



# Chemie životního prostředí III

## Hydrosféra

(04)

### Chemické složení vod – organické látky ve vodách

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>

# Vlastnosti vody

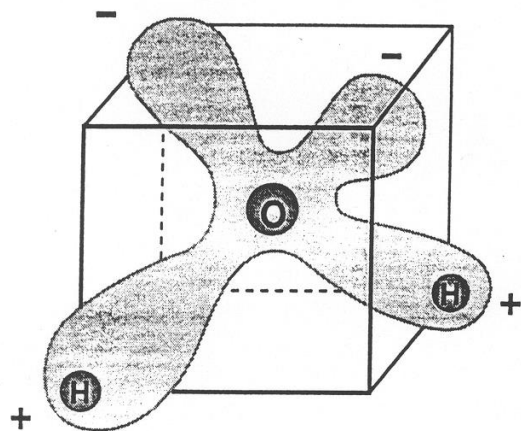


Figure 1.3. Electron cloud depiction for the  $\text{H}_2\text{O}$  molecule (Horne, 1969).

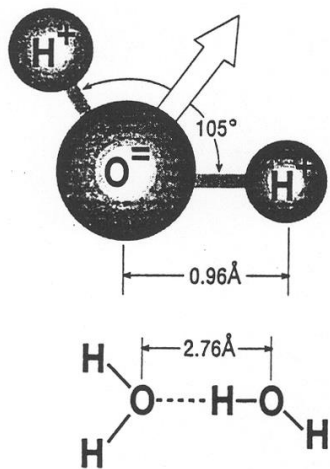
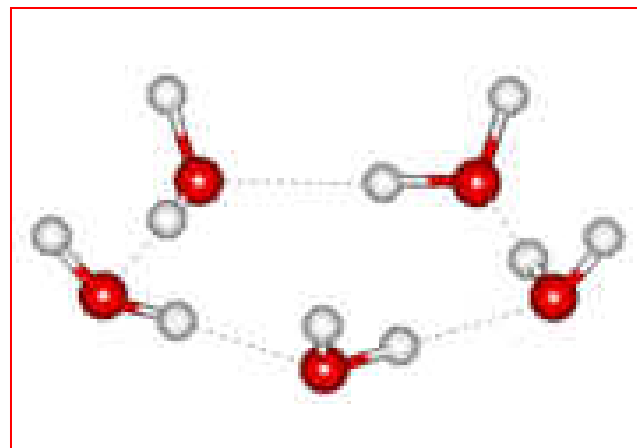


Figure 1.4. Structure of the angular water molecule and the hydrogen bond (Horne, 1969).

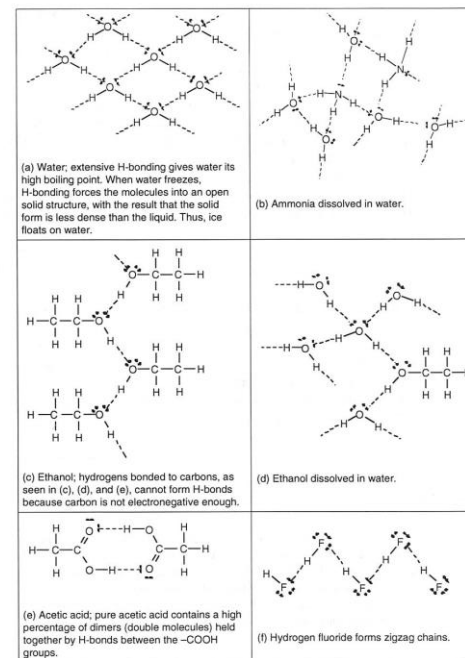


FIGURE 2.5 Examples of hydrogen bonding among different molecules.

# Povrchové vody – znečištění – organické látky

## Rozmanitý původ:

- **Přírodní** - výluhy z půd a sedimentů, produkty životní činnosti rostlin a živočichů, antropogenní vstupy – huminové látky, sacharidy, proteiny, peptidy, uronové kyseliny, polyfenoly atd.
- **Antropogenní** – splaškové a průmyslové OV, zemědělství, skládky

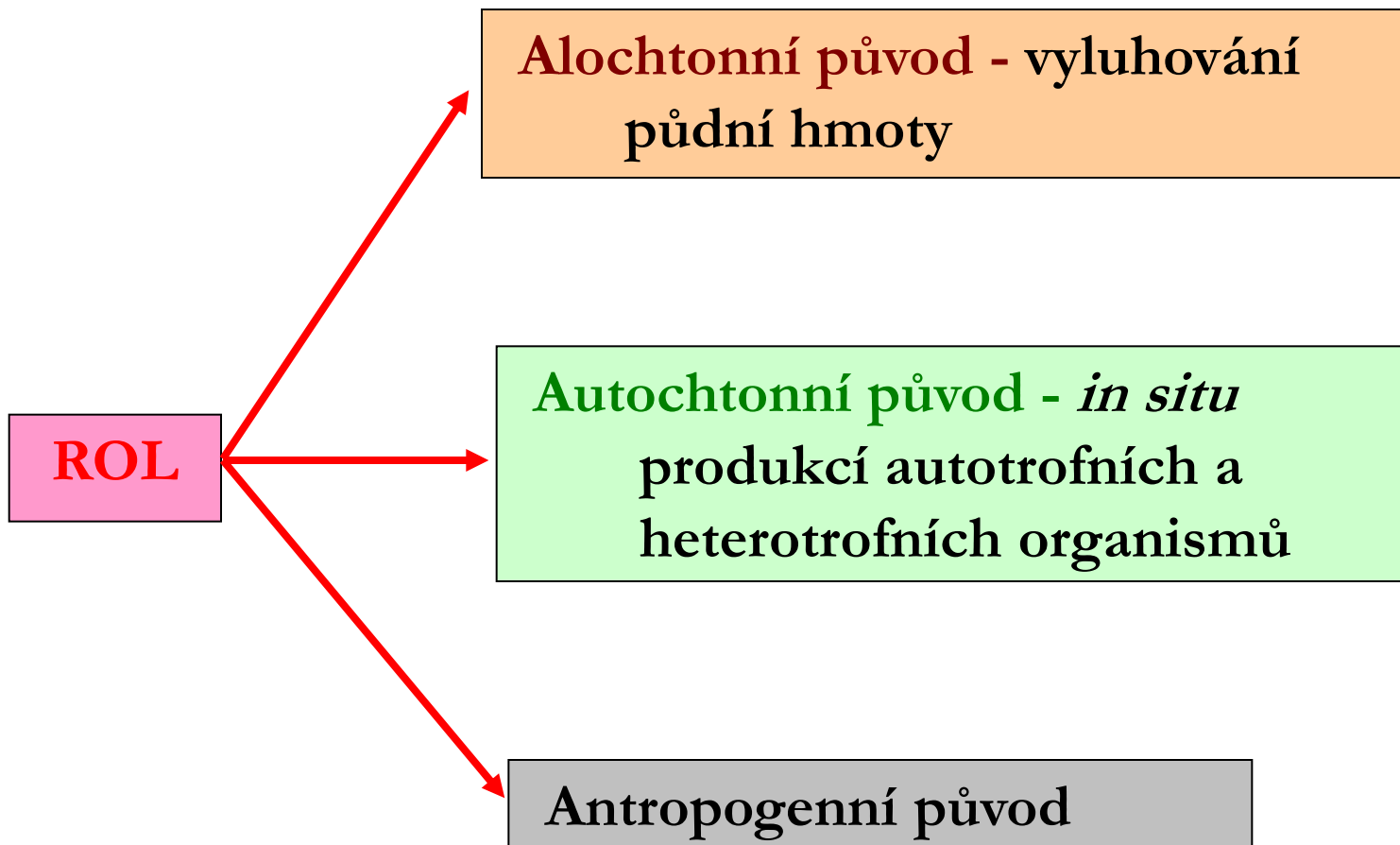
Různá persistence, toxicita.

## Rozpuštěné OL (ROL):

- ↙ podzemní vody - jednotky  $\text{mg.l}^{-1}$
- ↙ povrchové toky znečištěné OV - desítky  $\text{mg l}^{-1}$

**Přirozené vody** - ROL biologicky nerozložitelné nebo obtížně rozložitelné ( $\text{BSK}_5 / \text{CHSK} = 0,1$ ) - důsledek samočisticích procesů.

# Povrchové vody – znečištění – organické látky



# Vliv organických látek na vlastnosti vody

- ↪ **Barva** – huminové látky, barviva, ligninsulfonany
- ↪ **Pach a chuť** – uhlovodíky, fenoly
- ↪ **Pěnivost** – tenzidy, ligninsulfonany
- ↪ **Povrchový film na hladině** – brání přestupu kyslíku do vody – ropné látky, oleje
- ↪ **Genotoxické účinky** (mutagenní, karcinogenní, teratogenní) – PCBs, PAHs, OCPs
- ↪ **Komplexační kapacita vody** – desorpce toxických kovů ze sedimentů

# Stanovení OL – skupinová stanovení

## Stanovení veškerých organických látek

- ↪ CHSK – chemická spotřeba kyslíku
- ↪ BSK – biochemická spotřeba kyslíku
- ↪ Organický uhlík (TOC – total organic carbon, DOC – dissolved organic carbon)

## Skupinová stanovení

- ↪ Absorbance v UV oblasti
- ↪ Organicky vázané halogeny
- ↪ Nepolární extrahovatelné lártky ( NEL)
- ↪ Fenoly
- ↪ Huminové látky
- ↪ Organicky vázaný dusík atd.

# Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

**COD – chemical oxygen demand**

**CHSK - množství kyslíku, které se za přesně vymezených podmínek spotřebuje na oxidaci oxidujících se organických látek přítomných ve vodách ve vodě za použití silného oxidačního činidla – oxidovatelnost organických látek dvochromanem draselným v silně kyselém prostředí za katalýzy  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .**

Jako oxidační činidlo se také používal  $\text{KMnO}_4$ .

Výsledek se udává v **kyslíkových ekvivalentech v  $\text{mg l}^{-1} = \text{mg}$  kyslíku odpovídající podle stechiometrie spotřebě oxidačního činidla na 1 l vody.**

# Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

Organické látky jsou za daných podmínek oxidovány do různého stupně – stupeň a rychlost oxidace závisí na:

- ↙ struktuře OL
- ↙ použité metodě – CHSK získaná různými metodami nejsou srovnatelné
- ↙ čase

Metoda	CHSK <sub>Cr</sub> – oxidace K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	CHSK <sub>Mn</sub> – oxidace KMnO <sub>4</sub>
<b>Výhody</b>	Vysoký stupeň oxidace OL – CHSK <sub>Cr</sub> dává vždy vyšší hodnoty než CHSK <sub>Mn</sub> – důvodem je vyšší koncentrace oxidačního činidla, vyšší použitá T a použití katalyzátoru Ag <sup>+</sup>	Jednoduchost Malá spotřeba činidel a energie, menší časová náročnost, stanovuje hodnoty pod 1 mg l <sup>-1</sup>
<b>Nevýhody</b>	Větší spotřeba činidel a E, časová náročnost, u čistých vod špatná reprodukovatelnost stanovení	Nízký stupeň oxidace OL – není skutečnou mírou obsahu OL – pouze ukazatel jakosti vody
<b>Použití</b>	Všechny typy vod včetně OV, posuzování samočištění povrchových vod a biologického čištění OV	Neznečištěné přírodní vody, pitná voda s nízkými koncentracemi OL



# Chemická spotřeba kyslíku (CHSK<sub>Cr</sub>)

**Princip** – oxidace OL  $K_2Cr_2O_7$  v prostředí 50% kyseliny sírové při  $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin za katalytického působení  $Ag_2SO_4$ . Nezreagovaný  $K_2Cr_2O_7$  se stanovuje titrací  $(FeNH_4)_2(SO_4)_2$  na indikátor ferroin nebo spektrofotometricky.

**Stanovení zkreslují chloridy** – oxidují se na chlor – ten reaguje s OL – chlorace, oxidace, chloraminace – pozitivní chyba – je možné ji eliminovat přidavkem  $HgSO_4$ .

Většina OL se oxiduje **z více než 90 %**.

Špatně jsou oxidovány nižší alifatické aminy, N-methylderiváty ethylendiaminu, deriváty pyridinu, betainy atd.

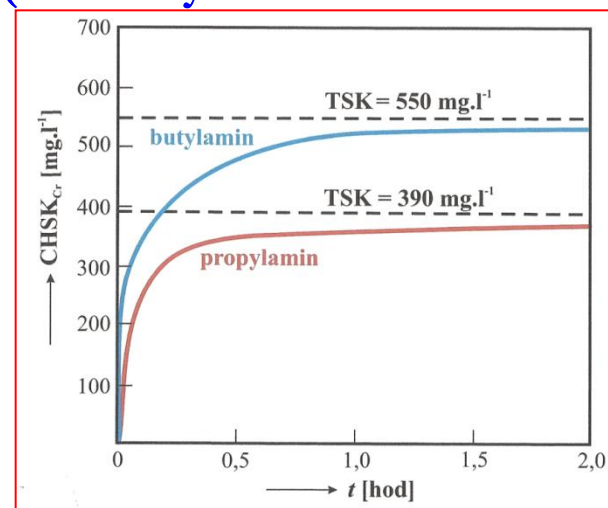
# Stupeň a rychlost oxidace OL

Při standardním stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  se většina OL oxiduje z více než 90 %.

U některých typů látek je rychlost oxidace poměrně malá, za daných podmínek je jejich oxidace jen částečná:

- Nižší alifatické aminy (mono, di- trimethyl- a ethylaminy)
- N-methylderiváty a N,N' polymethylderiváty ethylendiamu
- Deriváty pyridinu (pyridin, methylpyridiny, nikotinová kyselina)
- Dusíkaté kvarterní sloučeniny s krátkými alkyly (trimethyl- a triethylamoniumhalogenidy, betainy)

Průběh oxidace propylaminu a butylaminu při stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$



# Chemická spotřeba kyslíku (CHSK<sub>Cr</sub>)

**Oxidace OL dichromanem:**



**Titrace dichromanu síranem diamonno-železnatým**



**Hodnoty CHSK<sub>Cr</sub>:**

- ↪ Pitné vody – průměrně 6 mg l<sup>-1</sup>
- ↪ Splaškové vody – stovky mg l<sup>-1</sup>
- ↪ OV z potravinářského průmyslu – tisíce mg l<sup>-1</sup>

**Limity pro vypouštěné průmyslové OV (dle druhu průmyslu) a vody z městských ČOV – dle počtu EO (1 EO = produkce 60 g BSK<sub>5</sub> za den)**

**Příklad: ČOV s EO > 100 000 – přípustná hodnota 75 mg l<sup>-1</sup>, maximální hodnota 125 mg l<sup>-1</sup>**

# Teoretická spotřeba kyslíku (TSK)

Udává se v gramech (molech) kyslíku potřebného pro úplnou oxidaci 1 g (mol) OL až na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Stupeň oxidace** – poměr hodnot CHSK a TSK se vyjadřuje v %  
TSK

$\text{TSK}_{\text{sp}} = \{(4a + b + 2c) * 8\} / M_r$  – specifická TSK pro látku o složení  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$  a molekulové hmotnosti  $M_r$ ; pro obsah S, P, N a halogenů v molekule je nutná modifikace výpočtu.

**TSK i CHSK** vykazují jen organické sloučeniny, kde atom C není v nejvyšším oxidačním stavu  $\text{C}^{4+}$  - například v močovíně ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), v triazinovém kruhu,  $\text{CCl}_4$  – tyto sloučeniny se ve vodě nerozkládají biologickou oxidací, **ale hydrolyzou:**



# Teoretická spotřeba kyslíku (TSK)

**Vysoké hodnoty TSK** – sloučeniny, které neobsahují kyslík

**Nízké hodnoty TSK** – sloučeniny s velkým počtem atomů kyslíku

**Přepočet CHSK a TSK na obsah OL** – přepočítávací koeficienty – závisí na elementárním složení OL.

**Biologické, případně i chemické čištění OV** – směs OL v přítoku do ČOV má jiné elementární složení než v odtoku – látky se při biochemické oxidaci obohacují kyslíkem –  $CHSK_{sp}$  ve vyčištěné vodě je menší než v surové – účinek čištění vyjádřený v % CHSK (TSK) je nadhodnocený.

# Celkový organický uhlík, TOC

TOC – total organic carbon

Celkový organický uhlík = nepřímé stanovení veškerých OL, v  $\text{mg l}^{-1}$

**Princip:** oxidace všech organických látek na  $\text{CO}_2$  – termická oxidace při teplotách 900 až 1 000 °C za přítomnosti katalyzátoru nebo foto/chemická oxidace (některé OL oxiduje jen obtížně).  $\text{CO}_2$  je stanovován nejčastěji IR spektroskopií. Anorganické formy C (TIC) jsou před stanovením odstraněny jako  $\text{CO}_2$ .



Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

# Celkový organický uhlík, TOC

$\text{TOC}_{\text{sp}} = 12 a / M_r$  – specifické TOC pro látku o složení  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$  a molekulové hmotnosti  $M_r$ .

Zpravidla se pohybuje v rozmezí 0,2-0,8 g g<sup>-1</sup>.

**Přepočítávací koeficient TOC** na hmotnostní koncentraci OL:

1,08 – 6,8 – například ve splaškových OV 1 g TOC odpovídá 2 – 2,5 g OL – je vždy > 1 a závisí na elementárním složení OL.

**Poměr TSK (CHSK) : TOC = míra stupně**, do kterého je organická látka oxidována – čím je poměr menší, tím je stupeň oxidace větší.

Využití:

- ↙ Hodnocení účinku čištění OV
- ↙ Hodnocení míry stabilizace kalů
- ↙ Kvalitativní posouzení organického znečištění vod – konstantní poměr CHSK : TOC - charakter znečištění se nemění.

# Srovnání výsledků stanovení CHSK<sub>Cr</sub> a TOC

Metoda	CHSK <sub>Cr</sub>	TOC
<b>Výhody</b>	Vhodné pro provádění kyslíkových bilancí při samočištění v tocích a biologickém čištění OV – výsledky jsou porovnatelné s BSK, instrumentálně méně náročné	Oxidovány jsou všechny OL, mez stanovitelnosti je menší než u CHSK, automatické analyzátory, nepoužívají se toxické látky, hmotnostní koncentrace OL je vždy větší než hodnota TOC
<b>Nevýhody</b>	Některé OL se oxidují obtížně nebo vůbec (látky s CIV1), větší nahodnocení čistícího účinku biologických ČOV než u TOC	Nelze provádět kyslíkové bilance, nesrovnatelné s BSK



# Biochemická spotřeba kyslíku, BSK

**BOD – biochemical oxygen demand**

= **hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku** (v  $\text{mg l}^{-1}$ )

spotřebovaného za stanovených podmínek v oxickém

prostředí biochemickou oxidací OL ve vodě – míra

koncentrace přítomnosti biologicky rozložitelných látek –

CSK a TOC postihují i biologicky nerozložitelné OL.

**Využívá se pro:**

↪ Posuzování účinnosti biologického čištění OV

↪ Hodnocení biologické rozložitelnosti OL

↪ Hodnocení samočisticích procesů v povrchových vodách

**Organické látky** – potrava pro heterotrofní bakterie – část

aerobní asimilace – zisk E, část syntéza biomasy.

**Asimilace** – spotřebovává se kyslík, produkce  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ .

# Biochemická spotřeba kyslíku, BSK

## Princip:

standardní zřed'ovací metoda – měří se úbytek rozpuštěného kyslíku – začátek vs. konec inkubace – v uzavřené lahvi jodometricky Winklerovou metodou nebo kyslíkovou elektrodou.

**Inkubace** probíhá při teplotě 20 °C bez přístupu vzduchu a světla – pro zamezení fotosyntézy.

Vzorky je většinou nutné zředit, aby nedošlo k vyčerpání kyslíku.

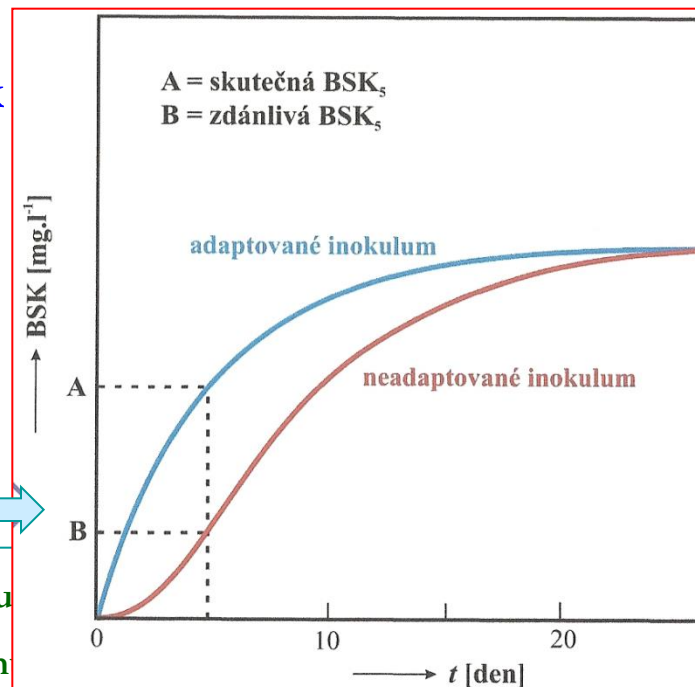
(respirometrická metoda – plynoměrná analýza – výsledky metod nejsou srovnatelné)

# Biochemická spotřeba kyslíku, BSK

## BSK závisí na:

- ↪ Době inkubace – nejčastěji  $BSK_5$  – pětidenní BSK - pětidenní biochemická spotřeba kyslíku – množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy během 5 dnů na rozklad (mineralizaci) organických látek za aerobních podmínek. Ve Skandinávii  $BSK_7$
- ↪ Teplotě
- ↪ Druhu, koncentraci a stupni adaptace mikroorganismů – pokud je jich nedostatek, je nutná dodatečná inokulace – případ průmyslových OV
- ↪ Koncentraci biogenních prvků
- ↪ Přítomnosti toxických a inhibičních látek
- ↪ Koncentraci kyslíku
- ↪ pH atd.

Pokud není inokulum dostatečně adaptováno, na průběhu BSK se projeví **lag fáze** – zejména u průmyslových OV



# Biochemická spotřeba kyslíku, BSK

**Organická látka** - spotřebována při dostatečném přísunu kyslíku asi za 20 dnů - sleduje se z praktických důvodů **BSK<sub>5</sub>**.

**Přepočet BSK<sub>5</sub> na BSK<sub>20</sub>:**

- ↪ pomocí tabulek,
- ↪ ČOV - BSK<sub>5</sub> při 20 °C  $\cong$  68 % BSK<sub>20</sub>,
- ↪ přepočet podle vztahu:

$$L_t / L = 10^{-k * t}$$

kde:

L = původní BSK odpadní vody

L<sub>t</sub> = výsledná BSK po dokončení rozkladného procesu

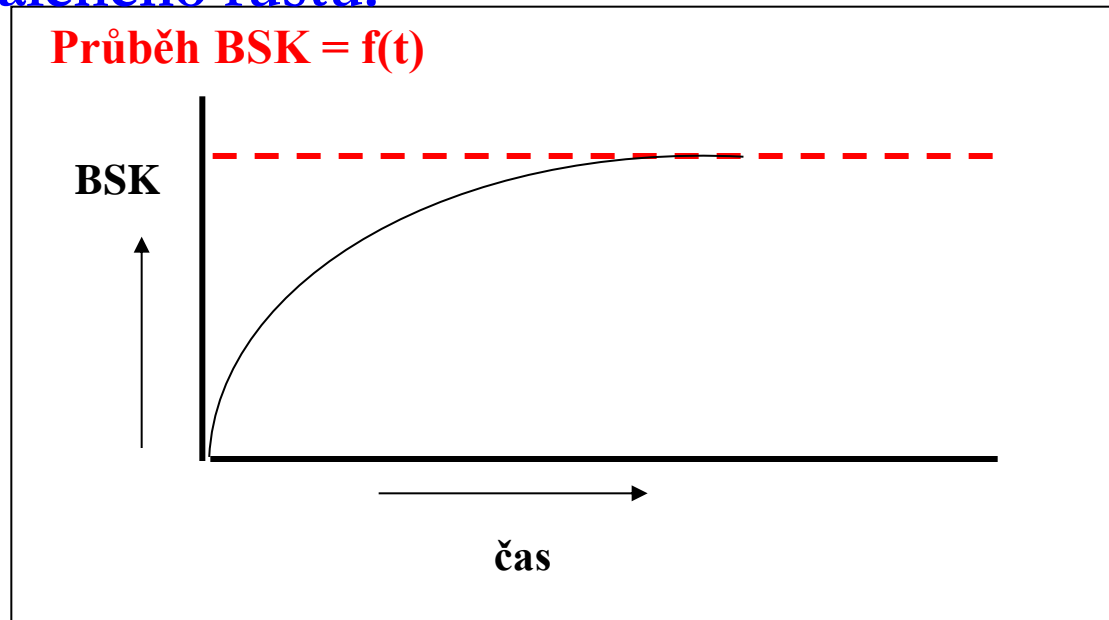
k = součinitel závislý na druhu OV - splaškové OV = 0,1

t = počet dnů

# Samočistící schopnost vody

**Lagové stádium** - buňka má ve své struktuře konstitutivní enzymatický systém, který je schopen organickou látku rozložit.

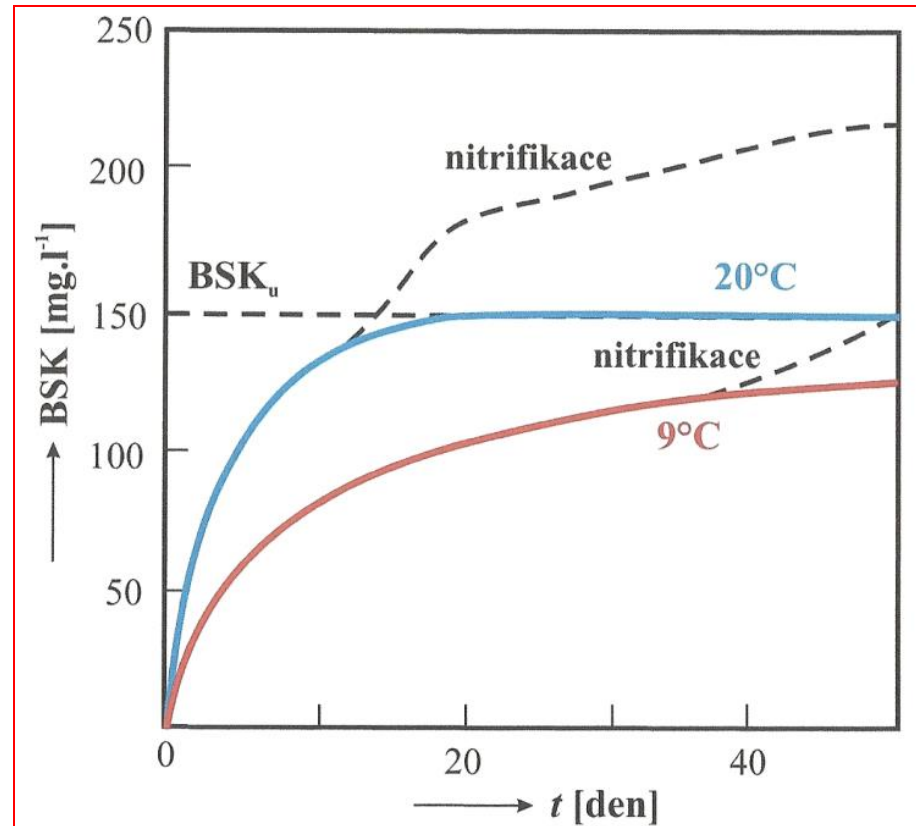
Některé mikroorganismy jej nemají, ale buňka je schopna si tento systém vybudovat (adaptivní enzymy)  $\Rightarrow$  počáteční fáze zpomaleného růstu.



# Biochemická spotřeba kyslíku, BSK – vliv nitrifikace

Výsledky BSK zvyšuje nitrifikace – může být inhibována přidávkem allylthiomocoviny

Potenciální spotřeba kyslíku na nitrifikaci se pak spočítá z koncentrací forem anorganického N



# Biochemická spotřeba kyslíku, BSK – kinetika

## Kinetika BSK (Streeter a Phelps, Theriault)

$$dBSK / dt = k_1 * BSK_z = k_1 * (BSK_u - BSK_t)$$

Kde:

$BSK_u$  = úplná BSK

$BSK_z$  = zbývající BSK

$BSK_t$  – BSK v čase t

$k_1$  – rychlostní konstanta

Integrací od 0 do t:

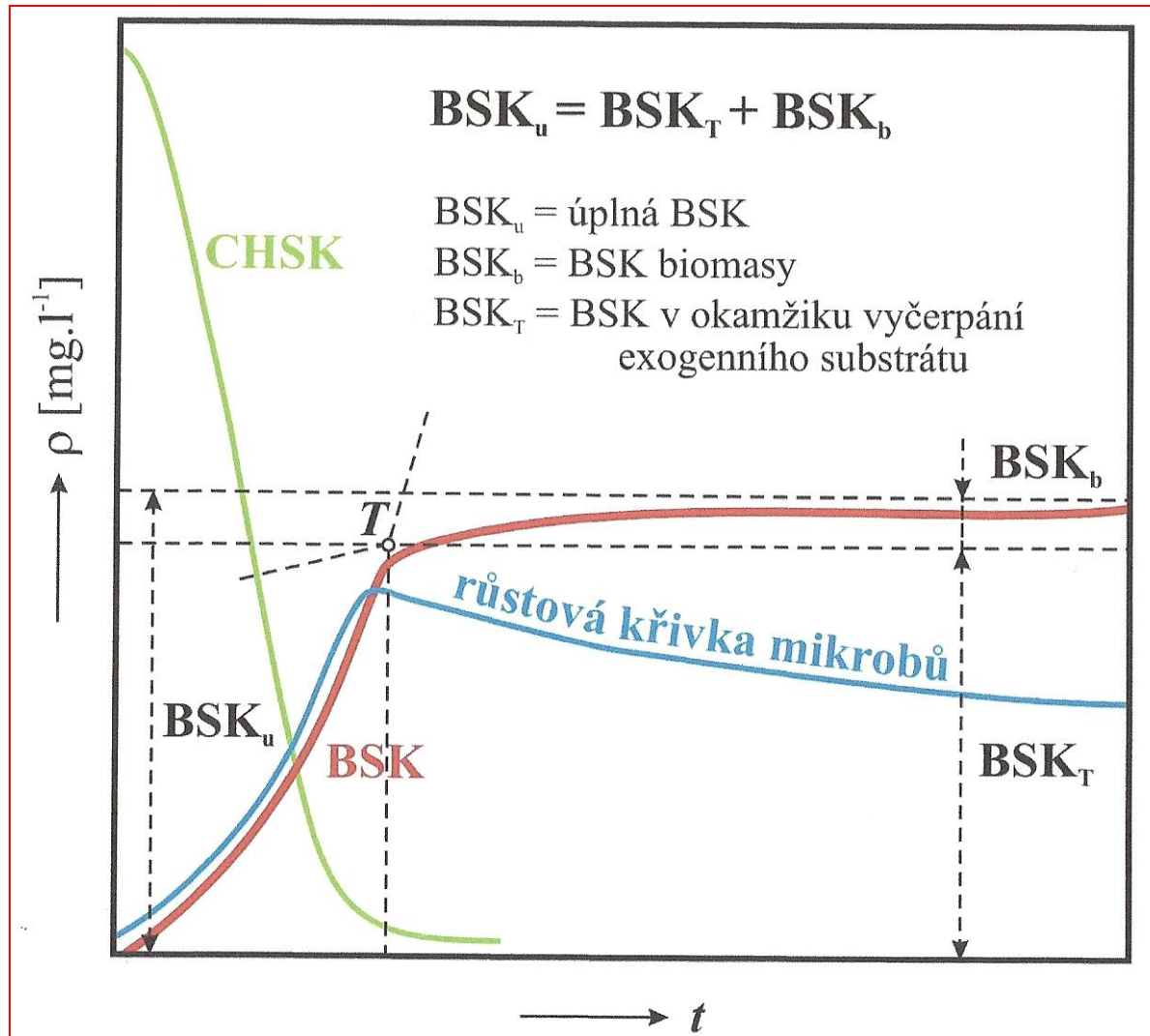
$$BSK_z = BSK_u * e^{-k_1 * t} = BSK_u * 10^{-k_1 * t}$$

$$BSK_t = BSK_u * (1 - e^{-k_1 * t}) = BSK_u * (1 - 10^{-k_1 * t})$$

Různé konstanty  $k_1$  – závisející na typu OL –  $BSK_5$  není přesnou mírou organického znečištění

Splaškové vody  $k_1 = 0,1 \text{ d}^{-1}$

# Biochemická spotřeba kyslíku, BSK – kinetika





# Vztah TSK, CHSK, BSK

$$\text{TSK} \geq \text{CHSK} \geq \text{BSK}_u \geq \text{BSK}_5$$

Vždy zůstává určitý biologicky nerozložitelný podíl (cca 10%).

**TSK a CSK musí být vždy větší než  $\text{BSK}_u$** , protože biochemicky nelze oxidovat veškerou biomasu až na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ .

Z poměru  **$\text{BSK}_5$  : CSK** lze odhadnout **zastoupení biologicky rozložitelných látek** – například při odhadu účinnosti biologického čištění OV. Podobně lze využít poměr  **$\text{BSK}_5$  : TOC**.

Při **hodnocení tohoto poměru** se musí přihlížet ke všem faktorům, které mohou mít vliv na hodnotu  **$\text{BSK}_5$**  – toxicitě, adaptaci inokula, nitrifikaci.

# Vztah TSK, CHSK, BSK

Čím je hodnota poměru  $BSK_5 : CSK$  vyšší, tím více biologicky snadno rozložitelných látek voda obsahuje  $\Rightarrow$  výhodné biologické čištění - hranice použitelnosti  $BSK_5 : CHSK = 0,5$ .

- Biologicky snadno rozložitelné látky -  $BSK_5 : CSK - 0,5 - 0,75$
- Biologicky vyčištěné OV -  $0,1 - 0,2$
- Čisté povrchové vody -  $< 0,1$

## $BSK_5 : TOC$ :

- Surové splaškové vody -  $1,4 - 2,0$
- Vyčištěné vody - ca  $0,6$

# Biochemická spotřeba kyslíku, BSK

**BSK má vztah** k dalším ukazatelům kvality vod – například saprobnímu indexu.

**Saprobity** - souhrn vlastností vodního prostředí - biologický stav - vyvolaný znečištěním vody (přírodním, antropogenním) biochemicky rozložitelnými látkami.

Stanovuje se analýzou společenstev - určení druhů žijících (nebo chybějících) na dané lokalitě.

# Organicky vázané halogeny

Toxicita **halogenovaných OL**, z nichž řada patří k prioritním polutantům, jejich častý výskyt ve vodách vedl k vývoji **sumárních stanovení** těchto látek.

Nejprve jsou **izolovány** extrakcí nebo adsorpcí, podle potřeby mohou být rozděleny na těkavé a netěkavé podíly.

**Princip:** spalování v proudu kyslíku (nebo směsi kyslíku a inertního plynu) při teplotě kolem 1 000 °C, jako koncová metoda se využívá nejčastěji mikrocoulometrická argentometrická titrace uvolněných halogenvodíků (HCl, HBr, HI – F sloučeniny takto nelze stanovit vzhledem k rozpustnosti AgF).

Výsledky se vyjadřují **v ekvivalentní hmotnostní koncentraci chloridů.**

# Organicky vázané halogeny

Existují následující základní skupiny organicky vázaných halogenů (X = halogen):

**TOX** – total organic halogens – celkové organicky vázané halogeny

**DOX** – dissolved organic halogens – celkové rozpuštěné organicky vázané halogeny

**AOX** – adsorbable organic halogens – adsorbovatelné organicky vázané halogeny

**EOX** – extractable organic halogens – extrahovatelné organicky vázané halogeny

**POX** – purgeable organic halogens – těkavé organicky vázané halogeny

# Organicky vázané halogeny

Jedná se o **indikační, screeningové metody**, umožňující rozhodnutí, zda je nutné použít podrobnější, instrumentálně náročnou techniku – GC/MS.

**Podhodnocují skutečné koncentrace** organicky vázaných halogenů – účinnost separace extrakcí nebo adsorpcí závisí na polaritě látek – silně polární látky nejsou extrahovány.

Hodnoty EOX jsou obvykle nižší než AOX.

Ke ztrátám může také docházet díky těkavosti halogenderivátů.

# Nepolární extrahovatelné látky (NEL)

Využívá se pro stanovení uhlovodíků ropného i přírodního původu a další nepolární látky (organické halogenderiváty, nitroderiváty).

**Princip:** extrakce vytřepáním z vody do trifluotrichlorethanu, odstranění koextrahovaných slabě polárních látek adsorpcí na silikagelu nebo florisilu a následné stanovení spektrometricky v IR nebo UV oblasti.

Jedná se o nescifickou, screeningovou metodu, dnes na ústupu, využívají se hlavně chromatografické metody.

# Povrchové vody – znečištění – organické látky

- ↪ Uhlovodíky – přírodního i antropogenního původu
- ↪ Fenoly a polyfenoly
- ↪ Huminové látky
- ↪ Organické halogenderiváty – přírodní a antropogenní
- ↪ Tenzidy a detergenty
- ↪ Pesticidy
- ↪ Komplexotvorné látky



# Osud polutantů v akvatickém prostředí

**Compounds:** inorganic - organic  
naturally occurring - man-made  
persistent/conservative - degradable  
toxic - non-toxic (nutrients)

**Conditions:** physical, chemical, biological processes  
aerobic - anaerobic  
biological and/or chemical (photo-) oxidation  
accumulation in sediment - biota

## AQUATIC ECOSYSTEM

**Compartments:** dissolved (water column)  
particulate matter (sediment)  
biota

# Uhlovodíky, HCs, RH

**Geneze:** hlavním zdrojem HCs jsou produkty získané z ropy

## Ropné produkty:

- ↪ benzíny ( $C_4 - C_{12}$ ),
- ↪ petroleje ( $C_{12} - C_{18}$ ),
- ↪ plynové oleje ( $C_{16} - C_{24}$ ),
- ↪ mazací oleje ( $C_{24} - C_{40}$ ).
- ↪ rozpuštěné/nerozpuštěné; volné/emulgované; adsorbované.

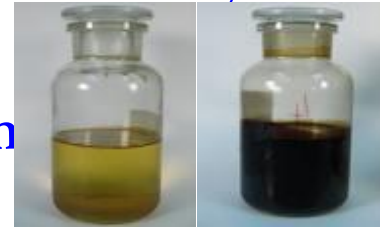
**Ropné látky** – širší pojem kromě HCs i polární látky – O, S, N – n-alkany, isoalkany, cykloalifatické a aromatické (mono- a polycyklické (PAHs), nesubstituované i substituované.

V ropných směsích chybí alkeny a alkyiny.

# Vlastnosti ropy

Ropa je olejovitá organická kapalina žluté až hnědočerné barvy.

Je hořlavinou s benzinovým až petrolejovým zápachem



Je bohatou směsí nízkomolekulárních a vysokomolekulárních uhlovodíků a vzájemně rozpustných kapalných, plynných a pevných látek.

Hmotnostní složení prvků v ropě, která je zbavená vody a anorganických nečistot, bývá 84-88 % hm. uhlíku, 11-14 % hm. vodíku, 0-8 % hm. síry, 0,2-1,6 % hm. dusíku, 0-1,8 % hm. kyslíku, 0-0,1 % hm. vanadu, dále může obsahovat Ni a stopová množství jiných prvků.

Uvedené prvky se nevyskytují samostatně, ale jsou vázány v uhlovodících a v dusíkatých, kyslíkatých, sirných a organokovových sloučeninách.

# Vlastnosti ropy

Dle stáří ropy, geografický původ a chemické složení je vzájemný poměr prvků v ropách odlišný a bývá charakteristický pro jednotlivá ložiska.

Hustota ropy závisí na jejím chemickém složení - většinou se pohybuje v širokém rozmezí  $0,540 - 0,910 \text{ g cm}^{-3}$ .

Viskozita má podobný vztah k chemickému složení jako hustota.

- ↪ U nocyklických uhlovodíků je při stejném počtu uhlíkových atomů menší a u cyklických uhlovodíků větší
- ↪ Za jako tzv. **neneutronovské kapaliny** považujeme asfalty a mazací tuky
- ↪ Obecně **roste viskozita s molekulovou hmotností a s bodem varu** uhlovodíku.
- ↪ U ropných frakcí se setkáváme s celou škálou viskozity, od nejnižších hodnot v případě benzinů, až po vysoké hodnoty neneutronovských asfaltů

# Vlastnosti ropy

**Povrchové napětí ropy a ropných frakcí je nízké.**

**Důležitou vlastností je, že ropné materiály snadno tvoří aerosoly a dobře smáčejí povrch - toho se využívá v oblasti mazání.**

**Obecně povrchové napětí stoupá od benzinů ve směru k vyšším ropným frakcím.**

**Povrchové napětí zvyšují i přítomné heteroatomy.**

**Mezipovrchové napětí je parametrem vypovídajícím o schopnosti tvořit emulze.**

**Klesá se stoupající polaritou uhlovodíků a tím směrem také roste emulgovatelnost, kterou dále podporují zplodiny oxidačního stárnutí, některé olejové přísady a samozřejmě emulgátory.**

# Vlastnosti ropy

**Rozpustnost uhlovodíků ve vodě klesá s jejich rostoucím molárním objemem.**

**Nejrozpustnější jsou aromatické uhlovodíky, rozpustnost klesá v pořadí alkeny, cykloalkany, alkany, např. od 800 mg l<sup>-1</sup> pro benzen, resp. 86 mg l<sup>-1</sup> pro *n*-hexan, až k jednotkám mg l<sup>-1</sup> v případě vysokomolekulárních uhlovodíků.**

**Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou ve vodě velmi málo rozpustné, avšak vlivem solubilizace povrchově aktivními látkami nebo organickými rozpouštědly se může rozpustnost výrazně zvýšit.**

# Vlastnosti ropy

Nejdůležitější fyzikální vlastnosti, které ovlivňují chování ropných produktů v životním prostředí:

- ↪ Rozpustnost
- ↪ Volalita
- ↪ Schopnost rozpínání
- ↪ Emulzifikace
- ↪ Zvětrávání
- ↪ Fotooxidace

Tyto fyzikální procesy úzce souvisí i s **chemickými změnami**.

Také **fotochemické procesy** mohou významně měnit fyzikální vlastnosti ropných filmů, což ovlivňuje rozpínání ropy.

# Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)

## Zdroje:

Spalovací procesy – nedokonalé spalování  
organické hmoty

Doprava

Průmyslové technologie

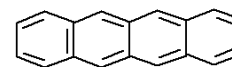
Požáry

Kontaminace ovzduší – depozice do vod a půd – **nepřímý zdroj**  
**kontaminace vod**

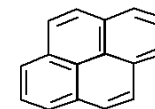
## Přímý:

↪ průmyslové OV

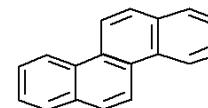
↪ havárie



lineárně anelované (tetracen)



klastrové (pyren)



angulární (chrysen)



# Uhlovodíky – přírodní zdroje

## Přírodní biologické procesy:

- **Biosyntéza řas, vodních rostlin, bakterií** – mohou vznikat jako produkty metabolismu některých bakterií a fytoplanktonu – zejména při jeho odumírání
- **Při nadměrném rozvoji a odumírání fytoplanktonu (vodní květ)** – přirozené pozadí koncentrace kolem  $0,05 \text{ mg l}^{-1}$

## Přírodní uhlovodíky:

- ↪ Alkany tvoří souvislou homologickou řadu
- ↪ Významně jsou zastoupeny například tetradekan, hexadekan, oktadekan, pentakosan, heptakosan, nonakosan, pristan, fytan

## Neropné uhlovodíky:

- ↪ biologické pochody -  $< 0,1 \text{ mg l}^{-1}$ ,
- ↪ biologický rozklad některých OL a organismů - pozadí ca  $0,05 \text{ mg l}^{-1}$ ,
- ↪ při eutrofizaci - až  $0,2 \text{ mg l}^{-1}$

# Nasyčené uhlovodíky

## Petrogenní původ

Charakteristická distribuce  
n-alkánů:

n-C<sub>1</sub> - C<sub>60</sub>

iso-alkány

Isoprenoidy: pristan, phytan

Sterany

Cykloalkány, naftény

UCM (unresolved carbon matter),  
nárůst s věkem

V surové ropě: ~5% n-alkánů  
13-14% i-alkánů  
16-36% cykloalkánů

## Biogenní původ

Lichá predominace C-atomů:

n-C<sub>15</sub> - C<sub>21</sub> (řasy)

n-C<sub>25</sub> - C<sub>33</sub> (terestrické rostliny)

Sudá dominance C-atomů:

n-C<sub>22</sub> - C<sub>32</sub> (bakterie)

n-C<sub>14</sub> - C<sub>22</sub> (vzácné rostliny)

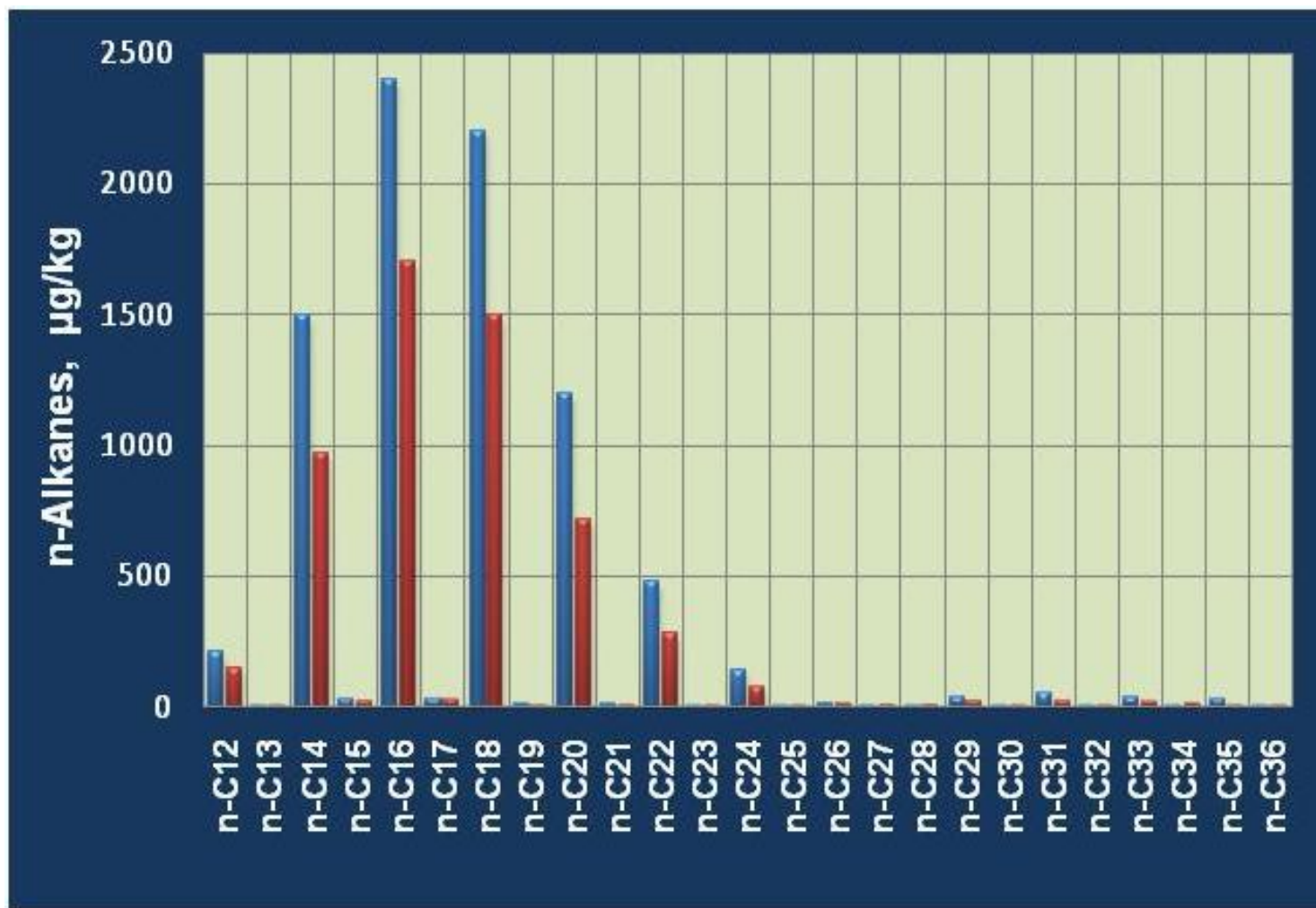
necharakteristické

Pouze pristan (fyto- a zooplankton)

ne sterany

nepřítomen UCM

# Profil n-alkánů demonstrující přítomnost biogenních uhlovodíků (“rare plants”) v sedimentech ze dvou lokalit



# Ropné znečištění



# Ropné znečištění

- ↪ Vypouštění z lodí (balastní voda) a jejich havárie
- ↪ Exxon Valdez – březen 1989 Aljaška, 10 milionů galonů (4,54 l), 5 000 km pobřeží
- ↪ Malé úniky: ročně 17 EV do Středozemního moře
- ↪ **Ročně 6 milionů tun ropy do oceánů – 1 tuna ropných znečistí 6 km<sup>2</sup> vodní plochy**



Galveston Bay, Texas, 1990

# Ropné znečištění

John Vandermeulen:

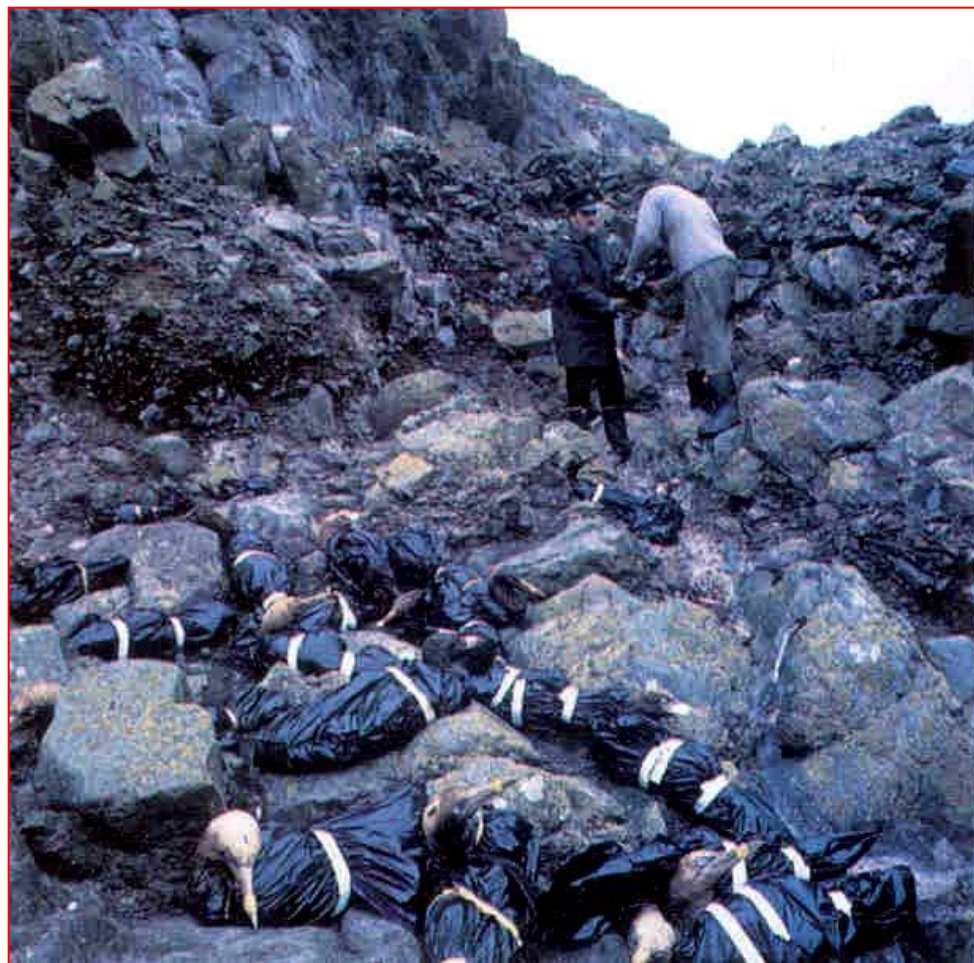
„... existují tři mýty o ropných skvrnách, které je třeba vysvětlit:

↪ **Za první** – ropné skvrny je možné dostat pod kontrolu. Není.

↪ **Za druhé** – roponosné skvrny mohou být odstraněny. Nemohou.

↪ **Za třetí** – postižené prostředí je odsouzeno k záhubě. Není.“

*Christos Bitas, 1978, pobřeží Walesu*



# Ropné znečištění

Uhlovodíky (RH, HCs), ropné látky

Ropné látky - uhlovodíky všech typů, nepolární i polární látky;  
produkty zpracování ropy, benzíny, oleje, nafta.

**Problémy:**

- ↪ těžba
- ↪ přeprava
- ↪ zpracování
- ↪ použití
- ↪ odpady
- ↪ havárie na tocích i podzemních vodách
- ↪ technické závady
- ↪ chyby obsluhy

# Ropné znečištění – důsledky ovzduší

Kontaminace ovzduší je způsobena jak vypařováním, fotooxidací a depozicí aerosolů z ropné skvrny na vodě i v půdě, tak i při přečerpávání těkavých ropných produktů.

Významné množství uhlovodíků uniká při tankování automobilů a také díky nedostatečnému spalování v motorech.

Obsah uhlovodíků v ovzduší patří mezi hlavní sledované parametry čistoty ovzduší.

Benzinové a petrolejové uhlovodíky mají narkotické vlastnosti.



# Ropné znečištění – důsledky voda

**Ropný film** na hladině se začíná tvořit při koncentraci volných olejů  $> 0,1 - 0,2$  mg l<sup>-1</sup>.

Dle tloušťky vrstvy se **zpomaluje přestup kyslíku** z atmosféry do vody – nepříznivé ovlivnění průběhu samočištění.

**50 l ropy** – pokrytí 1 km<sup>2</sup> vodní plochy souvislou vrstvou o tloušťce asi 0,05 mm.

**300 l ropy km<sup>-2</sup>** – barevné pruhy způsobené interferencí – tloušťka vrstvy je asi 0,5 mm.

**Ovlivnění sensorických vlastností** – chuť a pach – od koncentrace 0,05 mg l<sup>-1</sup> výše.

**0,1 mg l<sup>-1</sup>** (1 kg benzínu v 10 000 m<sup>3</sup> vody) – pachové znehodnocení.

**Toxicita** – vyšší koncentrace než pro pach – jednotky až desítky mg l<sup>-1</sup>.

**Zalepování dýchacích orgánů.**

# Ropné znečištění – důsledky půda

Při úniku do půdy trvá léta, než dojde k přirozené regeneraci.

Ke kontaminaci půdy dochází nejčastěji při tzv. „uklizení“ ropných odpadů, což má za následek i **znečištění podzemní vody**.

**K nekontrolovatelnému dlouhodobému úniku ropy** dochází ze **zásobníků benzinových pump** - z takto uniklé ropy se do půdy uvolňuje pára *n*-hexanů a *n*-oktanů - při havárii s únikem 10 l benzínu na m<sup>2</sup> trvá regenerace zhruba **1 rok**, při kontaminaci vyššími frakcemi tato regenerační doba stoupá.

V místech bývalé těžby ropy v okolí Hodonína **neroste vegetace ani po 40 – 50 - ti letech** - porost se vyskytuje pod hranicí koncentrace ropných zbytků 3-4 g na kg půdy.

# Ropné znečištění – hlavní ropné transportní cesty

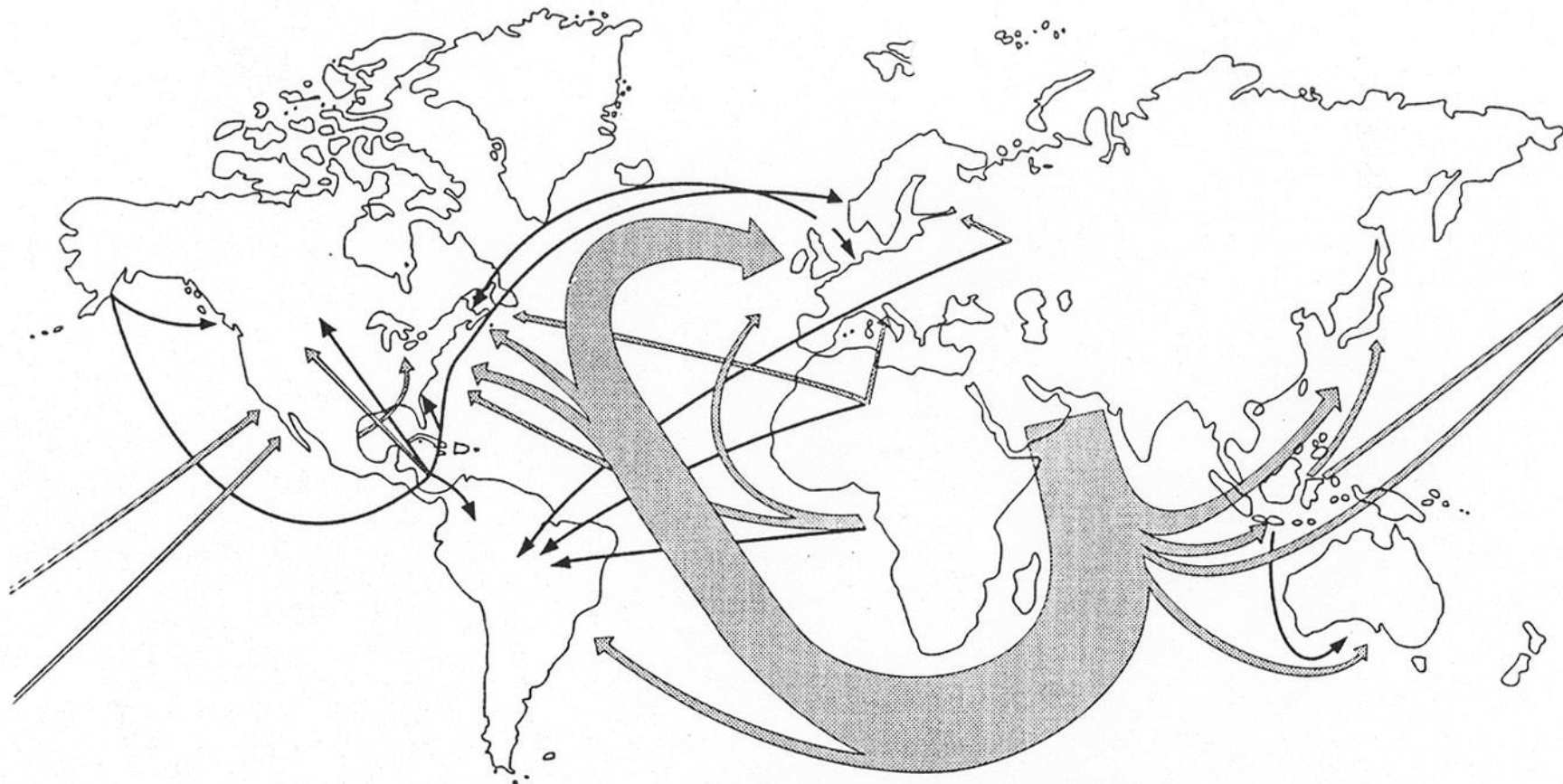


Fig. 6.1 Major oceanic transportation routes for petroleum, from National Academy of Sciences (NAS) (1985b).

# Ropné znečištění – vstupy do oceánu

**Table 6.3** Estimates of inputs of petroleum hydrocarbons to the world's oceans<sup>a</sup>

Source	1973 <sup>b</sup>	1979 <sup>a</sup>	1981 <sup>d</sup>	1983 <sup>e</sup>
Natural seeps	600	600	300 (30–2600)	200 (20–2000)
Atmospheric deposition	600	600	300 (50–500)	300 (50–500)
Urban runoff and discharges	2500	2100	1430 (700–2800)	1080 (500–2500)
Coastal refineries	200	60	—	100 (60–600)
Other coastal effluents	—	150	50 (30–80)	50 (50–200)
Accidents from tankers at sea	300	300	390 (350–430)	400 (300–400)
Operational discharges from tankers	1980	600	710 (440–1450)	700 (400–1500)
Losses from nontanker shipping	750	200	340 (160–640)	320 (200–600)
Offshore production losses	80	60	50 (40–70)	50 (40–60)
<b>Total discharges</b>	<b>6110</b>	<b>4670</b>	<b>3570</b>	<b>3200</b>

<sup>a</sup>Data are in units of 10<sup>3</sup> tonnes/year.

<sup>b</sup>National Academy of Sciences (NAS) (1975d).

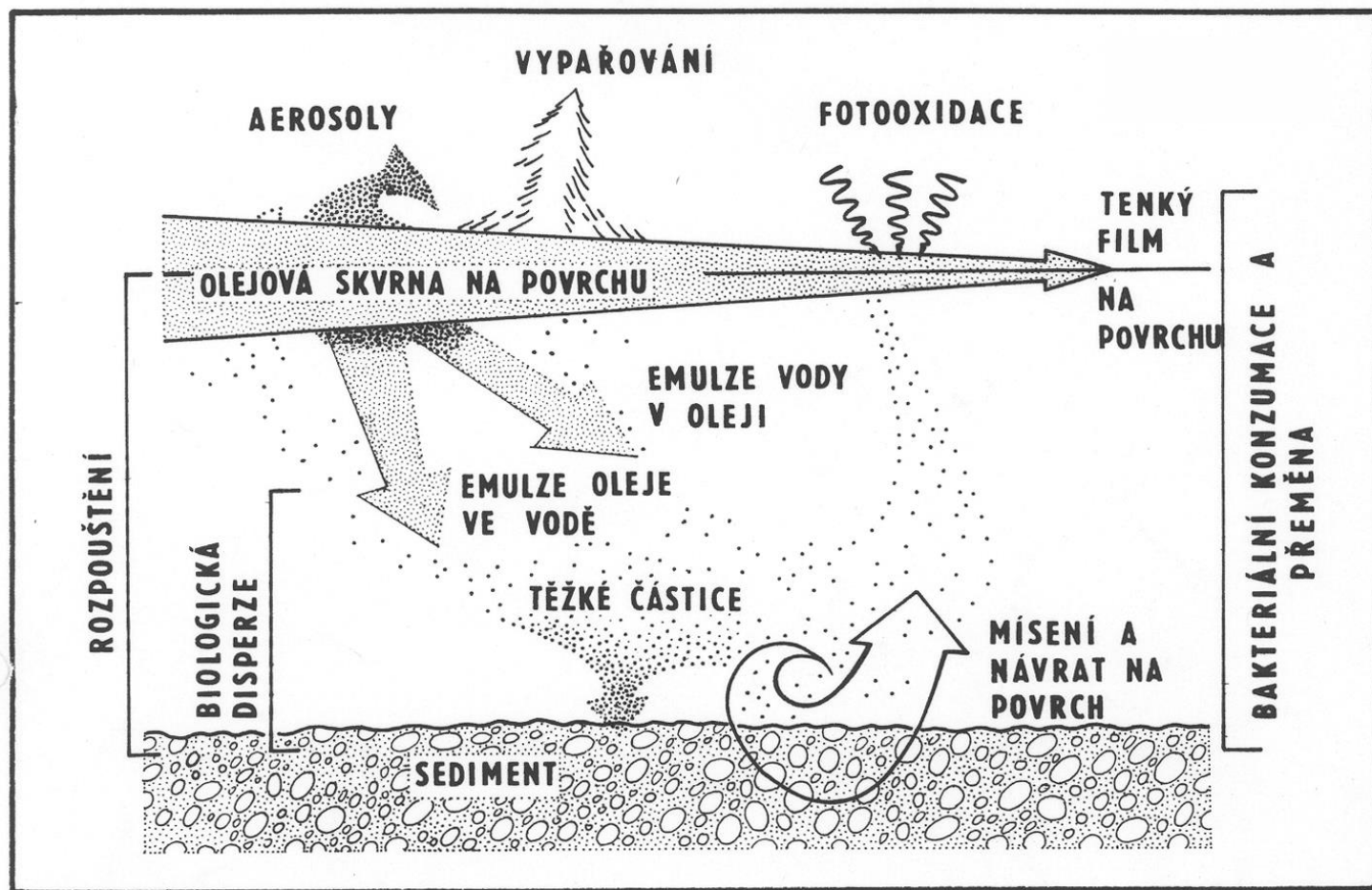
<sup>c</sup>Kornberg (1981).

<sup>d</sup>Baker (1983), best estimate, range in parentheses.

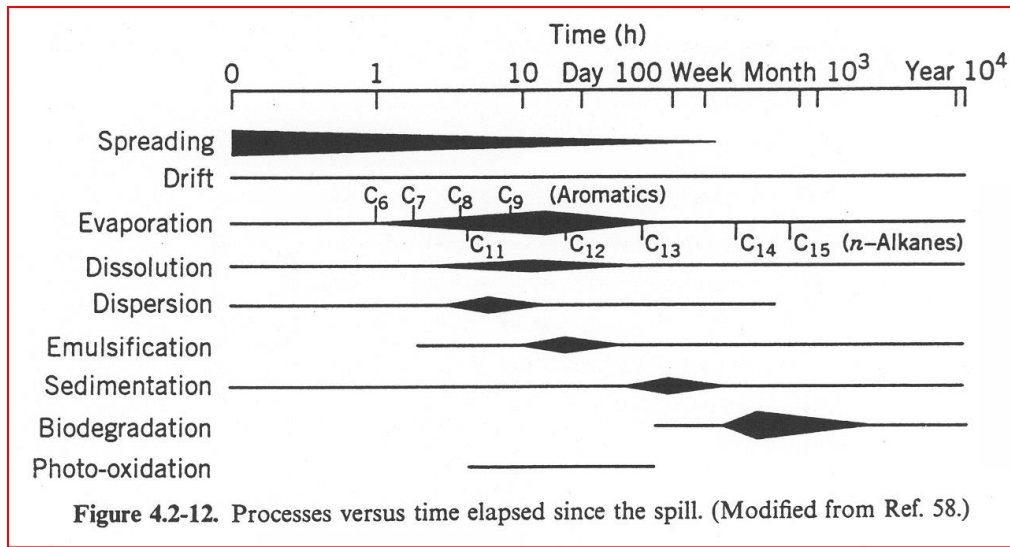
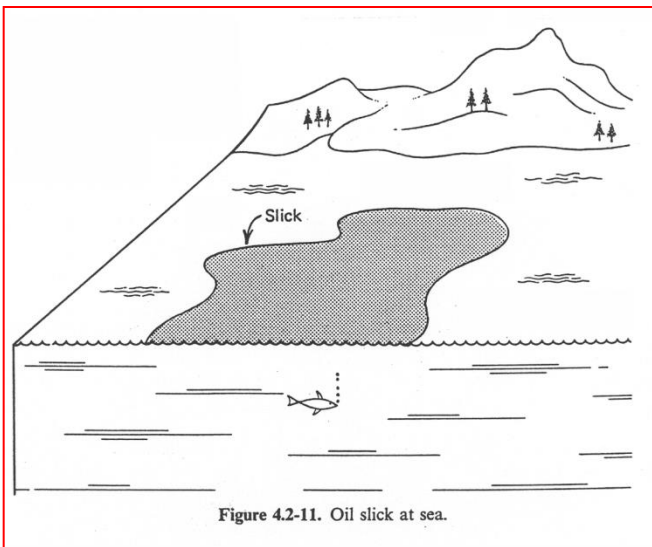
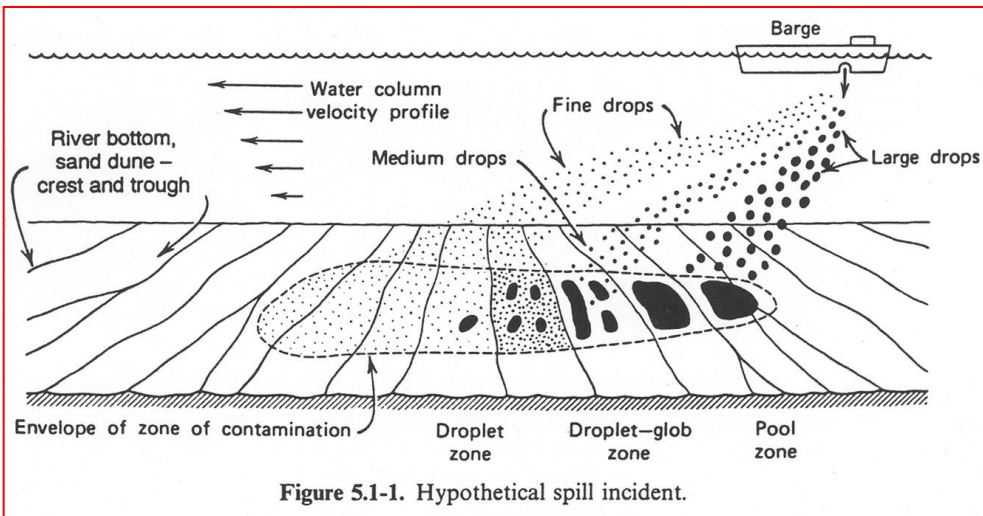
<sup>e</sup>Koons (1984), best estimate, range in parentheses.

# Ropné znečištění – procesy kontrolující disperzi a biodegradaci ropných látek v oceánech

Obrázek 5-2: Procesy kontrolující disperzi a biodegradaci ropy v moři

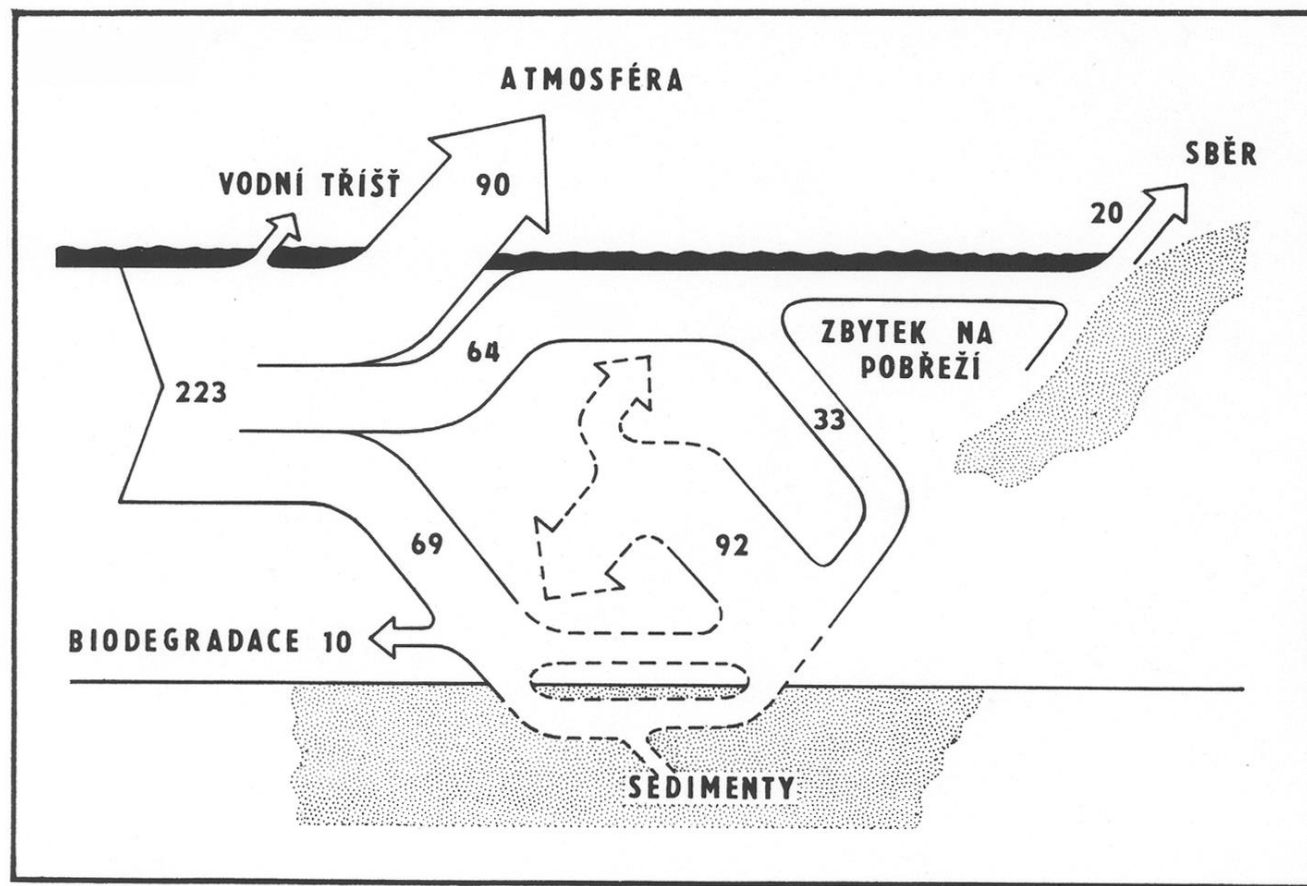


# Ropné znečištění – procesy kontrolující disperzi v oceánech

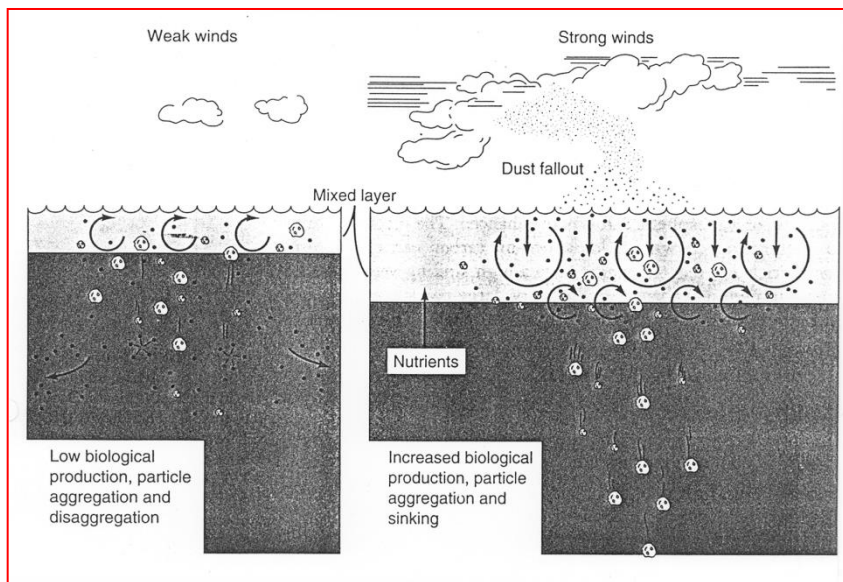


# Ropné znečištění – rozložení ropné skvrny po havárii tankeru Amoco Cadiz

Obrázek 5-3: Rozložení ropné skvrny po havárii tankeru Amoco Cadiz  
(čísla jsou uvedena v  $10^3$  tun)



# Ropné znečištění - zvětrávání



Ropná skvrna se přemísťuje působením proudění větru a gravitace, rozprostírá se a zvyšuje se tak rozhraní olej-voda a olej-vzduch.

Koncentrace složek s nižší molekulovou hmotností se postupně snižuje vytěkáváním.

Míra takového snížení bude záviset na tloušťce filmu, viskozitě, hustotě, rychlosti větru a podmínkách povrchu.

V konečném důsledku se bude viskozita a hustota zvyšovat a emulze vody v oleji bude stabilnější.

Vypařování a rozpouštění ropy se za arktických i tropických podmínek může podstatně zpomalit akumulací ropy v sedimentech.



# Ropné znečištění - zvětrávání

**Lineární alkany** se ze směsi vytrácejí rychleji než rozvětvené.

**Ztráta hlavních lineárních alkanů** může být spojena s navyšováním poměru nerozlišitelné frakce alifatických uhlovodíků.

Pro **kvantifikaci postupu zvětrávání ropy** byly vyvinuty dva experimentální parametry založené na GC a GC-MS analýze a to koeficient zvětrávání nasycených uhlovodíků a koeficient zvětrávání aromátů.

Jiné dva faktory měří **rozsah nečistot či kontaminace** ropnými zbytky s biogenními uhlovodíky, jako jsou poměr Pristan/Phytan a index preference uhlovodíků .

Výsledky **zvětrávání ropy** jsou při environmentálních analýzách dobře sledovatelné, ale procesy, které vyvolávají tyto změny, nejsou objasněny.

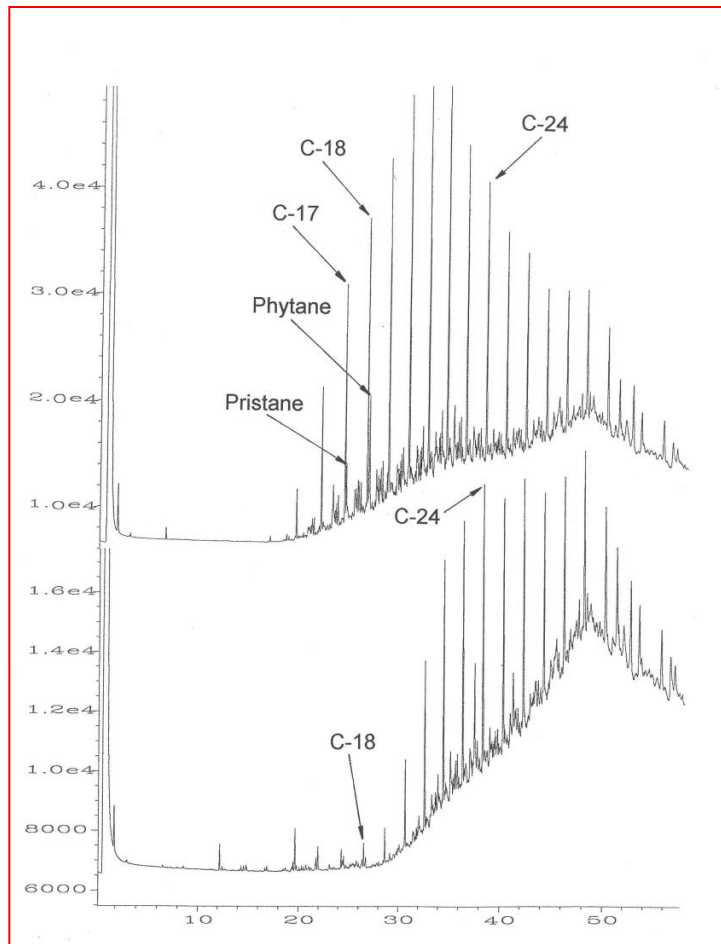
Zpočátku se vypařováním **zvyšuje hustota a viskozita** zvětralé ropy a podporuje se tak vznik **emulze vody v oleji**, která se nazývá „**Čokoládová pěna**“.

Tato těžší ropa je dále **transformována** biologickými a fotochemickými procesy.

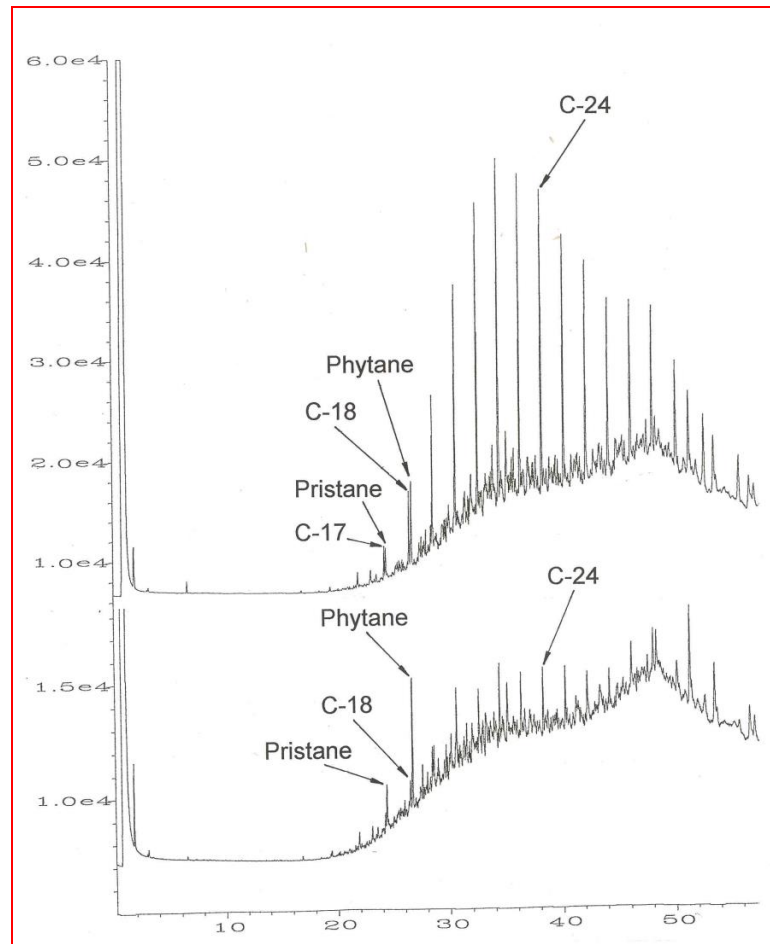
U biologických transformací **závisí na povaze ropy**, (její složení se ale nepřetržitě mění), **na teplotě a na dostupnosti živin** (vázaný N, S, P, atd.).

# Zvětrávání surové ropy v prostředí

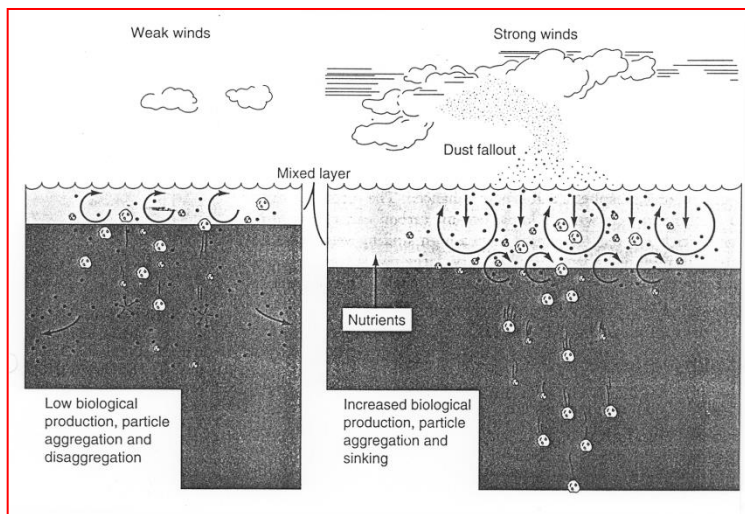
## Vypařování



## Biodegradace



# Ropné znečištění – pěna na hladině



Ropa na vodní hladině se působením větru a vlnobití částečně rozptyluje do vodního sloupce a tvoří **vodní emulzi**, která může obsahovat až 90 % vody.

Díky jejímu vzhledu se jí říká „**čokoládová pěna**“.

Taková emulze zvyšuje objem a viskozitu ropy a **znesnadňuje její mechanické odstranění z vodní hladiny**, může být **velmi stabilní a obtížně narušitelná**.

**Její tvorba je závislá na druhu ropy** a velmi často se v důsledku **zvětrávání začíná tvořit krátký čas po úniku ropy**.

Na její tvorbě se také podílí **fotolýza ropy**.

Pěna se **více drží na pobřeží a na plážích** čímž se zvyšuje výsledný dopad na **flóru a faunu**.

**Vysoká viskozita pěny zabraňuje mikrobiologické degradaci ropy**, ale také **znemožňuje její usazování a vázání do sedimentů**.

# Ropné znečištění – pěna na hladině

Celý proces tvorby „čokoládové pěny“ závisí do značné míry na koncentraci asfaltanu.

Vlivem světelného záření se zvyšuje podíl vysokomolekulární asfaltanové frakce a byl prokázána i přítomnost povrchově aktivních látek.

Přítomný vysokomolekulární materiál a povrchově aktivní látky jsou zodpovědné za tvorbu pěny.

Jelikož je nárůst asfaltanové frakce nezbytný pro počáteční uspořádání pěny, je také možné, že struktura asfaltanů způsobuje již zjištěné zvýšení viskozity emulze.

Asfaltanová frakce zvyšuje s ozářením - lze předpokládat zapojeny i fotochemických procesů do tvorby pěny.

# Ropné znečištění – pěna na hladině

Laboratorní testy ukázaly, že se **čokoládová pěna** tvoří jen tehdy, pokud je ropný film vystaven **slunečnímu záření**.

**I po krátkém čase působení** světelného záření je emulze voda v oleji velmi stabilní.

Vznik pěny může být **inhibován  $\beta$ -karotenem**, který je **dobrým zhášedčem singletového kyslíku**, je také možné, že ve tvorbě molekul surfaktantu je zahrnut i singletový kyslík.

Volné radikálové procesy mohou také generovat karboxylové kyseliny, které jsou součástí povrchově aktivních látek.

**I přes relativně omezené informace**, je zřejmé, že **fotochemické procesy jsou pro tvorbu a stabilizaci čokoládové pěny důležité**, příslušné mechanismy jsou však zatím málo prozkoumané.

# Ropné znečištění – fotodegradace

**Fotochemické procesy** s různými mechanismy, včetně tvorby singletového kyslíku, jsou důležitou součástí chemie vodních systémů. Fotodegradace je relativně rychlý proces.

**Fotodegradace** vlivem slunečního světla vede k preferenční degradaci více alkyl substituovaných složek.

**Fotochemické procesy** mohou být pro rozklad uhlovodíků v tropických vodách stejně důležité jako biologické procesy.

Využita může být i **fotosenzibilizace (antrachinon)**.

Například ve vodě rozpustné frakce benzínu byly snadno fotodegradovány za tvorby alkoholů, aldehydů a ketonů.

Ozařování *n*-tetradekanu i ropy poskytlo těkavé aldehydy a ketony, jako jsou formaldehyd a aceton.

# Ropné znečištění – fotooxidace

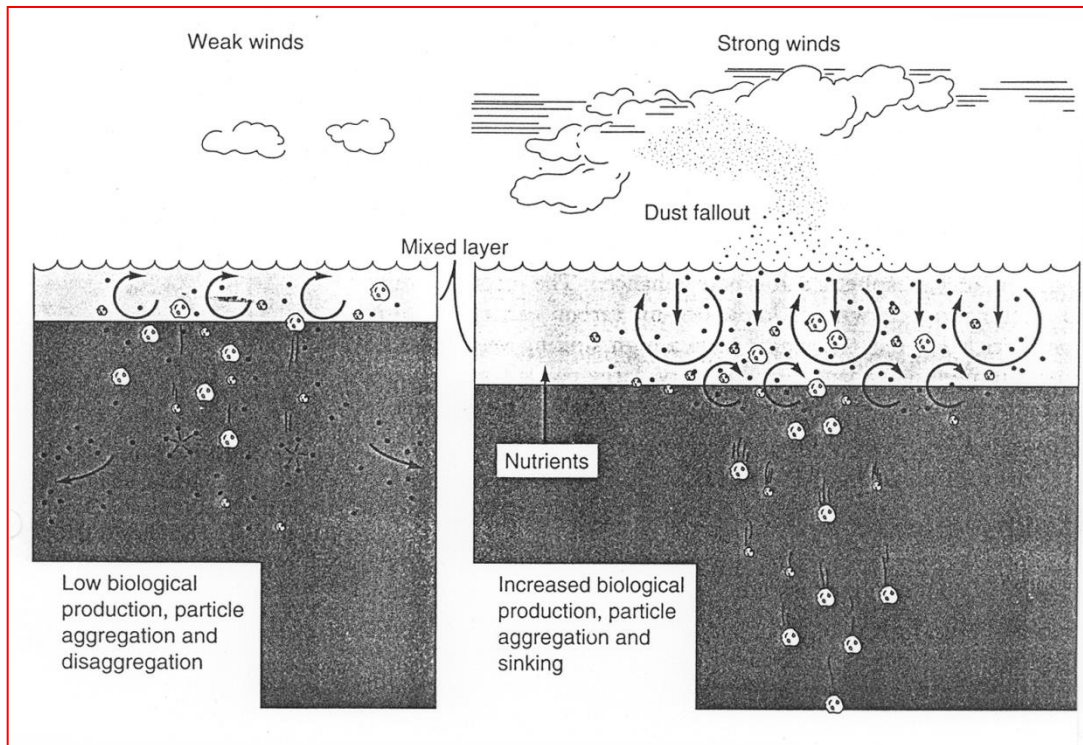
**Fotooxidace** je jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících přeměnu ropy a jejich produktů, které se uvolňují do pobřežního prostředí.

Fotooxidace se týká především **nízkomolekulárních těkavých složek ropy** a je způsobena jejich vypařováním a desorpčí z mořské vody do vzduchu.

Zbývající netěkavé složky a komponenty jsou podrobeny mikrobiologické a fotochemické degradaci.

**Fotooxidaci** podléhají hlavně aromatické sloučeniny, které jsou transformovány na polární látky, čímž se zvyšuje množství ropných složek, které jsou schopné biodegradace.

# Ropné znečištění - biodegradace



**Biodegradace** ropy je jedním z nejdůležitějších procesů, které odstraňují ropu z životního prostředí, zejména se týká netěkavých (stálých) složek ropy.



# Ropné znečištění - biodegradace

**Složení uhlovodíků v mikroorganismy degradovaných vzorcích souvisí s dobou působení mikroorganismů.**

**Na lokality s náhodným nebo neustále probíhajícím znečišťováním ropou budou degradace probíhat efektivněji než na neznečištěných plochách.**

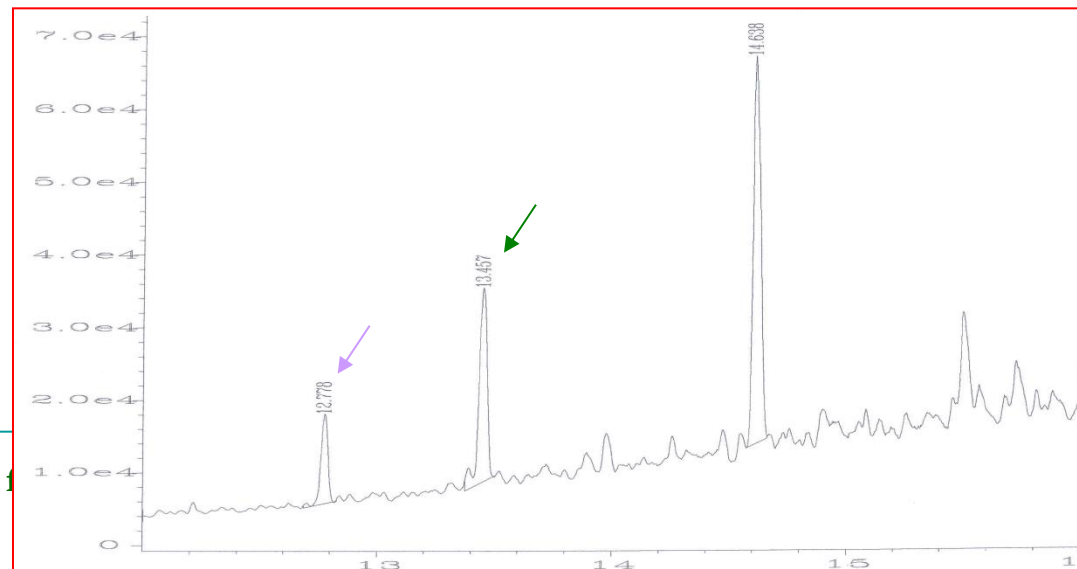
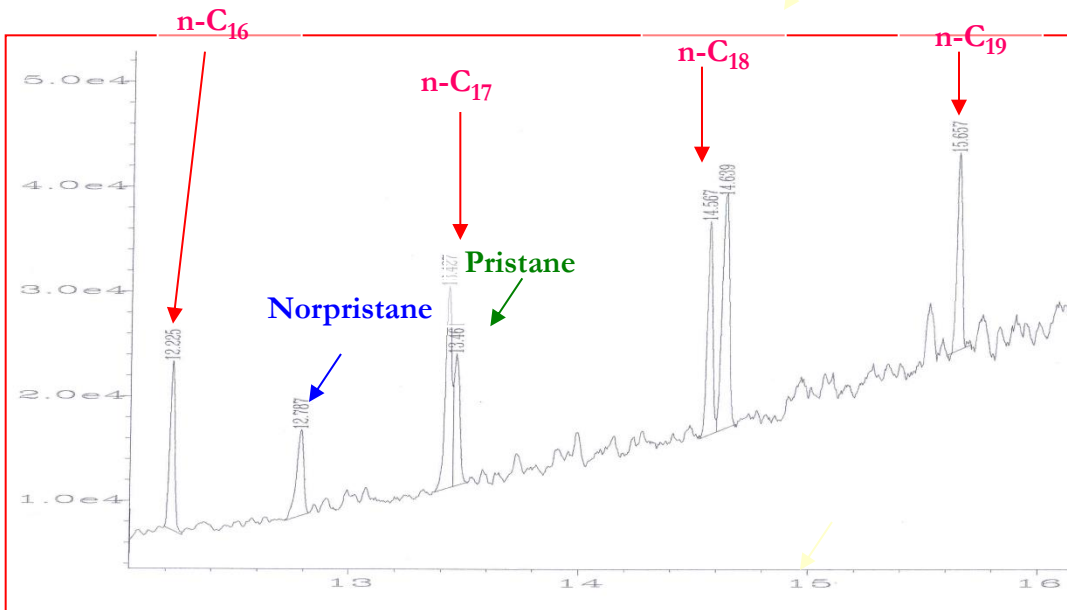
**V čistých ekosystémech mikrobiální společenství využívají méně než 0.1 % uhlovodíků, ale v ropou znečištěném prostředí mohou živé organismy využít uhlovodíky až ze 100 %.**

**V přírodě se nacházejí druhy bakterií s metabolickou funkcí schopné degradace všech složek nacházejících se v ropě.**

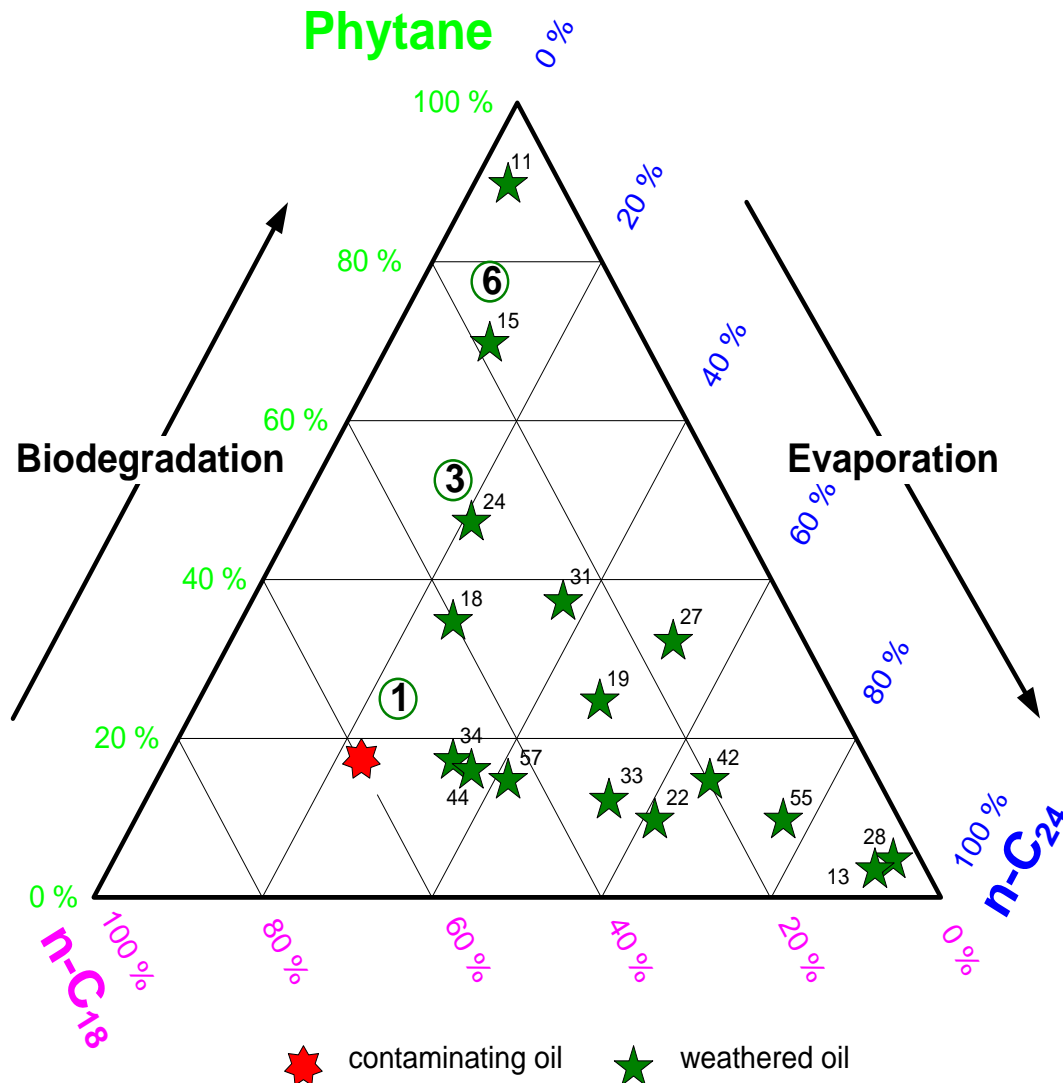
**Degradace ropy zahrnuje progresivní či následné reakce, ve kterých určité organismy mohou atakovat různé ropné složky.**

**Meziprodukty jejich působení jsou později využívány dalšími skupinami organismů a degradovány dalšími procesy.**

# Biodegradace n-parafinů a isoprenoidních alkánů v ropou kontaminovaných půdách

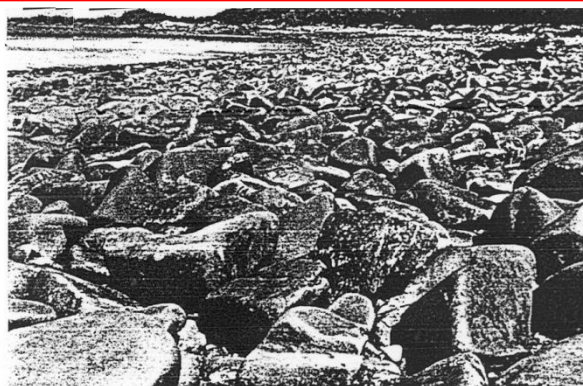
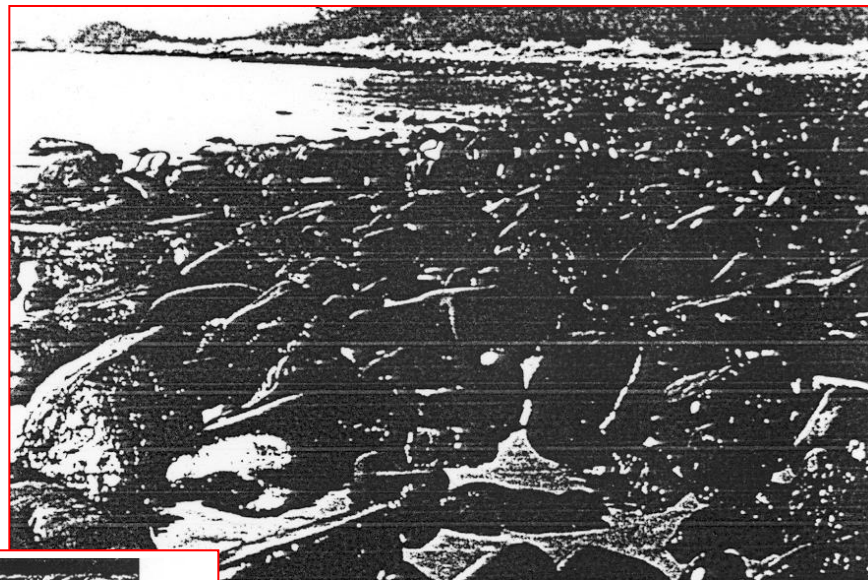
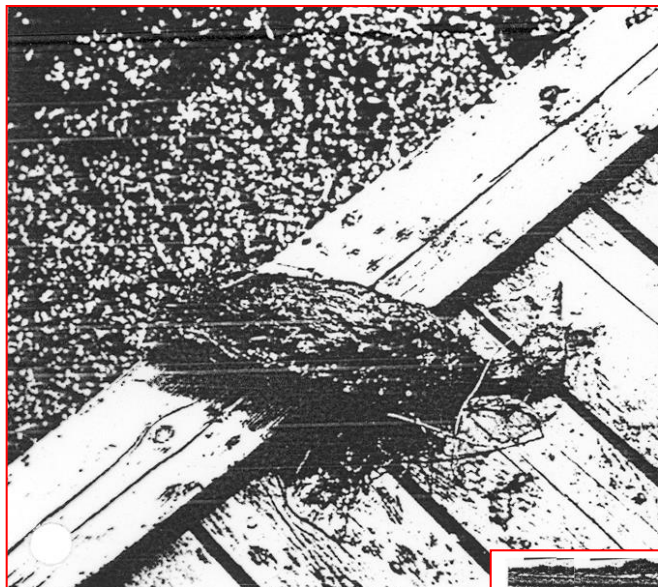


# Variace složení znečištění vod daného ropnými látkami během fyzikálně-biologického zvětrávání založené na měření pomocí



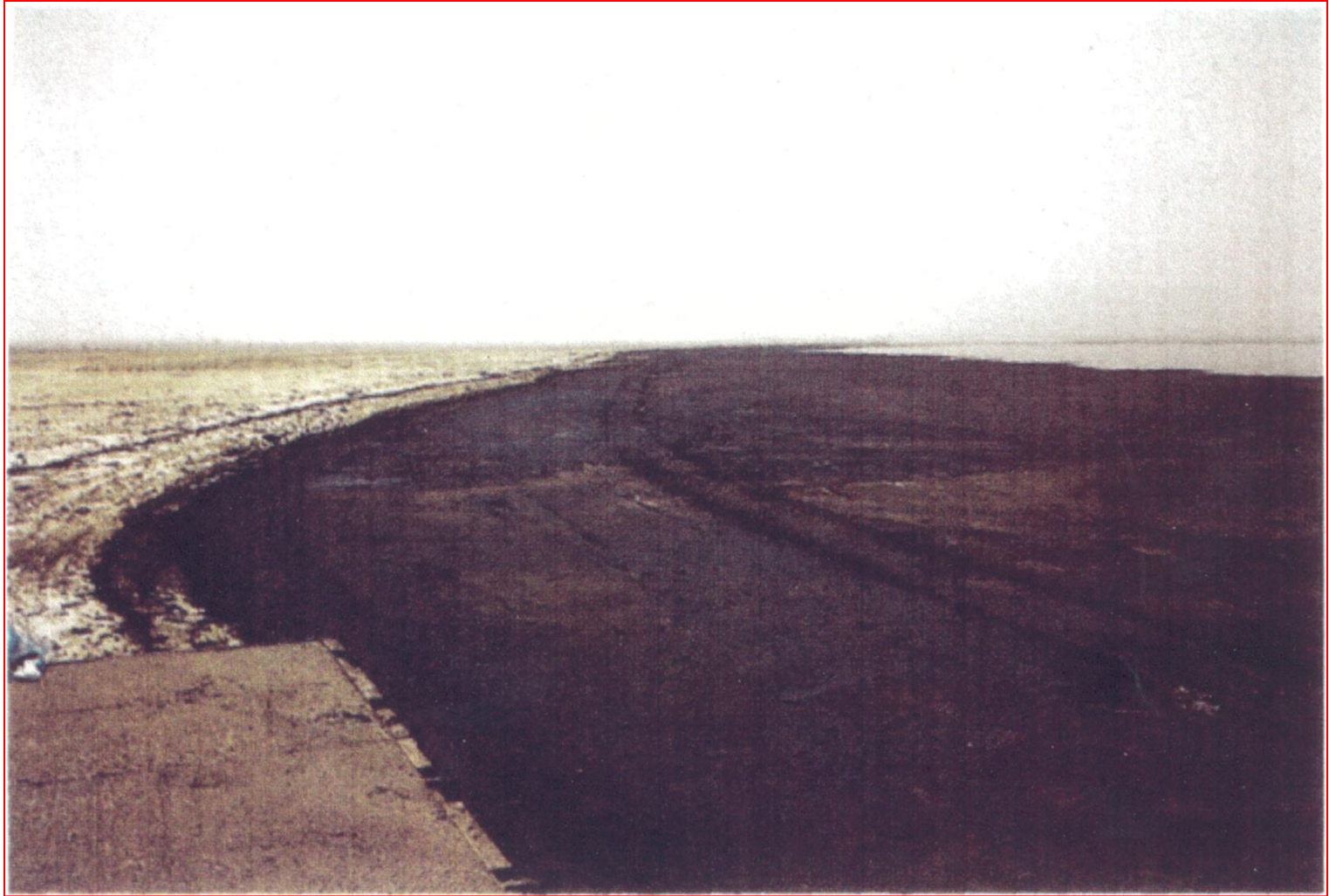
① days in bioreactor

# Ropné znečištění - důsledky

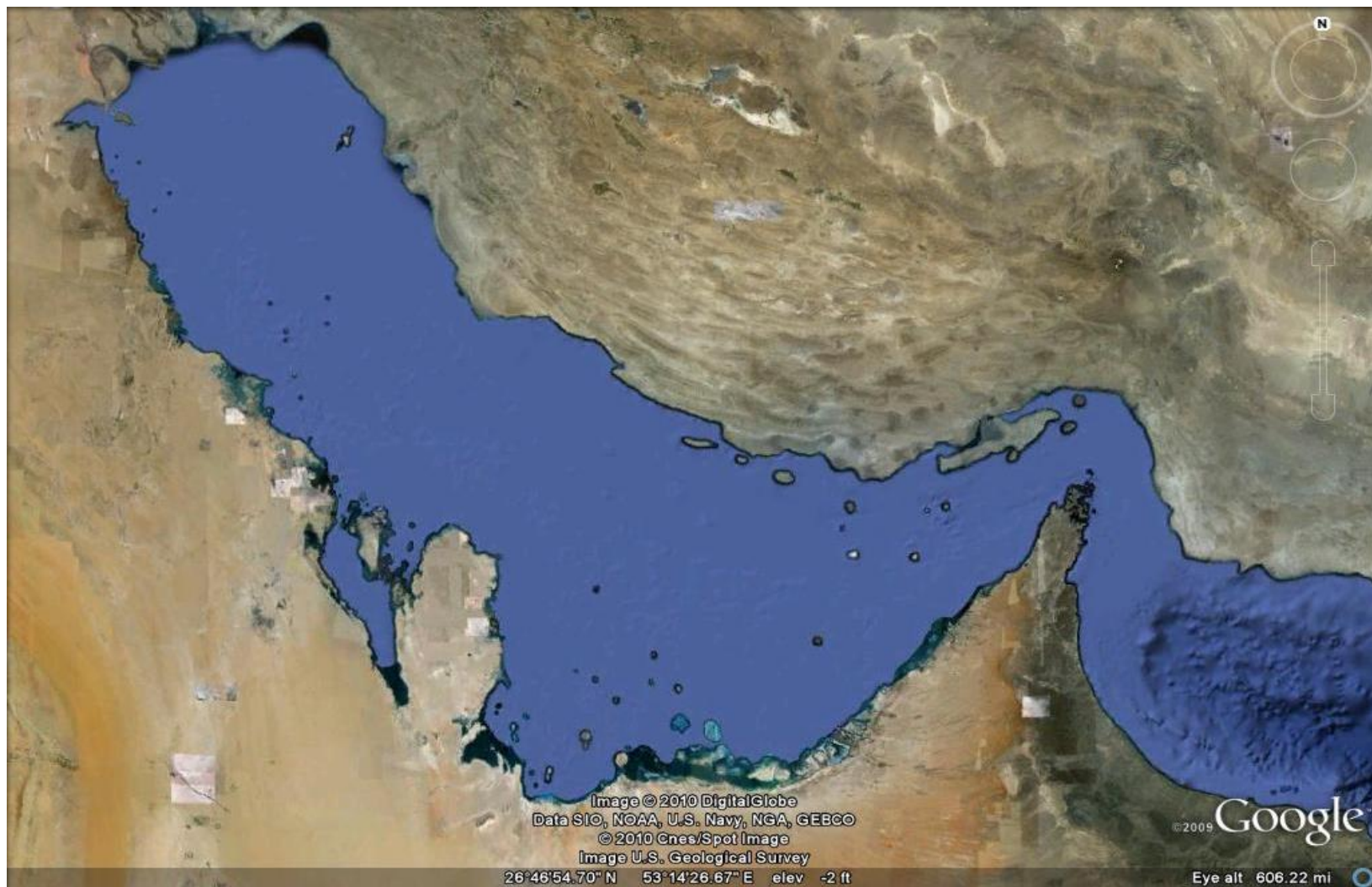


(Top) An initial, 1989 view of a heavily oiled cobble beach on Green Island, Prince William Sound, Alaska. This site was treated with a warm water wash in 1989 and by manual cleaning in 1990. The site was also fertilized in 1989 and 1990, to enhance microbial oxidation of petroleum residues. There were no treatments in 1991 or 1992. (Bottom) Condition of the same beach in 1992. Although there may be lingering hydrocarbon residues below the surface, the beach has substantially recovered through the combined actions of cleanup and natural processes (photos courtesy of Exxon Co., Houston, TX).

# Ropné znečištění – důsledky kuvajtské války 1991



# Stav znečištění v Zálivu (Perský/Arabský záliv/Záliv)



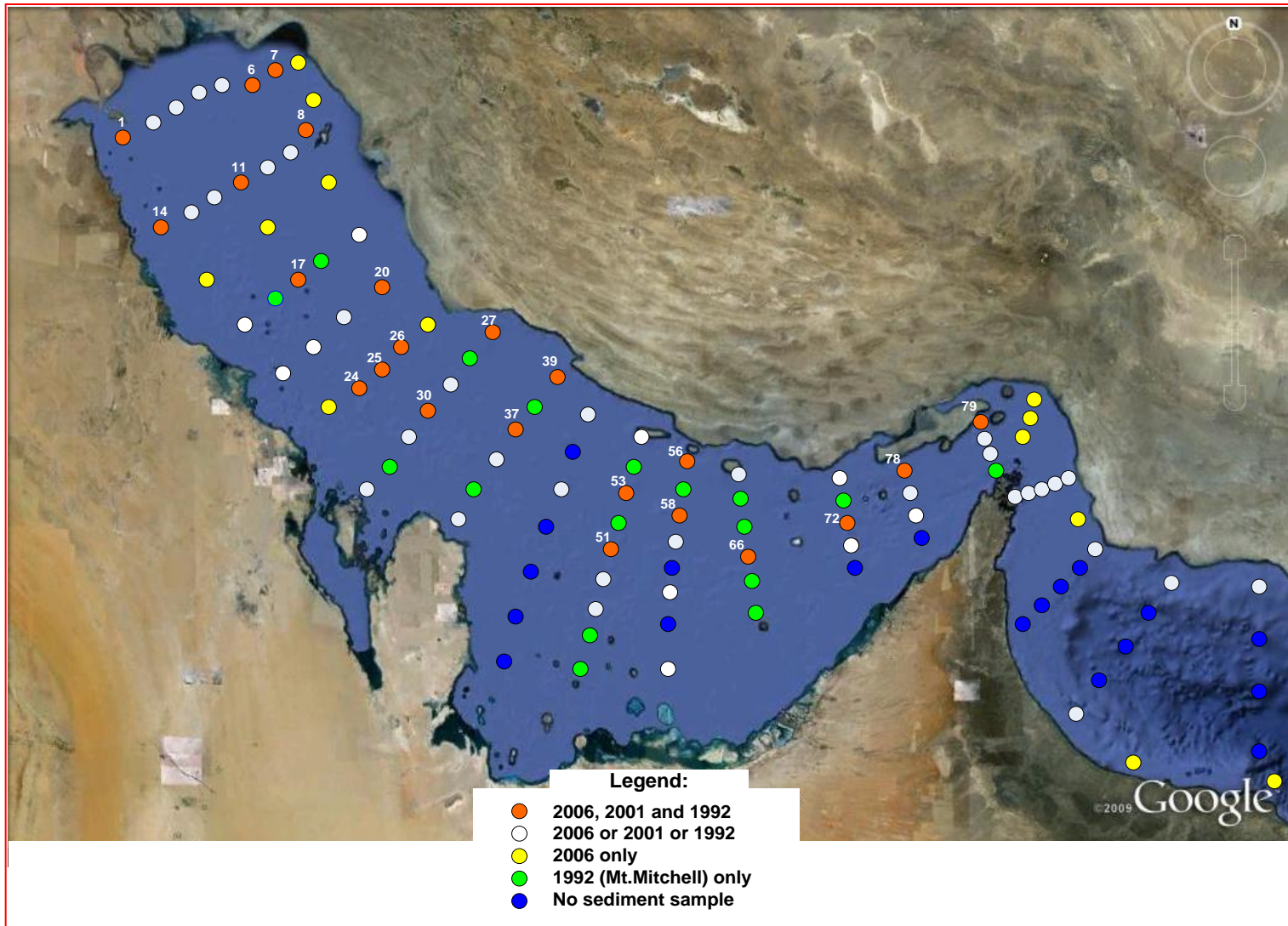
# Pollution potentials in the Gulf

- ↪ The Gulf region is a major oil producing area of the world, roughly two million barrels of oil are spilled into the Gulf yearly from transportation, offshore oil platforms, and from the oil industry, polluting the Gulf ecosystem with most of the constituents of the crude oil.
- ↪ Major war-related oil pollution incidents were: (a) release of around 3 million barrels at Nowruz in 1983, and (b) 6-8 million barrels in Kuwait in 1991.

## Other sources of pollution includes:

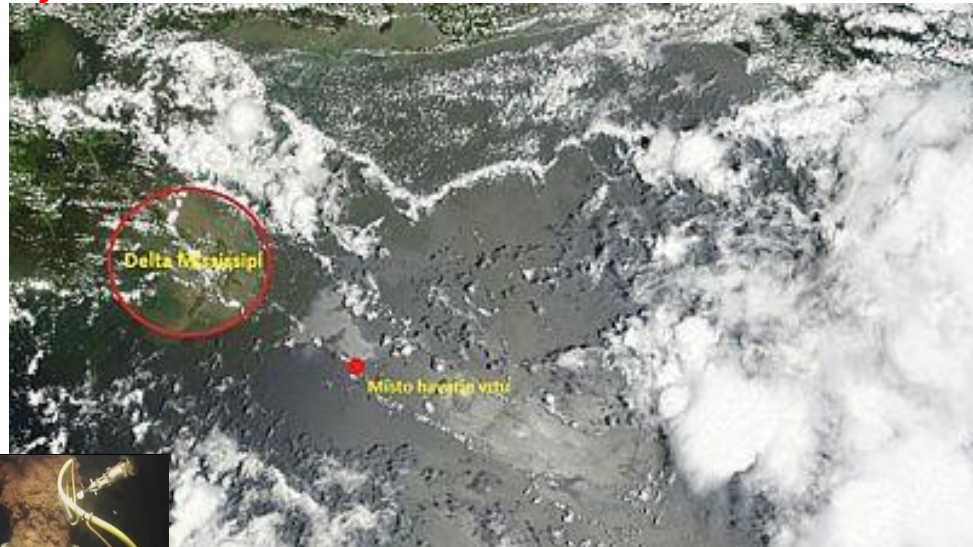
- ❖ industrial (mainly petrochemical) effluents,
- ❖ brines from desalination,
- ❖ municipal wastes, sewage.

# Gulf pollution control

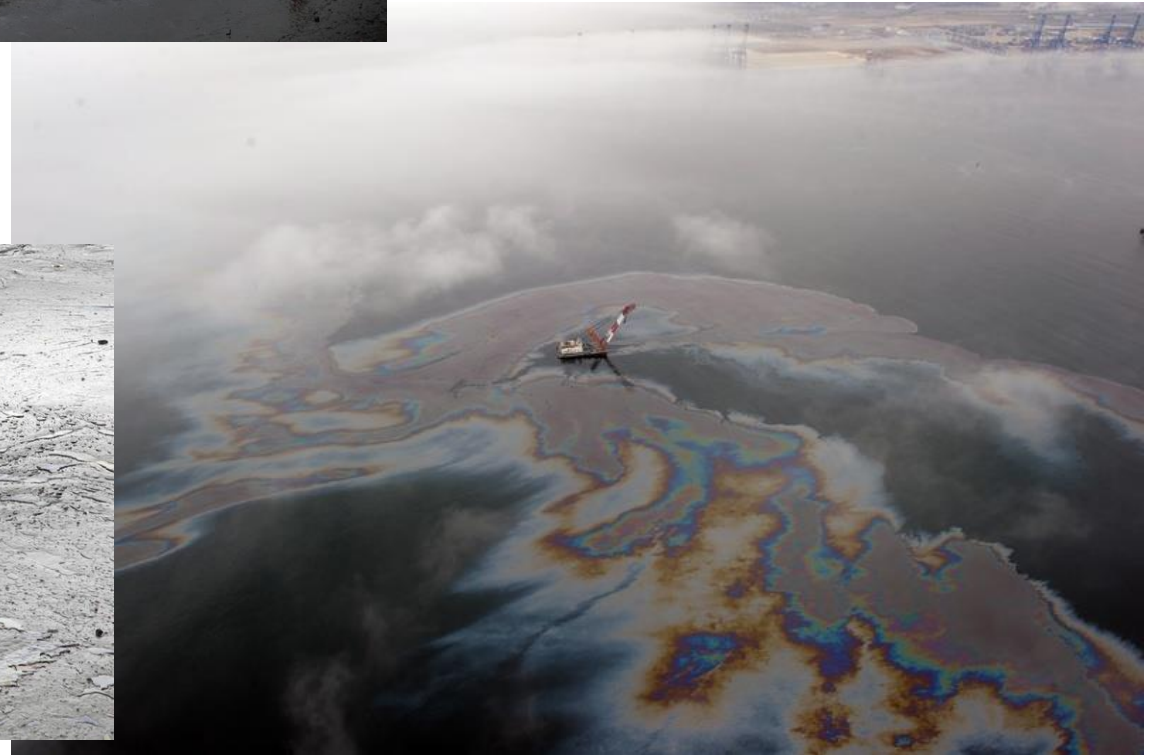
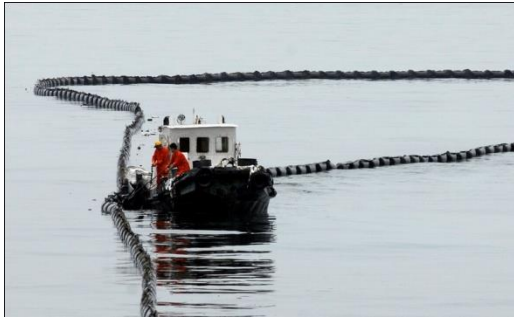




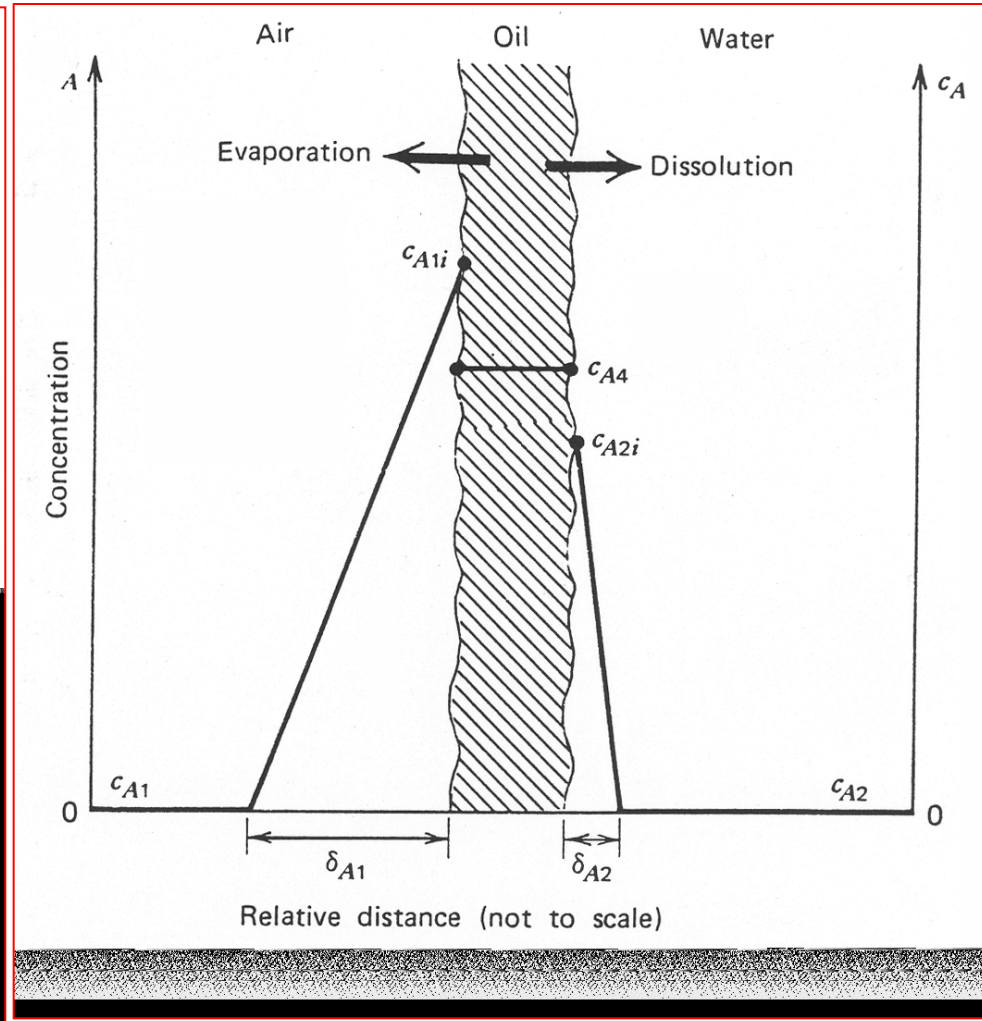
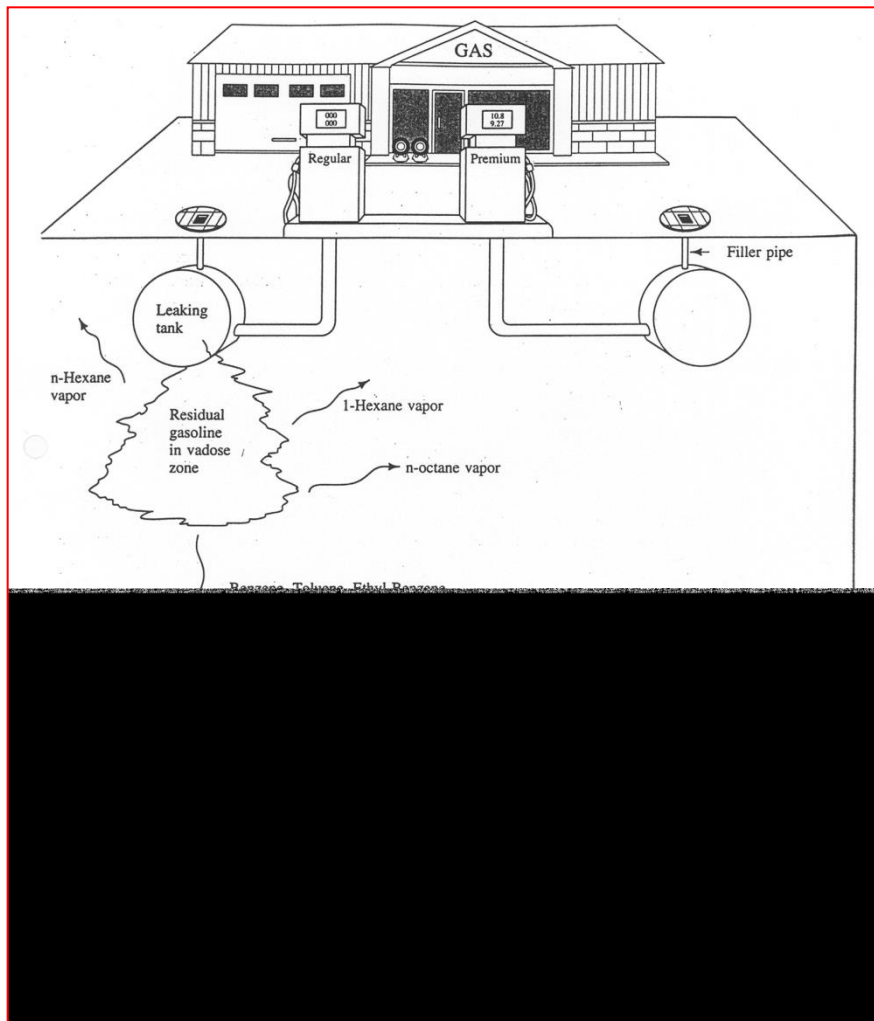
# Ropné znečištění – havárie těžní plošiny, Mexický záliv, 2010



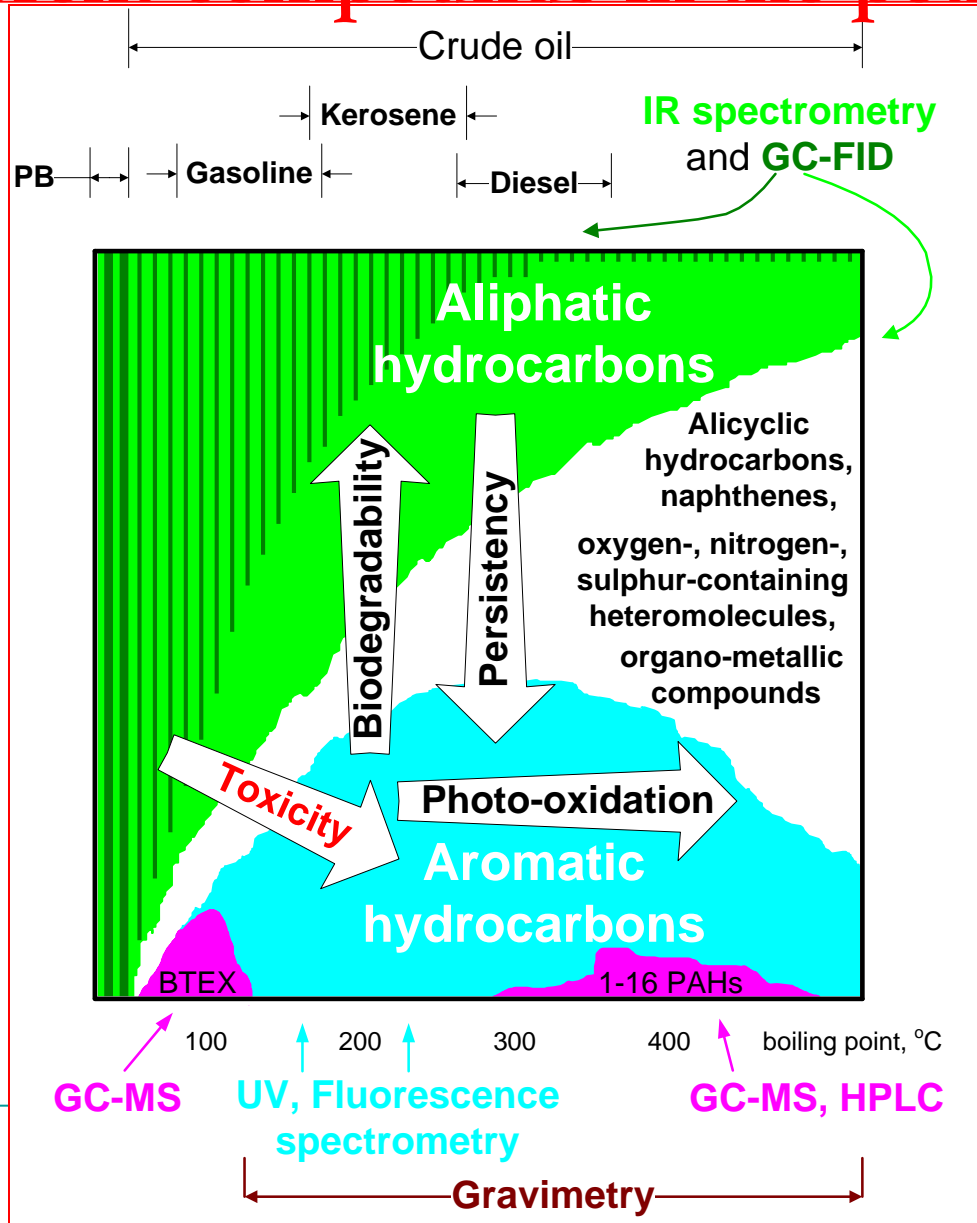
# Ropné znečištění – havárie Čína



# Ropné znečištění – kontaminace podzemních a povrchových vod



# Overview on the methods used to determine different compounds in the petroleum



# Excerpts from Sediment Quality Guidelines – heavy metals

Compound	Canadian Sediment Quality Guidelines for Protection of Marine Aquatic Life (Dry weight)		Sediment Standards for Benthic Community, from the EU-WFD Priority Substances	
	Interim Sediment Quality Guidelines (ISQGs)	Probable Effect Levels (PELs)	In Saltwater, Dry weight	In Saltwater, Wet weight
Arsenic	7.24 mg/kg	41.6 mg/kg		
Cadmium	0.70 mg/kg	4.2 mg/kg		
Chromium	52.30 mg/kg	160 mg/kg		
Copper	18.70 mg/kg	108 mg/kg		
Lead	30.20 mg/kg	112 mg/kg	53.40 mg/kg	
Mercury	0.13 mg/kg	0.7 mg/kg	0.47 mg/kg	
Zinc	124 mg/kg	271 mg/kg		

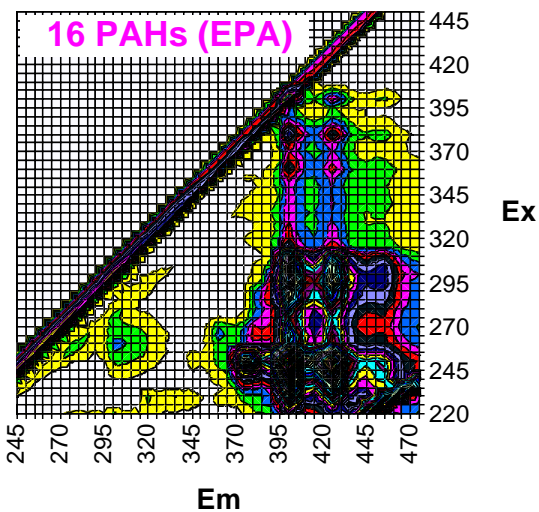
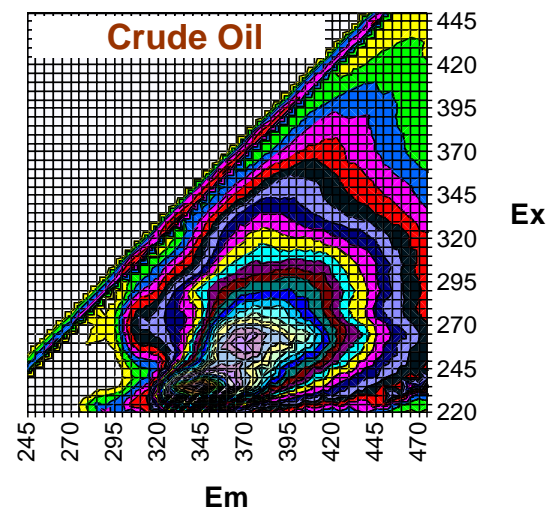
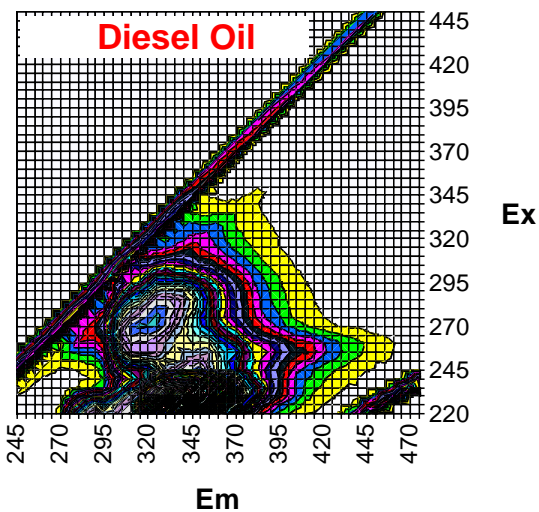
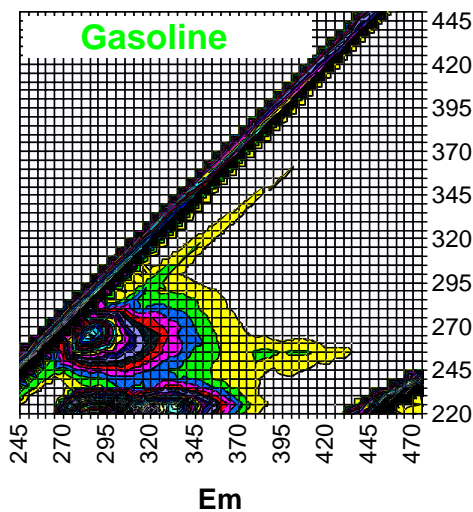
# Excerpts from Sediment Quality Guidelines - PAHs

Compound	Canadian Sediment Quality Guidelines for Protection of Marine Aquatic Life (Dry weight)		Sediment Standards for Benthic Community, from the EU-WFD Priority Substances	
	Interim Sediment Quality Guidelines (ISQGs)	Probable Effect Levels (PELs)	In Saltwater, Dry weight	In Saltwater, Wet weight
Acenaphthene	6.71 µg/kg	88.9 µg/kg		
Acenaphthylene	5.87 µg/kg	128 µg/kg		
Anthracene	46.9 µg/kg	245 µg/kg	310 µg/kg	67.4 µg/kg
Benzo[a]anthracene	74. µg/kg	693 µg/kg		
Benzo[a]pyrene	88.8 µg/kg	763 µg/kg	2,497 µg/kg	543 µg/kg
Chrysene	108 µg/kg	846 µg/kg		
Dibenzo[a,h]anthracene	6.22 µg/kg	135 µg/kg		
Fluoranthene	113 µg/kg	1,494 µg/kg	1,247 µg/kg	
Benzo[k]fluoranthene			1,743 µg/kg	379 µg/kg
Fluorene	21.2 µg/kg	144 µg/kg		
2-Methylnaphthalene	20.2 µg/kg	201 µg/kg		
Naphthalene	36.4 µg/kg	391 µg/kg		
Phenanthrene	86.7 µg/kg	544 µg/kg		
Pyrene	153 µg/kg	1,398 µg/kg		

# Excerpts from Sediment Quality Guidelines – PCBs, OCPs

Compound	Canadian Sediment Quality Guidelines for Protection of Marine Aquatic Life (Dry weight)		Sediment Standards for Benthic Community, from the EU-WFD Priority Substances	
	Interim Sediment Quality Guidelines (ISQGs)	Probable Effect Levels (PELs)	In Saltwater, Dry weight	In Saltwater, Wet weight
Aroclor 1254	63.3 µg/kg	709 µg/kg		
DDT	1.19 µg/kg	4.77 µg/kg		
DDE	2.07 µg/kg	374 µg/kg		
Dieldrin	0.71 µg/kg	4.3 µg/kg		
Lindane	0.32 µg/kg	0.99 µg/kg	1.1 µg/kg	0.24 µg/kg
HCB			16.9 µg/kg	3.7 µg/kg

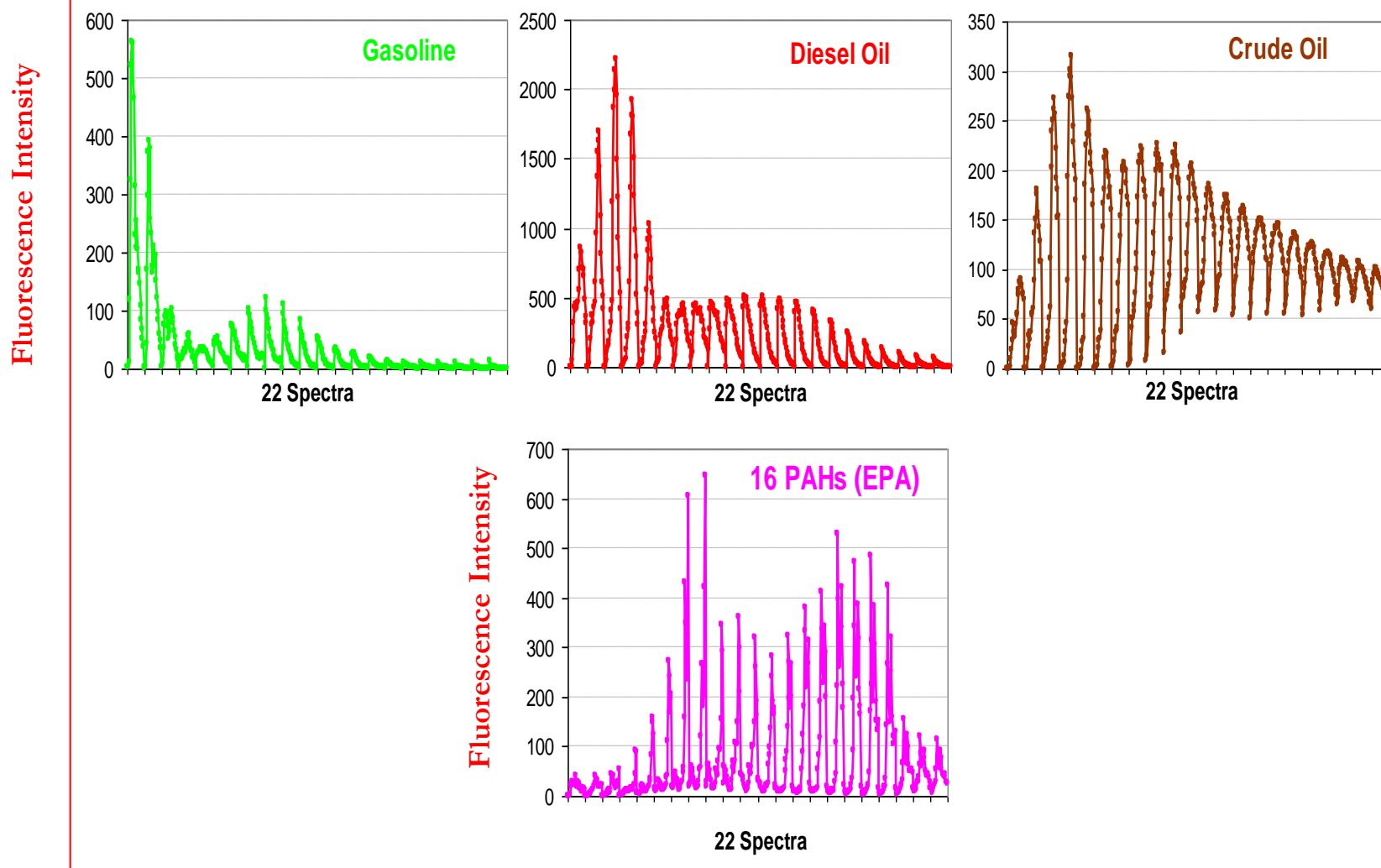
**Fluorescence fingerprints (contour diagrams) of selected calibration standards (Gasoline, 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ; Diesel Oil, 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ; Crude Oil, 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ; and 16 PAHs (EPA), each 3  $\text{ng}/\text{ml}$ ; in cyclohexane).**





# Concatenated fluorescence spectra of selected calibration standards

(Gasoline, 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ; Diesel Oil, 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ; Crude Oil, 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ; and 16 PAHs (EPA), each 3  $\text{ng}/\text{ml}$ ; in cyclohexane).



# Fenoly a polyfenoly

## Geneze a formy výskytu

**Antropogenní zdroje (dominantní)** - průmyslové odpadní vody - tepelné zpracování uhlí, petrochemie, městské a znečištěné povrchové vody.

**Přírodní zdroje** - biosyntetické pochody v živých organismech nebo rozkladné procesy – tlení rostlin, dřeva a kůry, vyluhování humusu, rostlinné třísloviny, ligniny – **rostlinné fenolové sloučeniny** – většinou se jedná o **vysokomolekulární polyfenoly**.

Při biochemických transformacích vysokomolekulárních fenolů se do prostředí dostávají **jednoduché fenoly**.

**Fenoly živočišného původu** – člověk denně močí vyloučí 40 – 80 mg fenolů různého původu.

# Fenoly a polyfenoly

Antropogenní původ - **úprava voda chlorací** - vznik chlorfenolů („medicinský“ zápach vody), nitrofenoly.

Vyskytují se v povrchových vodách **znečištěných sulfitovými výluhy** z výroby celulosy.

## Fenoly:

- ↪ Jednosytné
- ↪ Vícesytné

## Podle velikosti molekuly:

- ↪ Nízkomolekulární
- ↪ Vysokomolekulární – relativní MH vyšší než 1 000 – rostlinné třísloviny, huminové látky

# Fenoly a polyfenoly – výskyt ve vodách

V posledních létech **pokles** díky omezení tepelného zpracování uhlí a dostatečnému čištění OV.

**Pitné vody ČR** – 90. léta průměr kolem  $10 \mu\text{g l}^{-1}$

V období **rozvoje vodního květu** může koncentrace přirozeně se vyskytujících fenolů dosahovat až desetin  $\text{mg l}^{-1}$ .

**Fenoly živočišného původu** – splaškové OV – až kolem  $1 \text{mg l}^{-1}$ .

**Dříve** – OV z tepelného zpracování uhlí (plynárny, koksárny) až jednotky  $\text{g l}^{-1}$ .

# Fenoly a polyfenoly – vlastnosti a význam

**Kyselost fenolů** – fenolová OH skupina má kyselejší povahu než OH, ale méně kyselou než –COOH –  $pK 10^{-9} - 10^{-10}$  – výrazný vliv dalších substituentů - 2,4,6-trinitrofenol –  $\log K = -0,38$ .

**Polyfenoly** – komplexotvorné vlastnosti – substituce dalšími OH skupinami (zejména v o-polohách) a –COOH.

Fenoly jsou poměrně **dobře rozpustné ve vodě** s výjimkou vysokomolekulárních polyfenolů.

**Nízkomolekulární fenoly** jsou ve vodách nestabilní a podléhají snadno chemické i biochemické oxidaci.

**Obtížně biologicky rozložitelné** – polynitrofenoly, polychlorfenoly, polyaminofenoly.

# Fenoly a polyfenoly – vlastnosti a význam

**Chemická oxidace fenolů**, zejména vícesytných s OH skupinami v polohách o- a p-, je poměrně snadná – probíhá v alkalickém prostředí, v přírodních vodách kyslíkem a alkalické reakci - vede k přes chinony k žlutě až hnědě zbarveným produktům.

**Vysokomolekulární fenoly** – barevné látky – dávají vodě žluté až hnědé zbarvení - jsou chemicky i biochemicky resistantní.

Mohou být **přírodního původu**, ale také vznikají při **biologickém čištění fenolových OV** – barví odtok z biologického stupně ČOV.

**Chlorderiváty** – chlorace vody, OV z výroby buničiny a papíru.

# Přírodní organické látky

**NOM – Natural Organic Matter** – významná součást povrchových vod.

**Dělení dle velikosti částic:**

- ↪ **Rozpuštěné – DOM – Dissolved Organic Matter** < 0,45 μm
- ↪ **Nerozpuštěné – POP/SOM – Particulate/Suspended Organic Matter** > 0,45 μm

**DOM – Dissolved Organic Matter**

- ↪ Různorodá směs aromatických a alifatických uhlovodíků
- ↪ Deriváty uhlovodíků substituované – amidy, karboxyly, karbonyly, hydroxyly
- ↪ Různé fyzikální a chemické vlastnosti

# Rozpuštěné organické látky

## DOM – Dissolved Organic Matter

### Původ:

- ↪ **Allochtonní** – látky, které se dostávají do vody z okolního prostředí – výluhy z půdy a sedimentů – půdní a rašelinový humus, výluhy z listí a tlejícího dřeva
- ↪ **Autochtonní** – látky, které ve vodě přímo vznikají
  - Produkty metabolických pochodů organismů
  - Látky vzniklé biologickými a chemickými přeměnami odumřelých buněk

### DOM

- **Huminové látky** – huminové kyseliny a fulvokyseliny – cca 60 -75 % všech DOM
- **Nehuminové látky** – především proteiny a polysacharidy – vyšší koncentrace při rozvoji fytoplanktonu tzv. AOM – Algal Organic Matter



# Huminové látky

**Vysokomolekulární polycyklické sloučeniny s relativní MH**  
stovky až desítky tisíc.

**Výskyt:**

- ↪ Jednotlivé molekuly
- ↪ Supramolekulární struktury – spojené pomocí van der Waalsových sil
- ↪ Micelární koloidy – hydrofóbní část uvnitř a hydrofilní vně koloidu

**Výskyt ve vodě ovlivněn** především pH, koncentrací HL a iontovou silou.

**Teorie vzniku huminových látek – pravděpodobně probíhají**  
**paralelně:**

- ↪ Degradační – ligninová
- ↪ Syntetická - polyfenolová

# Degradační (ligninová) teorie vzniku HL

Mikrobiální rozklad odumřelého rostlinného materiálu



Transformace těžko rozložitelných látek (lignin, kutin, melanin)  
na vysokomolekulární huminy



Pozvolná oxidace na huminové kyseliny a fulvokyseliny



Pozvolný rozklad huminových látek na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O

# Syntetická (polyfenolová) teorie vzniku HL

Degradace rostlinných tkání na karboxylové kyseliny, fenoly, atd.



Syntéza fulvokyselin



Syntéza huminových kyselin



Syntéza huminů

Oba mechanismy vzniku HL **pravděpodobně probíhají společně**.  
Předpokládá se, že ve vodních ekosystémech dominuje degradace, zatímco v terestrických převažuje syntéza.

# Složení huminových látek

## Složení:

- ↪ **Aromatická jádra** spojená alifatickými řetězci nebo cykly,
- ↪ **Přítomné funkční skupiny** - karboxylové, karbonylové, methoxylové, hydroxylové
- ↪ **Přítomnost chinoidních a alkenových struktur**
- ↪ **Patří do skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin**

## Huminové látky:

- ↪ **Humusové kyseliny (rozpuštěné ve vodě)**
  - Huminové kyseliny
  - Fulvokyseliny
  - Hymatomelanové kyseliny
- ↪ **Huminy (nerozpuštěné ve vodě)**
- ↪ **Humusové uhlí – nerozpuštěné ve vodě**

*Bude podrobněji v části věnované půdě.*

# Vlastnosti huminových látek

Chemicky dobře oxidovatelné, z biochemického hlediska jsou velmi resistantní.

Jeich přítomnost ve vodách se projevuje žlutým až žlutohnědým zbarvením.

Mají oxidačně redukční vlastnosti, fulvo kyseliny jsou silnějšími redukčními činidly než huminové kyseliny.

Mají výrazné komplexační vlastnosti – zejména pro kovy - dochází také k adsorpci a tvorbě humátů s kovy – komplexace kovů ve vodách HL snižuje jejich biodostupnost a toxicitu, ovlivňuje migraci v prostředí

# Vlastnosti huminových látek

## Negativní vlivy HL na jakost vody a její úpravu:

- ↪ Ovlivňování senzorických vlastností
- ↪ Zvyšování intenzity barvy vody
- ↪ Zvyšování kyselosti vody
- ↪ Biochemická stabilita
- ↪ Komplexace kovů
- ↪ Tvorba trihalogenmethanů při chloraci vody
- ↪ Obtížná odstranitelnost nízkomolekulárních fulvinových kyselin koagulací
- ↪ Kompetitivní adsorpce na aktivním uhlí

# Algal Organic Matter

## Vznik:

- 1) **Metabolická činnost sinic a řas – extracelulární organické látky – Extracellular Organic Matter – EOM)**
- 2) **Odumírání buněk sinic a řas (buněčné lyze) – celulární (buněčné) organické látky – Cellular Organic Matter – COM**

## Složení, množství a rychlost uvolňování AOM závisí na:

- 1) Druhu organismu
- 2) Růstové fázi kultury mikroorganismů – lagová, logaritmická, stacionární záze a fáze odumírání
- 3) Fyziologických podmínkách
- 4) Fyzikálně-chemických podmínkách prostředí:
  - pH
  - Teplota
  - Intenzita a doba slunečního svitu
  - Obsah živin a organických látek
  - Množství rozpuštěného O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>

# Algal Organic Matter

## Složení AOM:

- 1) Polysacharidy a heteropolysacharidy** – součást EOM i COM – tvořené převážně glukosou, galaktosou, mannosou, rhamnosou, arabinosou, xylosou a uronovými kyselinami
- 2) Jednoduché sacharidy a vícesytné alkoholy** – glycerol a mannitol – vyskytují se pouze v malých množstvích a převážně jako součást EOM
- 3) Dusíkaté látky – aminokyseliny, peptidy, proteiny** – součást EOM i COM
  - Aminokyseliny a peptidy – EOM zelených řas (malé množství)
  - Polypeptidy tvořené převážně glycinem, kyselinou glutamovou a asparagovou, alaninem, serinem – součást EOM produkovaných převážně sinicemi
  - Součást EOM také glykoproteiny, glukosamin, nukleové kyseliny, enzymy, vitamíny – kyselina nikotinová, thiamin, biotin atd.
  - Polypeptidy a proteiny se do vodního prostředí uvolňují především při odumírání planktonních sinic i řas jako součást COM



# Algal Organic Matter

## Složení AOM:

### 4) Organické kyseliny, především kyselina glykolová – součást

#### EOM i COM

- ↪ Uvolňování glykolátu – sůl kyseliny glykolové – při nízkých koncentracích CO<sub>2</sub>
- ↪ Anaerobní řasy uvolňují produkty fermentace – kyselinu mravenčí, octovou, mléčnou, pyrohroznovou, a-ketojantarovou, a-ketomáselnou, a-ketoisovalerovou, acetoctovou a další.

### 5) Tuky a mastné kyseliny – součást spíše COM, jako EOM se vyskytují pouze u některých druhů – například rody *Chlamydomonas* a *Chlorella* produkují nenasycené mastné kyseliny nebo jejich peroxidy

### 6) Fenolové sloučeniny – součást COM mořských druhů hnědých řas

# Algal Organic Matter

## Složení AOM:

- 7) **Látky obsahující P** (organické fosfáty – součást COM)
- 8) **Těkavé látky** – především aldehydy a ketony – součást EOM i COM – produkovány některými běžnými druhy řas způsobujícími zápach – *Chlamydomonas globosa*, *Synura petersenii*, *Crypomonas ovata*
- 9) **Toxiny** – charakteristické především pro sinice – **cyanotoxiny**
  - ↪ Biologicky aktivní a toxické látky
  - ↪ Produkty sekundárního metabolismu, nejsou vylučovány aktivně
  - ↪ Z buňky se uvolňují až po její lyzi – patří spíše mezi COM

# Dělení cyanotoxinů

- 1) **Podle chemické struktury** – cyklické a lineární peptidy, alkaloidy, lipopolysacharidy
- 2) **Podle cílového působení** – hepatotoxiny, neurotoxiny, imnotoxiny, genotoxiny, mutageny, embryotoxiny, dermatotoxiny, cytotoxiny

## Cyanotoxiny:

Toxin	Organismus	Skupina	LD50 [mg kg <sup>-1</sup> ]
Botulin	Clostridium botulinum	bakterie	0,00003
Tetan	Clostridium tetani	bakterie	0,0001
Aphantoxin	Aphanizomenon flos-aque	sinice	10
Anatoxin A	Anabaena flos-aque	sinice	20
Microcystin LR	Microcystis aeruginosa	sinice	43
Nodularin	Nodularia spumigena	sinice	50
Kurare	Chondrodendron tomentosum	rostlina	500
Strychnin	Strychnos nux-vomica	rostlina	2 000

# Organické halogenderiváty

Antropogenní i přírodní původ.

Převažují chlorderiváty.

Dlouho převažoval názor, že v přírodě se prakticky netvoří žádné halogenderiváty (i Pitter: Hydrochemie).

# Přírodní organochlorové sloučeniny?

“There is something nonbiological about halogenated organics (excluding iodinated compounds) ...”

International Joint Commission on

“ ... some types of synthetic organochlorinated compounds, such as PCB, are not found in nature”

(Marx J., *Science*)

~ 1 500 přírodních  
organochlorových sloučenin

(de Jong et al. 1995)

> 3 000 přírodních  
organochlorových sloučenin

pátrání po nových antibioticích

(van Pée 2001)

“V přírodě se chlorované organochlorové sloučeniny vyskytují, a to i v případě organochlorovaného aniontu Cl<sup>-</sup>. Organické sloučeniny, které nevyskytují, až na malá množství chloru, který je produkován některými mořskými mikroorganismy.”

(Neviditelný pes 8. 2. 2001)

# Přírodní halogenované sloučeniny

**AOX = Adsorbable Organic Halogens**

**Detekované sloučeniny:**

- ↪ **XAD-4 kyseliny**
- ↪ **organochlorové sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností (LMOX)**
- ↪ **substituované chlorfenoly**
- ↪ **chloroctové kyseliny**
- ↪ **bromované tolueny**

# Vyhledávání organochlorových sloučenin

↪ Ve vodách: AOX - adsorbovatelné organicky vázané halogeny

↪ V půdách, sedimentech a kalech:

TOX - celkové organicky vázané halogeny

LOX - vyluhovatelné organicky vázané halogeny

↪ GC-AED

halogenované struktury v huminových látkách nejsou dostupné pro GC

- AOX až 200  $\mu\text{g Cl.l}^{-1}$  ve zdánlivě neznečištěné povrchové vodě ve Skandinávii, bohaté na huminové látky
- Organická hmota půd a sedimentů - významný podíl organochlorových látek

# Výskyt přírodních halogenovaných uhlovodíků

## Bromované deriváty:

Detekovány: u extraktů močálových půd

v terestrickém prostředí

mono- a di-bromované deriváty methyl esteru kyseliny 4-ethoxybenzoové

## Jodované deriváty:

Detekovány: u extraktů močálových půd

z rozkladu mořských fulvo kyselin

v terestrickém prostředí

methyl ester kyseliny monojodo-4-ethoxybenzoové

**Pozn.:** kombinované deriváty chloro-bromo nebyly detekovány v žádném vzorku



# XAD-4 kyseliny

- ↪ 85 a více organických kyselin (stanoveno v přírodních vodách)
- ↪ nízká molekulová hmotnost
- ↪ název je odvozen od izolačního kroku – XAD-4 kyseliny jsou izolovány od makromolekulárních látek v systému XAD8/XAD4 (adsorbenty na bázi přírodních pryskyřic), kdy hydrofóbní frakce XAD-4 kyselin je zachycena na sorbentu XAD4
- ↪ světle žlutá barva (absorpce při 254 nm)
- ↪ podílí se na zvyšování acidity vody, na geochemických reakcích

# XAD-4 kyseliny

## Vznik XAD-4 kyselin:

- ↪ chlorací a ozonizací pitné vody
- ↪ fotooxidačními procesy z huminových a fulvo kyselin
- ↪ rozkladem rostlin
- ↪ rozkladem vysokomolekulárních huminových látek

## Složení XAD-4 kyselin:

- ↪ obsahují rozkladné produkty z huminových a fulvo kyselin, monomery vzniklé rozpadem rostlin
- ↪ odlišné od huminových a fulvo kyselin (XAD-4 kyseliny mají více karboxylových skupin a méně fenolických skupin, procentuelně obsahují méně aromatického uhlíku)

# Vznik organochlorových sloučenin s nízkou molekulovou hmotností (LMOX)

- ↪ produkty jsou podobné látkám vzniklým při chlorování pitné vody: chloroform, kyseliny chloroctové, chloraceton, acetonitrily, acetamidy, kyselina maleinová, fumarová aj.
- ↪ LMOX vznikají reakcí chloridů a huminových sloučenin za katalýzy chlorperoxidázou
- ↪ vznik v mořském prostředí (2-5 mil. tun), méně v terestrickém prostředí

# AOX ve vodním prostředí

## Identifikováno:

- ↪ chlorované uhlovodíky vzniklé při **spalovacích procesech** (vulkanická činnost, hoření lesů)
- ↪ 130 chlorovaných uhlovodíků izolovaných **z vyšších rostlin a kapradin** (chlorované polyacetyleny, thiofeny, sesquiterpenlaktony, fenoly, alkaloidy, aminokyseliny, mastné kyseliny aj.)
- ↪ v **mořích** bylo detekováno více než 250 halogenovaných látek, nalezeny byly halomethany, halofenoly, halované aromatické ethery - většina jsou metabolity červených řas, např. bromoform zaujímá až 3% suché váhy řasy

# AOX ve srážkových vodách

- ↪ liší se od AOX povrchových vod
- ↪ neutrální charakter, netěkavé s  $M_w < 1000$  Da
- ↪ nízké koncentrace AOX ve srážkové vodě vylučují původ AOX z moří
- ↪ organické kyseliny jsou hlavní složkou AOX povrchových i srážkových vod, kde jsou zastoupeny jen v nízkých koncentracích, nejvíce zastoupena byla kyselina trichloroctová, méně pak dichloroctová
- ↪ ve srážkových vodách nebyly přítomny huminové AOX
- ↪ průměrná koncentrace AOX ve srážkových vodách byla  $2-3 \mu\text{g Cl} \cdot \text{l}^{-1}$

# Přírodně produkované organohalogenované látky

# Mezinárodní konference

- ↪ 1. mezinárodní konference týkající se organohalogenovaných látek přírodního původu
- ↪ Místo konání – Delft, Nizozemí
- ↪ Organizující země – Nizozemí, Švédsko, Dánsko
- ↪ Nové informace týkající se rozporů mezi množstvím organohalogenovaných látek vznikajících v životním prostředí a vstupujících do ŽP z antropogenních zdrojů

# Témata konference

- ↪ Identifikace zdrojů a distribuce výskytu přírodně produkovaných organohalogenů
- ↪ Charakterizace organohalogenovaných látek přírodního původu
- ↪ Mechanizmy inkorporace těchto sloučenin do organických látek
- ↪ Výskyt a produkce organohalogenů v terestrické, mořské a atmosférické složce životního prostředí
- ↪ Politické aspekty



# Methylchlorid – CH<sub>3</sub>Cl

- ↪ Do **atmosféry** vstupuje ročně 0,03 mil. tun CH<sub>3</sub>Cl z antropogenních zdrojů, zatímco 3 – 8 mil. tun CH<sub>3</sub>Cl z přírodních zdrojů z oceánů a terestrického prostředí a 0,6 mil. tun ze spalování vegetace
- ↪ **Přírodními zdroji** atmosférického methylchloridu jsou lesní požáry, hoření biomasy, kácení tropických pralesů a jejich spalování a vulkanické erupce
- ↪ **Hlavním zdrojem** methylchloridu v mořském prostředí je reakce biologicky vzniklého CH<sub>3</sub>I s chloridovými anionty.
- ↪ Také **mořské řasy a fytoplankton** jsou schopny přímé biosyntézy této látky reakcí S-adenosylmethioninu s chloridovým aniontem za přítomnosti enzymu methyltransferázy.
- ↪ **Houby** rostoucí na rozkládajícím se dřevu jsou schopny využít celulózu jako zdroj uhlíku a produkovat methylchlorid.

# Methylbromid, methyljodid a bromoform

↪ **Methylbromid** – v mořském prostředí vzniká analogickou reakcí methyljodidu s bromidovými anionty.

V terestrickém prostředí nebyl nalezen žádný biologický zdroj této látky.

Jediným antropogenním zdrojem je jeho užívání jako dezinfekčního prostředku.

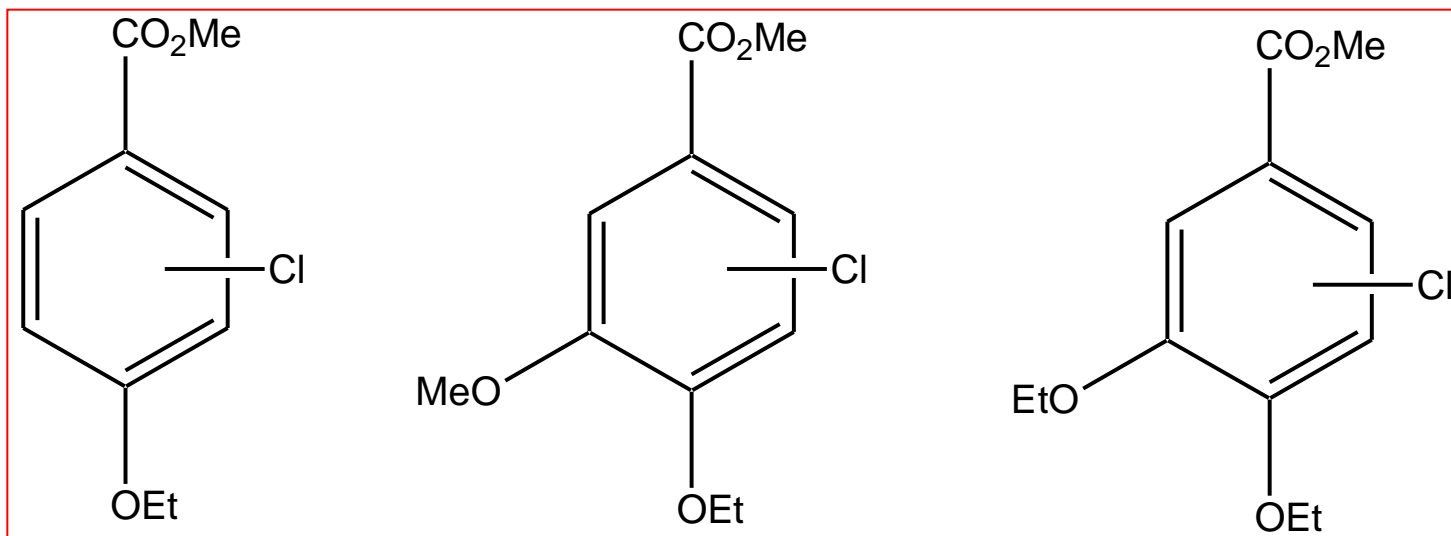
↪ **Methyljodid** – hlavním zdrojem přírodně produkováného methyljodidu jsou mořské řasy.

↪ **Bromoform** – producenty bromoformu a jiných polybromovaných methanů v oceánech jsou mořské řasy a fytoplankton.

Byly pozorovány sezónní variace koncentrací bromoformu nad hladinou oceánů.

# Výskyt halogenovaných organických látek v akvatickém prostředí

- ↪ **Analýza neznečištěných vodných vzorků** ⇒ separace kyselé vysokomolekulární frakce huminových sloučenin
- ↪ **Identifikace těchto látek** pomocí oxidační degradační techniky – ethylace fenolických skupin a následná oxidační degradace manganistanem a peroxidem vodíku



# Výskyt halogenovaných organických látek v akvatickém prostředí

Skupiny halogenovaných metabolitů	Hlavní zdroje
Jednoduché chlorované alkaný	Mořské řasy, houby, vyšší rostliny
Alkoholy, ketony, karboxylové kyseliny	Mořské řasy, houby, vyšší rostliny
Terpeny	Mořské řasy, houby, vyšší rostliny
Pyrroly	Bakterie, mořské houby
Indoly	Mořští živočichové, houby, vyšší rostliny
Fenoly a fenolické ethery	Mořské houby, mořští živočichové

- ↪ Nalezeny zvýšené koncentrace chlorovaných alkanů v mořské vodě v místech s vysokou produktivitou biomasy
- ↪ Informace o těchto látkách lze získat:
  - analýzou vzorků před-industriálního původu
  - kvantitativní odhad zásob a toků těchto látek v životním prostředí

# Výskyt a produkce organohalogenů v mořském prostředí

# Těkavé organické látky

- ↪ Těkavé organické sloučeniny jsou všudypřítomné látky v prostředí
- ↪ Hrají roli v globální cirkulaci halogenů
- ↪ Jsou schopné ovlivnit množství atmosférického ozonu

# Původ halogenovaných organických látek

↪ Biogenní - bromované a jodované látky

↪ Antropogenní - fluorované a chlorované látky

↪ Hlavním zdrojem chlorovaných organických látek na pobřeží Baltského moře je papírenský průmysl.

↪ Tyto látky potom mohou být transportovány daleko od zdroje a akumulovány na dně moře.

# Původ halogenovaných organických látek

## Biogenní - bromované a jodované látky:

- ↪ Hlavním zdrojem biogenních bromovaných a jodovaných organických látek v mořské vodě jsou řasy - makroskopické a mikroskopické.
- ↪ Mořské řasy pokrývají pobřeží světových oceánů.
- ↪ Fytoplankton zasahuje daleko do otevřeného moře.
  - Makrořasy z pobřeží nebo řasy z fytoplanktonu emitují halogenované uhlovodíky o nízké molekulové váze.
  - Tyto složky jsou extrémně těkavé a unikají do atmosféry a tím přispívají k zátěži atmosféry halogenovanými složkami.



# Původ halogenovaných organických látek

## Antropogenní - fluorované a chlorované látky

- ↪ **Hlavním zdrojem chlorovaných organických látek na pobřeží Baltského moře je papírenský průmysl.**
- ↪ **Tyto látky potom mohou být transportovány daleko od zdroje a akumulovány na dně moře.**
  - Syntetické organochlorové látky jako PCBs, DDT, HCH a chlordan jsou rozprostřeny v prostředí.
  - Tyto látky byly nalezeny ve skoro celé mořské biotě na všech lokalitách.
  - Koncentrace u organismů na vyšší trofické úrovni je často vyšší než u organismů na nižší trofické úrovni.

# Původ halogenovaných organických látek

- ↪ V mořské vodě je **velká rozmanitost** těkavých halogenovaných látek.
- ↪ Množství biogenních halogenovaných organických látek přítomných ve vodě se **mění sezónně a prostorově**.
- ↪ **Sezónně:** v květnu se objevuje květ fytoplanktonu a to může vést ke zvýšení množství jodovaných a bromovaných látek.
- ↪ **Prostorově:** největší koncentrace látek je na povrchu a do hloubky rapidně klesá.

# Halogenované organické látky v polárních oblastech

- ↪ Jodované a bromované uhlovodíky mohou být emitovány koloniemi řas žijícími v pórech antarktického i arktického mořského ledu, tzv. „ice algae“.
  
- ↪ Existují dvě metody odběru vzorků ledu.
  - Kusy nahnědlého ledu ze spodní strany kry odebere potápěč a led je ihned přenesen na loď. Led je porózní a slaná voda z pórů je pomalu vypuštěna. Aby se zabránilo kontaminaci, je voda natažena injekční jehlou do skleněných stříkaček. Teplota během odběru je 0 °C. Takové vzorky se potom nazývají „ICE PORE WATER“.
  
  - Druhý typ vzorků zvaný „MELTED ICE“ je sbírán z ledových ker, z mezivrstvy mezi usazeným sněhem a mořským ledem, kde se nachází kolonie řas. Po odběru jsou drženy zmrazené během transportu a před analýzou pomalu rozpouštěny při 2 °C a ihned analyzovány.

# Bromoperoxidáza

↪ V mořských řasách bylo nalezeno mnoho fyziologicky aktivních halogenovaných látek - **haloperoxidázy**.

↪ Katalyzují reakci:

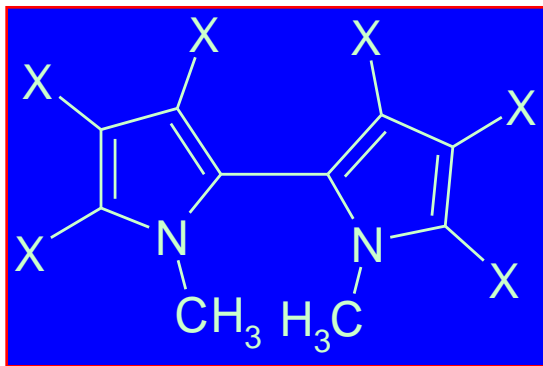


↪ Byla studována **bromoperoxidáza** v mořských řasách (např. *Corallina pilulifera*).

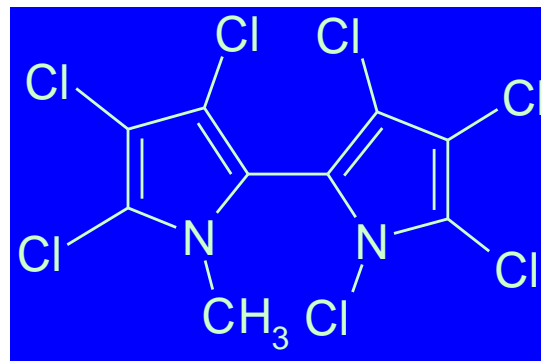
↪ **Bromoperoxidáza** je schopna produkovat různé halogenované aromatické látky.

# Mořské ekosystémy

- ↪ Směsné chlorované a bromované bipyroly
- ↪ Ve vejcích mořských ptáků, v koncentracích 1,8 - 400 ng/g tuku
- ↪ Vzorke z Tichého oceánu, v tělech ptáků, kteří se živí na hladině moře (albatrosi a bouřňáci)
- ↪ Bipyroly jsou produkovány málo pohyblivými organismy, (červené řasy, mořské houby mořští červi, mikroorganismy)
- ↪ Působí jako chemická ochrana



X = Cl, Br



# Závěr

- ↪ Poprvé jsou jako přírodní zdroje těkavých halogenovaných organických látek v mořské vodě zmiňovány chaluhy (Lovelock et al. 1973 a Lovelock 1975)
- ↪ V pozdějších letech se studie zmiňují o červené chaluze, *Asparagopsis taxiformis* (Fenical 1981)
- ↪ Bentické makrořasy uvolňují bromo- a bromochloromethan (Gschwend et al. 1992)

# Závěr

- ↪ Řasy žijící ve vodě z pórů arktického ledu uvolňují bromoform (Sturges et al. 1993)
- ↪ Řasy žijící ve vodě z pórů antarktického ledu uvolňují bromované methany (Sturges et al. 1993)
- ↪ Rozsáhlé měření a další studie podporují názor na znečištění fytoplanktonem, ale přímý důkaz o tom není

# Fyziologická funkce přírodních organochlorových sloučenin

- ↪ Biosyntéza organochlorových sloučenin není nehoda
- ↪ Fyziologické funkce: **antibiotika**
- ↪ **Silný antibiotický efekt**, potírají nepřátelské organismy - bakterie, plísně a mikrofungi
- ↪ Substráty oxidáz produkujících  $H_2O_2$ , substrát aryl alkohol oxidázy
- ↪ Fyziologická role v degradaci ligninu
- ↪ Methyl donory
- ↪ Sekundární produkce  $CH_3Cl$ , methylační činidlo v biosyntéze methyl benzoátů



# Cyklus anorganického Cl v mořské hraniční vrstvě

## Aerosoly mořských solí

- ↪ formy iontů
- ↪ setrvání v atmosféře
- ↪ depozice, vytěkání

## Přeměny kyselin:



# Cyklus anorganického Cl v mořské hraniční vrstvě

Reakce s dusíkatými plyny:



Reakce s ozónem:



Produkce fotolytických prekurzorů Cl z mořského aerosolu

# Organobromidy

## Organobromidy:

- ↪ produkce mikroorganismy (ice microalgae)
- ↪ přeměna ve vodním prostředí



# Organické halogenderiváty antropogenního původu

## Zdroje:

- ↪ Komunální zdroje
- ↪ Průmyslové zdroje – čistírny, strojírenství, chemický průmysl, konzervační činidla – chloralkany, chloralkeny, chlorcykloalkany a chlorcykloalkeny – odmašťovací a čistící prostředky, extrakční činidla, rozpouštědla
- ↪ Zemědělství – pesticidy – organochlorové – DDT, HCH

# Trihalogenmethany (THM)

Vznikají při hygienické úpravě vody chlorací.

Poprvé detekovány v 70. létech.

Jedná se především o:

- ↪ Trichlormethan (chloroform),  $\text{CHCl}_3$
- ↪ Bromdichlormethan,  $\text{CHBrCl}_2$
- ↪ Dibromchlormethan,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$
- ↪ Tribrommethan (bromoform),  $\text{CHBr}_3$

Vznik bromoformu již při stopových koncentracích Br – reaguje snadněji s organickými prekurzory než Cl.

Vznik THM závisí na T, pH, koncentraci HL, počáteční a konečné koncentraci Cl a reakční době

# Trihalogenmethany (THM)

**TC1M** – pomalý vznik – zjištěné koncentrace se mohou lišit v závislosti na době odběru po chloraci vody.

Proto obvykle koncentrace THM narůstá i po vstupu upravené vody do vodovodní sítě a nejvyšší koncentrace se nacházejí u spotřebitele.

## Prekurzory vzniku:

- ↪ Hlavně huminové kyseliny a fulvokyseliny
- ↪ Organické dusíkaté látky, metabolity řas a sinic

**Kromě THM** mohou při destrukci HL chlorem **vznikat další těkavé a netěkavé organické chlorderiváty** – halogenoctové kyseliny, trichloracetaldehyd, 1,1,1-trichlorpropanon, halogenaromatické sloučeniny – **jejich vznik závisí do značné míry na koncentraci bromidů**

# Halogenované látky ve vodách

**Velmi těkavé halogenované uhlovodíky** – F, Cl, Br (I) –  
nearomatické HCs – C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, BV – 20 – 220 °C

**Chlorované aromatické uhlovodíky** – mono-, di-, trichlobenzeny –  
rozsáhlé průmyslové využití – rozpouštědla, výchozí látky při  
výrobě některých pesticidů, součást syntetických  
převodových olejů, dezodoranty aj.)

**Chlorfenoly** – v OV – mono-, di-, trichlorfenoly.

**Pentachlorfenol (PeCP)** – fungicid, baktericid, konzervační  
přípravek na dřevo, textil, kůži.

**Sekundární vznik při chloraci vod. Vysoká humánní toxicita.**

# Povrchové vody – znečištění – organické látky

**Polychlorované bifenyly (PCBs)** - výroba, aplikace, 1984 - zákaz, bioakumulace v rybách a dalších vodních organismech, bioobohacování v potravních řetězcích, kumulace v sedimentech.

Japonsko - nemoc Yusho - rýžový jedlý olej s PCBs - > 1 000 lidí - kožní vyrážky, výtoky z očí, tmavá pokožka).

Specifické vlastnosti – persistence, vysoká dielektrická konstanta, velmi dobré adhézní vlastnosti

**Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dinezofurany (PCDDs/Fs)**



# Halogenované látky - vlastnosti

**Rozpustnost ve vodě, těkavost, lipofilní charakter ( $K_{OW}$ )**

**Rozpustnost** – široké rozmezí, klesá s počtem Cl, vyšší u alifatických Cl derivátů než u aromatických. Polyaromatické – hydrofóbní.

**Odvětrávání z vod (vytěkávání)** – závisí na tenzi par. U aromatických nižší než u alifatických.

**Adsorpce na tuhé částice** – jílové minerály, hydratované oxidy, sedimenty – vyšší u sedimentů s podílem organické hmoty – s rostoucím  $K_{OW}$ .

# Halogenované látky - rozklad

Obecně stálé látky, rozklad může probíhat abiotickými i biotickými dehalogenačními reakcemi:

↪ Hydrolyza



↪ Dehydrohalogenace



↪ Oxidace



↪ Redukce



# Halogenované látky - rozklad

- Rychlost reakcí závisí** na struktuře a počtu atomů halogenů v molekule.
- Poločasy abiotických transformací** se pohybují od několika dnů po roky.
- Polyhalogenované sloučeniny** se obtížně hydrolyzují, ale snáze dehydrohalogenují.
- Oxidační a redukční reakce** jsou obvykle biologického původu – polyhalogenované sloučeniny se obvykle snáze redukují než oxidují (vysoký průměrný oxidační stupeň C – 4<sup>+</sup> - nelze již dále oxidovat).
- K biologické redukci** stačí anoxické podmínky, není zapotřebí anaerobních.

# Povrchové vody – znečištění – organické látky

## Tenzidy a detergenty

**Povrchově aktivní látky – detergenty (surfaktanty – surface-active agent)**

**OL hromadí se již v nízkých koncentracích na fázovém rozhraní a snižují tak mezifázovou, resp. povrchovou energii.**

**V soustavě l-g se v důsledku této absorpce snižuje povrchové napětí, v soustavě l-l nebo l-s se snižuje mezifázové napětí na fázovém rozhraní.**

**Tenzidy** tedy vykazují povrchovou aktivitu, která se vizuálně projevuje pěněním jejich vodných roztoků.

# Povrchové vody – znečištění – organické látky

Detergenty = tenzidy + přísady

**Tenzidy** - dlouhý hydrofóbní řetězec (od C<sub>8</sub> výše) + minimálně 1 hydrofilní skupina:

↪ **aniontové** (organický aniont)

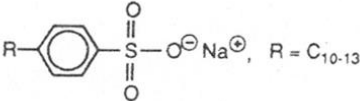
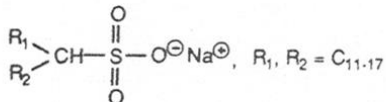
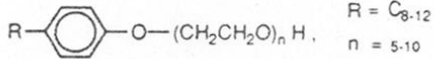
↪ **kationtové** (organický kationt)

↪ **neiontové** (aniontový nebo kationtový charakter - podle pH)

↪ **amfolytické** (nedisociují, rozpouštějí se solvatací většího počtu hydrofilních skupin)

# Příklady komerčně důležitých povrchově aktivních látek

TABLE 2.6 Examples of Commercially Important Surfactants<sup>a</sup>

Common Name of Surfactant Class (Acronym)	General Structure
<i>Anionic Surfactants</i>	
Soaps	$R-CH_2-COO^{\ominus}Na^{\oplus}$ , $R = C_{10-16}$
Linear alkylbenzene sulfonates (LAS)	 $R-C_6H_4-SO_3^{\ominus}Na^{\oplus}$ , $R = C_{10-13}$
Secondary alkyl sulfonates (SAS)	 $R_1R_2CH-SO_3^{\ominus}Na^{\oplus}$ , $R_1, R_2 = C_{11-17}$
Fatty alcohol sulfates (Alkyl sulfates, FAS)	$R-CH_2-O-SO_3^{\ominus}Na^{\oplus}$ , $R = C_{11-17}$
<i>Cationic Surfactants</i>	
Quaternary ammonium chloride (QAC)	$\left[ R_1R_2R_3R_4N^{\oplus} \right] Cl^{\ominus}$ , $R_1 = R_2 = C_1$ $R_3 = R_4 = C_{16-18}$
<i>Nonionic Surfactants</i>	
Alkylphenol polyethyleneglycol ethers (APEO)	 $R-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$ , $R = C_{8-12}$ $n = 5-10$
Fatty alcohol polyethyleneglycol ethers (AEO)	$R-CH_2-O-(CH_2CH_2O)_nH$ , $R = C_{7-17}$ $n = 3-15$

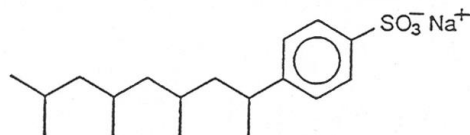
<sup>a</sup>From Piorr (1987).

# Příklady chemických struktur typických tenzidů - aniontové

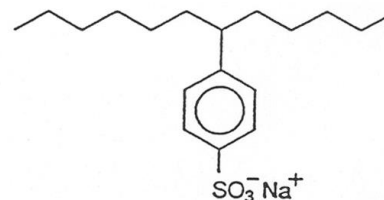
## APPENDIX II:

### CHEMICAL STRUCTURES OF TYPICAL DETERGENTS.

#### ANIONICS:



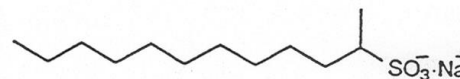
Alkylbenzenesulfonate, ABS  
(sodium tetrapropylenebenzenesulfonate)



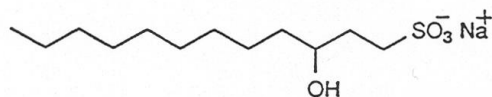
Linear alkylbenzenesulfonate, LAS  
(sodium 6-dodecylbenzenesulfonate)



Alkyl sulfate  
(sodium *n*-dodecyl sulfate)



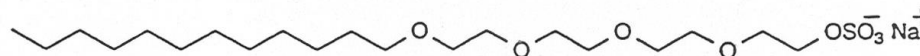
Alkanesulfonate  
(sodium 2-dodecanesulfonate)



Beta-hydroxyalkyl sulfonate  
(sodium 3-hydroxydodecanesulfonate)

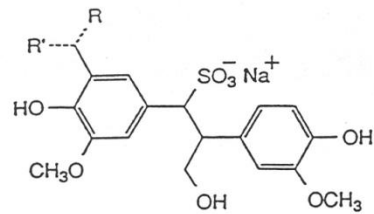


Alpha-olefinsulfonate  
(sodium *n*-dodec-2-enesulfonate)

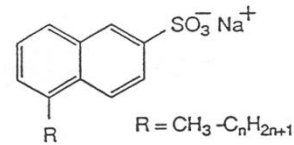


Alkyl ether sulfate  
(sodium *n*-dodecyltetraethoxy sulfate)

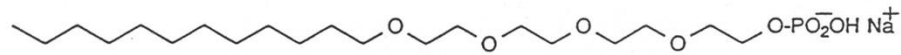
# Příklady chemických struktur typických tenzidů - aniontové



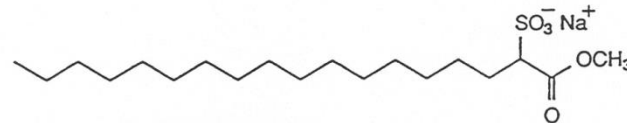
Lignin sulfonate



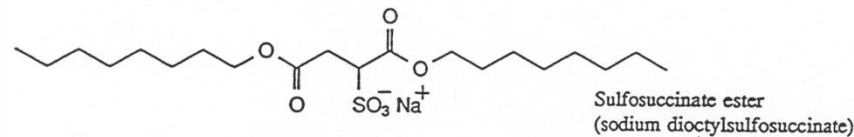
Petroleum sulfonates



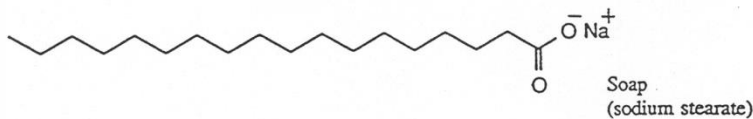
Phosphate ester  
(sodium dodecyltetraethoxy phosphate)



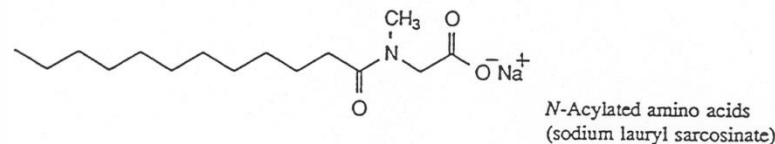
Tallow ester sulfonate  
(alpha-sulfostearyl methyl ester component)



Sulfosuccinate ester  
(sodium dioctylsulfosuccinate)



Soap  
(sodium stearate)



N-Acylated amino acids  
(sodium lauryl sarcosinate)



# Aniontové tenzidy

- ↪ Mýdla
- ↪ Alkylsulfáty
- ↪ Alkylsulfonany
- ↪ Alkylsulfonany
- ↪ Alkylbenzensulfonany
- ↪ Sulfatované neiontové tenzidy

# Aniontové tenzidy

**Mýdla** mají obecnou strukturu  $R\text{-COONa}$  nebo  $R\text{-COOK}$ , jsou to soli vyšších alifatických kyselin přírodního původu (obvykle C16 – C18) s přímým řetězcem.

Tato struktura je příčinou jejich snadné biologické rozložitelnosti.

Mýdla tvoří ve vodném roztoku s ionty  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  málo rozpustné sloučeniny, které jsou povrchově neaktivní - jsou proto zadrženy většinou v mechanickém stupni, zbytek je snadno rozložen biologicky.

$\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  soli syntetických aniontových tenzidů jsou rozpustné a přecházejí proto až do biologického stupně.

# Aniontové tenzidy

**Alkylsulfáty (alkylsírany)** se vyrábějí sulfatací vyšších alifatických alkoholů  $C_{10}$  až  $C_{18}$ .

Obecný vzorec  $R-CH_2-O-SO_3Na$  – sulfátová skupina je na konci řetězce a snadno podléhá hydrolyze,

Rozklad je snadný je-li alkyl lineární.

Alkylsulfáty Ca a Mg jsou ve vodě poměrně rozpustné.

# Aniontové tenzidy

Alkyl- a alkensulfonany jsou charakteristické vazbou –C-S-, která na rozdíl od vazby –C-O-S- (například u alkylsulfátů) nepodléhá hydrolýze.

Sulfonací vyšších alkanů a alkenů vznikají sloučeniny obecného vzorce  $R_1\text{-CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{-R}_2$ .

Většinou se jedná o směs derivátů s blíže neurčeným počtem sulfo skupin v molekule.

Pokud je alkyl přímý, jsou poměrně snadno biologicky rozložitelné.

# Aniontové tenzidy

Alkylbenzensulfonany (ABS) (správně sulfofenylalkany) – nejčastěji používané aniontové tenzidy.

Aromatické jádro je vázáno na sekundární uhlíkový atom –  
 $(R_1R_2)=CH-C_6H_4-SO_3Na$ .

Připravují se alkylací benzenu uhlovodíkovými frakcemi  $C_{10}$  až  $C_{18}$  z ropy a jejich sulfonací.

ABS s rozvětvenými alkyly jsou **biologicky těžce rozložitelné** a proto z vodohospodářského hlediska nepřijatelné.

V současné době převažuje výroba **lineárních ABS (LAS, LABS)** s přijatelnou biologickou rozložitelností.

# Aniontové tenzidy

**Sulfatované aniontové tenzidy** – sulfatované adukty  
alkylpolyethylenglykoletherů  
(alkylpolyethylenglykolethersulfátů)



Obvykle s pěti adovanými molekulami ethylenoxidu .  
Uplatnění v kosmetické chemii.

**Ligninsulfonany** – vznikají při výrobě sulfitové celulozy reakcí  
dřevní hmoty obsahující až 30 % ligninu s hydrogensířičitany.  
Vzniklé ligninsulfonany – základní strukturu tvoří  
hydrovymethoxyfenolové a hydroxyfenylpropanové jednotky  
– jsou **povrchově aktivní a ve vodách pění.**

# Neiontové tenzidy

Hlavní používané neiontové tenzidy:

Alkylpolyethylenglykoethery



Alkyfenolpolyethylenglykoethery



Alkylaminopolyethylenglykoethery



Acylnpolyethylenglykoethery

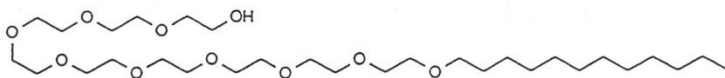


Acyamidopolyethylenglykoethery

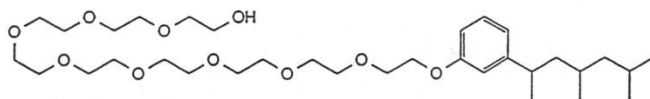


# Příklady chemických struktur typických tenzidů - neiontové

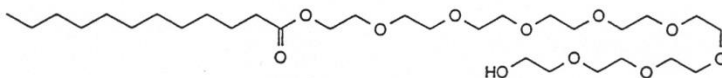
## NON IONICS:



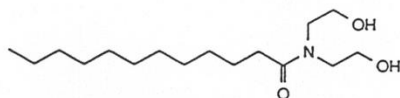
Ethoxylated alcohol  
(dodecanol 9-ethoxylate)



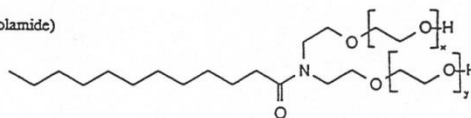
Ethoxylated alkylphenol



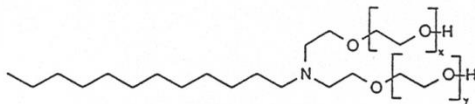
Ethoxylated acids  
(dodecanoic acid nonaethyleneglycol ester)



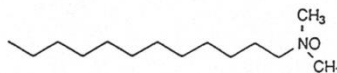
Fatty acid alkanolamide  
(dodecanoic acid diethanolamide)



Ethoxylated alkanolamides  
(ethoxylated dodecanoic acid diethanolamide)



Ethoxylated amines  
(ethoxylated dodecylamine)



Amine oxide  
(lauryl dimethylamine oxide)



# Kationtové tenzidy

**Kvartérní amoniové a pyridiniové sloučeniny s jedním dlouhým řetězcem v molekule**

Hexadecyltrimethylamoniumchlorid  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Cl^-$

Hexadecylpyridiniumbromid  $C_{16}H_{33}C_5H_5N^+Br^-$

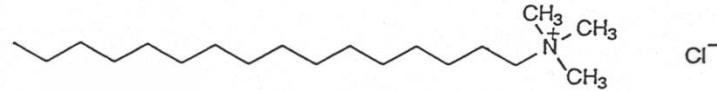
Dodecyldimethylbenzylamoniumchlorid  $C_{12}H_{25}(CH_3)_2C_6H_5N^+Cl^-$

**Pozitivně nabitou povrchově aktivní částí molekuly se výrazně adsorbují na negativně nabitých površích látek – půdy, skla, tkanin, kterým udělují hydrofóbní charakter.**

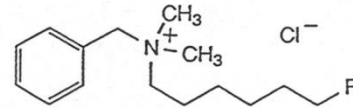
**Nepoužívají se v detergentech, ale jako antiseptika a dezodoranty (pro své dispergační a mikrobicidní účinky), vykazují změkčovací a antistatické účinky na textilní vlákna (součást aviváží) a působí jako inhibitory koroze.**

# Příklady chemických struktur typických tenzidů – kationtové, amfolytické

## CATIONIC:

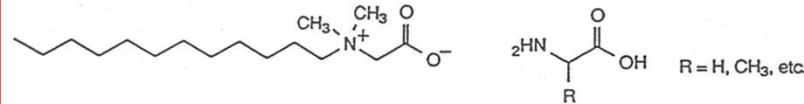


Fatty acid quaternary ammonium salts  
(*n*-Hexadecyltrimethylammonium chloride)



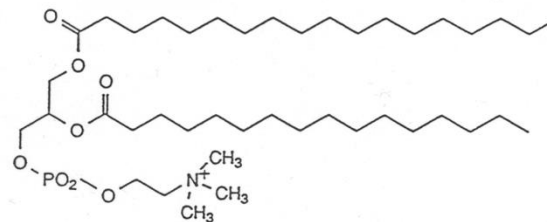
Benzylalkyldimethylammonium salts

## AMPHOTERIC:



Carboxybetaines  
(dodecyltrimethylammonium methanecarboxylate)

Amino acid



Lecithin

# Amfolytické (amfoterní) tenzidy

Jsou charakterizovány přítomností dvou hydrofilních skupin – **kyselé** (karboxylové, sulfo) a **zásadité** (aminoskupiny, amoniové skupiny), které molekule udělují amfoterní charakter.

V alkalickém prostředí se chovají jako aniontové a v kyselém prostředí jako kationtové tenzidy. V molekule musí být alespoň jeden dlouhý alifatický řetězec.

## Hlavní typy:

- Alkylbetainy –  $R-N^+(CH_3)_2-CH_2-COO^-$
- Sulfobetainy (karboxylová skupina je nahrazena sulfoskupinou)
- Acylaminoalkylbetainové deriváty

**Mají dobré prací a čistící schopnosti** – kosmetický průmysl, aviváže, antistatické účinky, mikrobicidy. Jsou kombinovatelné se všemi ostatními tenzidy.

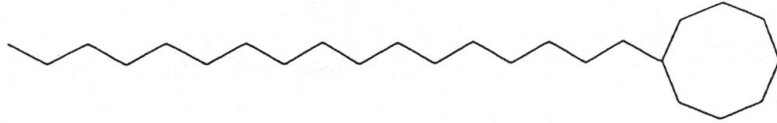
# Povrchové vody – znečištění – organické látky

**Tenzidy** jsou hlavní součástí (aktivní látkou) pracích, čistících, emulgačních, dispergačních a pěnicích prostředků, které kromě tenzidů obsahují přísady pro vylepšení a doplnění jejich účinků.

## Povrchově aktivní látky:

- ↪ prací prostředky
- ↪ emulgátory
- ↪ dispergátory
- ↪ smáčedla
- ↪ pěnidla

# Chemické složení detergentů



Hydrophobic

Hydrophilic

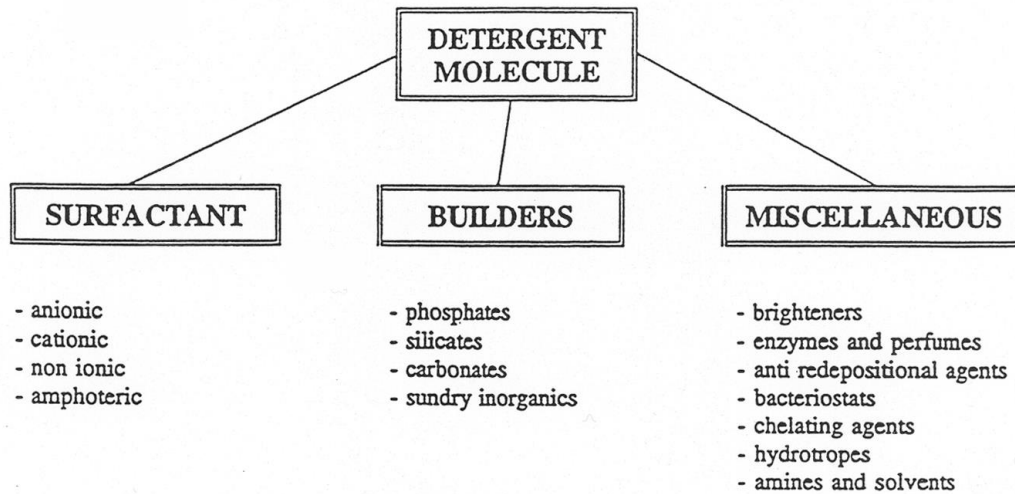
Long aliphatic hydrocarbon moiety (10-20 C) as:

- long-chain fatty acid (FA)
- alkylbenzene (AB)
- alcohol
- alkylphenol (AP)
- polyoxypropylene

Polar moieties as:

- sulfate
- sulfonate
- carboxylate
- quaternary ammonium salt
- sucrose
- polyoxyethylene

Schematic diagram showing the constitution of a typical detergent.



Chemical composition of typical surfactant molecules.

# Povrchové vody – znečištění – organické látky

## Přísady:

- ↪ aktivační (polyfosforečnany, boritany, křemičitany),
- ↪ plniva ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),
- ↪ optické zjasňovací prostředky,
- ↪ barviva,
- ↪ parfémy.

Tenzidy - 80 % produkce - aniontové, nejméně kationtové a amfolytické.

**Biologicky obtížně rozložitelné.**

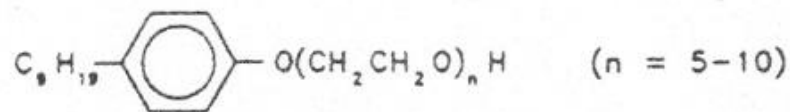
Z vodohospodářského hlediska poměrně vhodné -  
alkylbenzensulfonany (ABS) - pomalý biologický rozklad a  
pravděpodobně bez rozkladu aromatického jádra.

# Povrchové vody – znečištění – organické látky

## Tenzidy ve vodách:

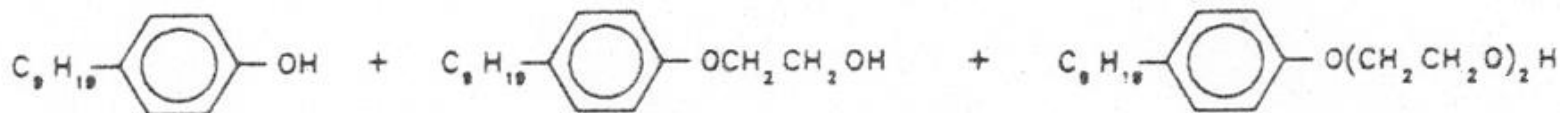
- ↪ příčina pěnění za turbulentních podmínek toku,
- ↪ zpomalují přestup kyslíku do vody,
- ↪ způsobují dispergaci nerozpuštěných látek,
- ↪ vysoká schopnost sorpce na tuhých částicích – čistírenské kaly, sedimenty,
- ↪ způsobují emulgaci tuků a olejů,
- ↪ ve větších koncentracích mohou působit toxicky na vodní organismy,
- ↪ snížení účinku mechanického a biologického čištění OV a ztížení provozu a obsluhy ČOV tvorbou velkého množství pěny, která může být roznášena větrem po okolí.

# Degradace povrchově aktivních látek



p-nonylphenol polyethyleneglycol ethers  
(surfactants)

↓  
microbial  
degradation in  
sewage treatment plant



persistent, ecologically objectionable degradation intermediates

**Figure 2.9** Example of a group of widely used chemicals which, as a consequence of biological waste water treatment, are converted into persistent objectionable degradation intermediates (from Giger et al., 1984).



# Pesticidy ve vodách - zdroje

**Vodní hospodářství** – likvidace některých vodních rostlin, redukce zooplanktonu v případě ohrožení ryb kyslíkovým deficitem, likvidace dravých buchaneček před vysazením váčkového plůdku kapra, antiparazitární ošetření kaprovitých ryb.

**Splachy** z polí a plodin.

**Transport větrem** při leteckých postřicích.

**Průmyslové OV** z výroby pesticidních látek, vody z vyplachování a mytí použitého strojního rozstřikovacího zařízení.

# Chemická havarie

OCW-PEST   1352

Reprinted from ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, Vol. 22, Page 992, September 1988  
Copyright © 1988 by the American Chemical Society and reprinted by permission of the copyright owner.

## Accidental input of pesticides into the Rhine River

*Environmental impact and behavior of pollutants discharged during a chemical storehouse fire*

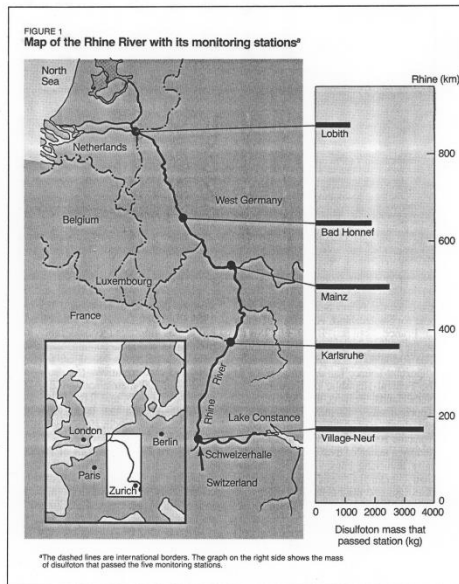
Paul D. Capel  
U.S. Geological Survey  
St. Paul, MN 55101

Walter Giger  
Peter Reichert  
Oskar Wanner  
Swiss Federal Institute for  
Water Resources and  
Water Pollution Control (EAWAG)  
CH-8600 Dübendorf, Switzerland

The Nov. 1, 1986, fire at a Sandoz Ltd. storehouse at Schweizerhalle, an industrial area near Basel, Switzerland, resulted in chemical contamination of the atmosphere, the surrounding soils, and the Rhine River. The chemicals discharged into the Rhine caused massive kills of benthic organisms and fish (1, 2). The 90 × 50-m storehouse, which was completely destroyed by the fire, contained pesticides (Table 1), solvents, dyes, and various raw and intermediate materials. The majority of the more than 1300 metric tons of stored chemicals (3) was destroyed in the fire, but large quantities were introduced into the atmosphere, into the Rhine River through runoff of the fire-fighting water, and into the soil and groundwater at the site. Public and private reaction to the fire and subsequent chemical spill was strong. Even though this was "one of the worst chemical spills ever" (4), the nature of the chemicals and the powerful self-cleansing mechanisms of the river have made the predictions of a long-term "dead" Rhine unfounded. The recovery of the Rhine from this accident is well underway, but the problems from chronic chemical contamination still remain.

### Importance of the Rhine

The Rhine is one of the most important rivers in Europe, comparable only to the Danube, the Po, and the Rhône. It has played an important role in the development of European civilization.



Originating in the Swiss Alps, the Rhine flows through Lake Constance and westward to Basel, where it turns north, forming the French-German border (Figure 1). The majority of the navigable portion of the river flows

through the Federal Republic of Germany before it reaches the Netherlands, and finally the North Sea. Its 1320 km of waterway forms the backbone of the central European navigation system and allows Basel, which is about 800

992 Environ. Sci. Technol., Vol. 22, No. 9, 1988

0013-936X/88/0922-0992\$01.50/0 © 1988 American Chemical Society

# Antropogenní ovlivnění hydrologického cyklu

