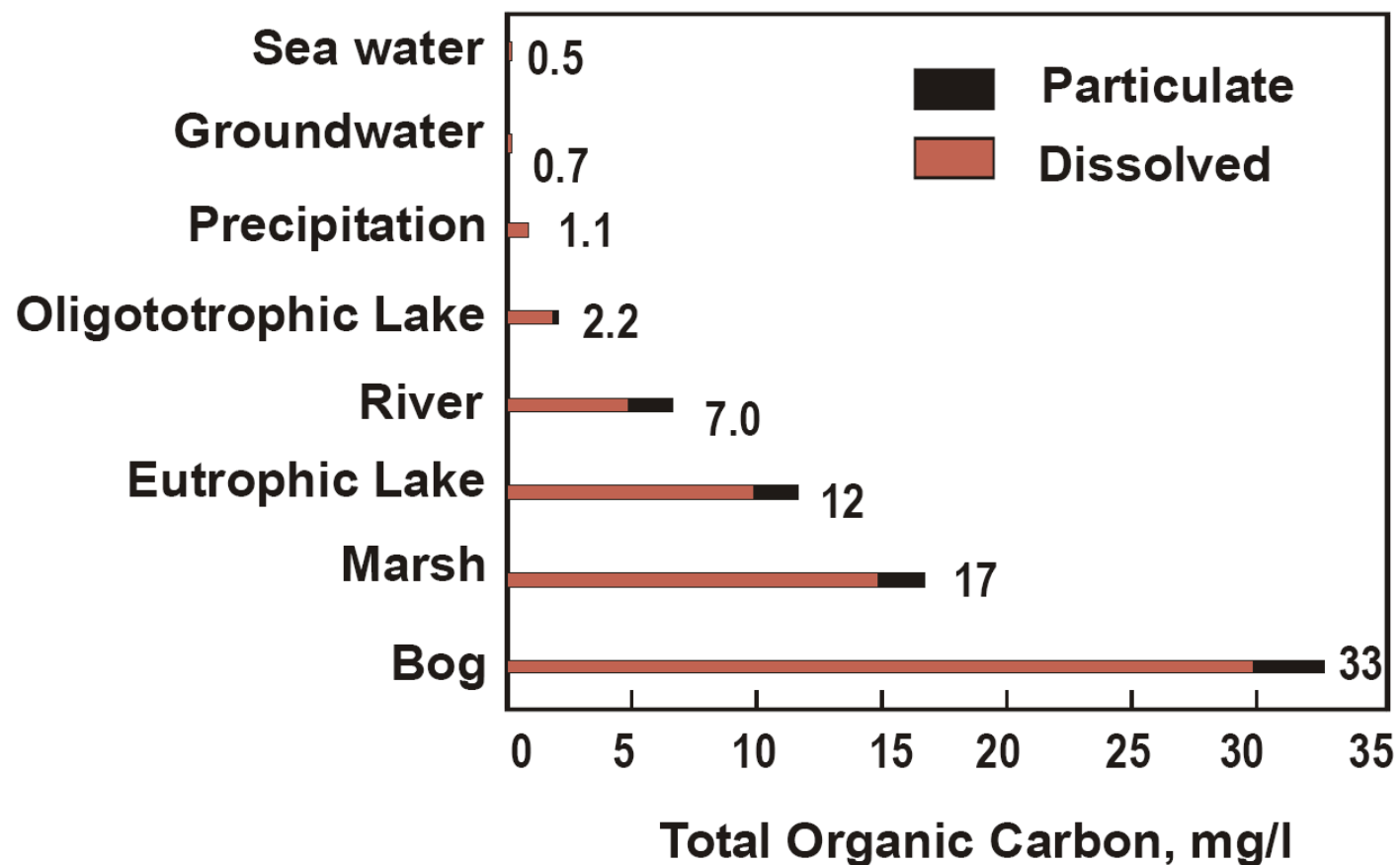
□ Chlorované uhlovodíky

- redukční dechlorace
- karcinogenita souvisí s meziprodukty rozpadu: radikály, fosgen (reakce s DNA vede k rakovině)



Organický uhlík

□ zastoupení organických látek v přírodních vodách



Organický uhlík

□ zastoupení organických látek v přírodních vodách

