



Centrum pro výzkum  
toxických látek  
v prostředí

# Chemické látky v ekosystémech - úvod -

Luděk Bláha, PŘF MU

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# Co by si student(ka) měl(a) odnést ?

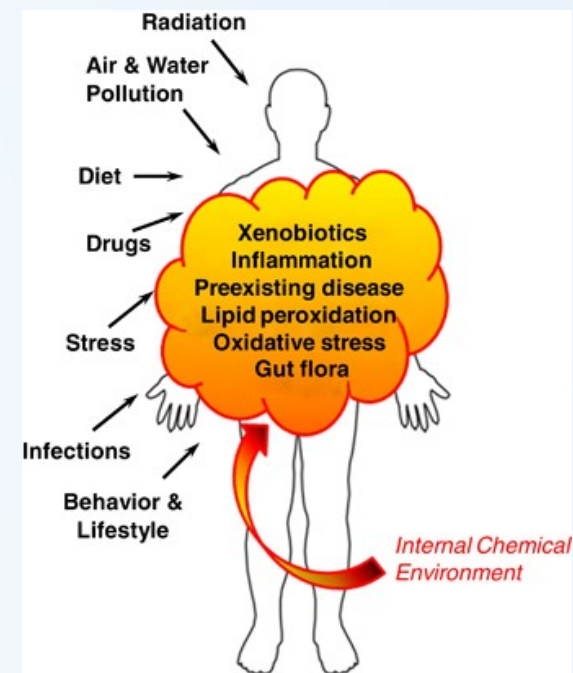
- Znat názvy, chemickou povahu (základní strukturní charakter) a zdroje **hlavních skupin** znečišťujících látek
- Vysvětlit, které faktory v prostředí ovlivňují **chování** látek v prostředí (logKow, H, persistence)...
- ... a podmiňují tak míru **biodostupnosti** látek v prostředí a **expozici** organismů



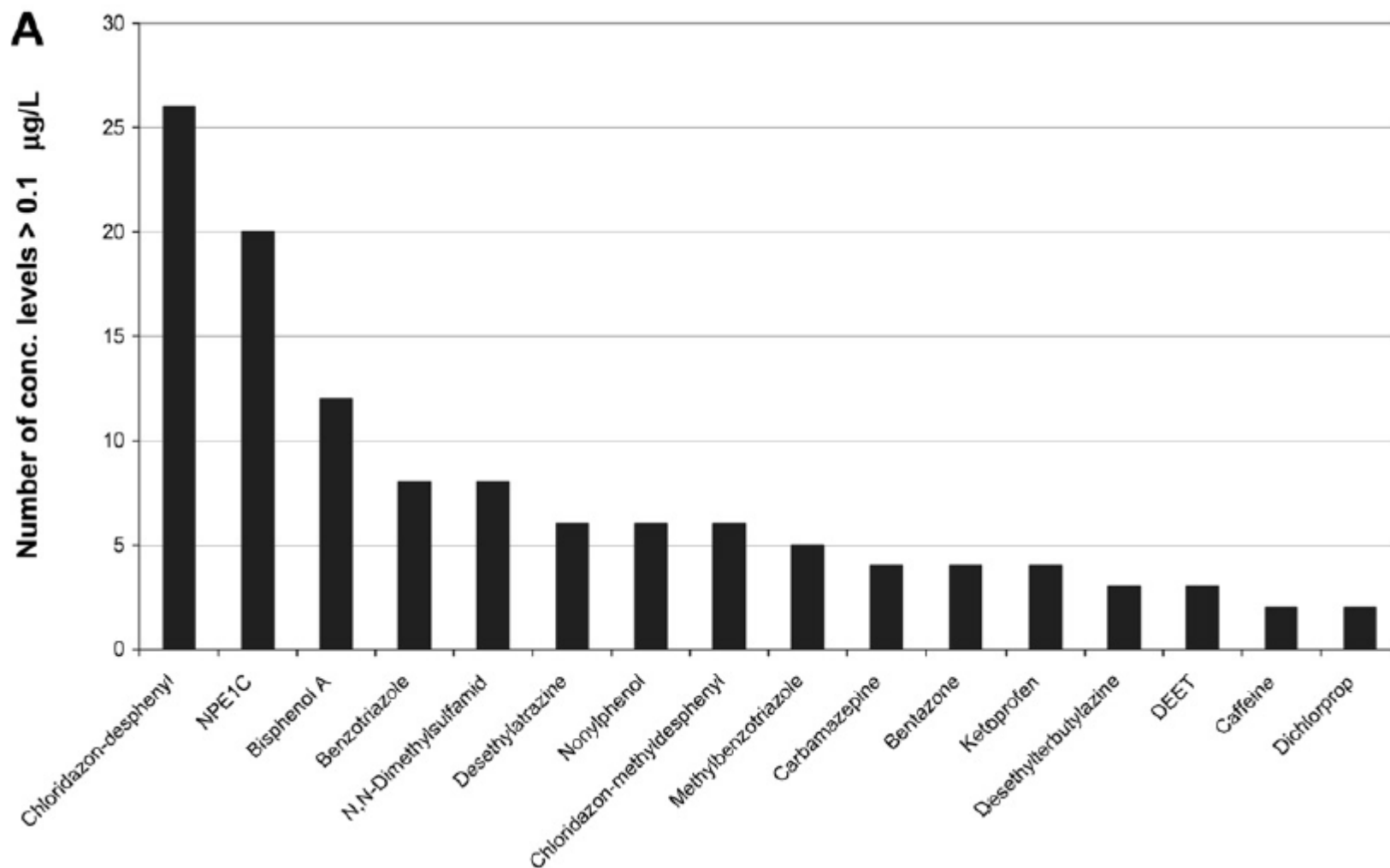


# Chemické látky v hlavních složkách “prostředí” **člověka**

- **Potraviny** a potravní řetězce (viz jiná část přednášek):
  - Pesticidy, Toxické kovy, Veterinární léčiva ... a další
- **Ovzduší**
  - Prachové částice – vazba různých látek
  - Organické látky v ovzduší - PAHs, POPs (PCBs, PCDD/Fs, DDTs atd)
  - Další toxické látky v ovzduší – NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>
  - **SMOG (smoke and fog)**
  - Vnitřní prostředí – Bromované zhašeče hoření atd (PBDE/Fs)
- **Pitná voda**
  - Toxické kovy, patogeny ...
  - Organické mikropolutanty (pesticidy, léčiva – viz dále)
  - Toxiny sinic (viz dále)
- **Velký nevyřešený problém:**  
**SMĚSI + spolupůsobení faktorů**  
**= Charakterizace EXPOZOMu**



# Podzemní voda – pesticidy, repelenty, léčiva, bisfenol-A ...

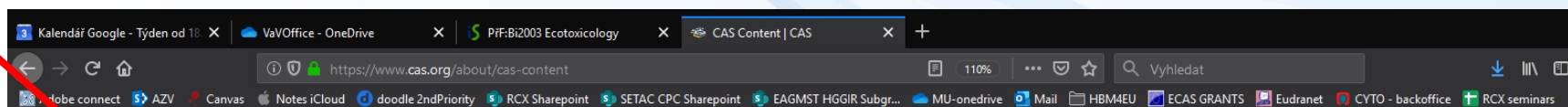


Loos et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants **in ground water** (Water Research 44, 2010, 4115-4126)



# What numbers of CHEMICALS ?

www.cas.org



What We Do Products Services Resources Blog About Contact

## Substances

As the authoritative source for chemical names, structures and [CAS Registry Numbers](#)<sup>®</sup>, the CAS substance collection, [CAS REGISTRY](#)<sup>SM</sup>, serves as a universal standard for chemists worldwide.

- 156 million organic and inorganic substances disclosed in literature since the early 1800s
- Includes alloys, coordination compounds, minerals, mixtures, polymers and salts
- 68 million protein and nucleic acid sequences
- Enriched with experimental and predicted property data and spectra
- Updated daily

## References

Details from thousands of global scientific references are added to the CAS content collection every day creating a comprehensive resource to access and keep up to date on the world's published scientific literature across disciplines including biomedical sciences, chemistry, engineering, materials science, agricultural science, and many more.

- Sourced from thousands of journals and 63 patent authorities as well as technical reports, books, conference proceedings, and dissertations published globally
- More than 50 million records from publications dating back to the early 1800s, with continuous coverage since 1907





# What numbers of CHEMICALS ?

<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/ec-inventory>

Cc  
**22,000**  
are used  
by industry

**ECHA**  
EUROPEAN CHEMICALS AGENCY

About Us Contact Search the ECHA Website

LEGISLATION PUBLIC CONSULTATIONS INFORMATION ON CHEMICALS SUPPORT

ECHA > Information on Chemicals > Registered substances

## Registered substances

The data comes from registration dossiers submitted to ECHA by the date indicated as last update. The Total Tonnage Band is compiled from all the dossiers with two exceptions; any tonnages claimed confidential and any quantity used as an intermediate to produce a different chemical. The Total Tonnage band published does not necessarily reflect the registered tonnage band(s).

Please note that some of the information on registered substances may belong to third parties. The use of such information may therefore require the prior permission of the third party owners. Please consult the *Legal Notice* for further information.

Please note that information on chemical properties of registered substances is directly accessible via *eChemPortal*.

[Chemical Property Data Search](#)

### FURTHER INFORMATION

- Registered substances information
- How to determine what will be published (Data Submission Manual 15)
- Understanding REACH Regulation
- Q&A on registered substances
- What is an Infocard? [PDF]
- What is a Registered substance Factsheet? [PDF]
- eChemPortal
- REACH study results download

See a problem or have feedback?

Last updated 03 October 2019. Database contains 22422 unique substances and contains information from 96356 dossiers.

Substance identity

Substance name:  CAS number:

EC / List number:  Other Numerical Identifiers:



# Významné pojmy

**Definice nejsou zcela jednoznačné ...** ale je dobré chápat význam jednotlivých pojmů

TOXIKANTY / TOXINY / EKOTOXIKANTY

## → TOXIKANTY

= látky které jsou toxické v relativně nízkých koncentracích, jsou do prostředí vnášeny lidskými činnostmi

## → TOXINY

= přírodní tox. látky – produkované rostlinami, bakteriemi, živočichy

→ Pozn.- několik příkladů **environmentálně významných přírodních toxinů**, které jsou současně ekotoxikanty: toxiny sinic - environmentální význam nabývají díky antropogenní činnosti - eutrofizace





# Ekotoxikanty

- Vybrané látky z širokého spektra chemických látek (*nafta a její produkty - organické látky, farmaceutika, pesticidy*), které mohou být uvolňovány do prostředí a mohou mít v ekosystémech specifické efekty/interakce.
- **Každá lidská činnost vnáší do prostředí (toxické) látky**
  - produkty a vedlejší produkty průmyslu
  - domácí odpad (*detergenty, plasty ....*)
  - produkty užívané v zemědělství
  - odpady z dopravy
  - veterinární a humánní farmaceutika
  - Další...



# Ekotoxikanty vs. Kontaminanty ?

- **Kontaminanty**

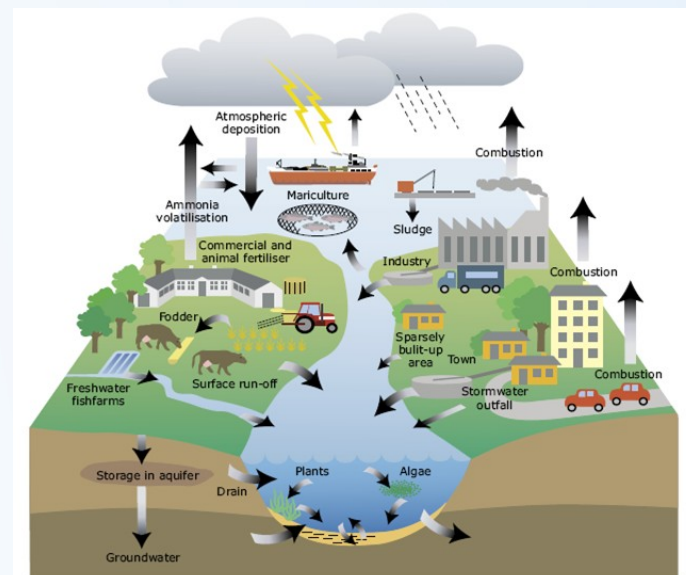
- Látky znečišťující prostředí ... nemusí být přímo toxické, ale jsou škodlivé
- **! nutrienty (NO<sub>x</sub> a PO<sub>x</sub>)**
  - nejsou ekotoxikanty ALE mají řadu sekundárních efektů  
→ eutrofizace
- **! organický komunální odpad**
  - není přímo toxický, ALE zvyšuje obsah organického uhlíku
  - → rozkladné procesy → snižují obsah kyslíku → toxicita pro vodní organismy
- **! těžké kovy, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)**
  - existují v přírodě přirozeně ALE v “pozadových” koncentracích
- **! jednoduchá mýdla**
  - uvolňovány ve vysokých koncentracích ALE rychlá hydrolýza na netoxické produkty



# Zdroje... a příklady reprezentativních kontaminantů

## • Přehled zdrojů kontaminace

- *student by měl mít celkový přehled a znát vybrané typické znečišťující látky*
  - viz přehled dále
- BODOVÉ ZDROJE (lze lépe kontrolovat, postihovat)
  - odpadní komunální vody
  - průmyslové odpadní vody
  - pevné městské a průmyslové odpady - skládky / spalování
- DIFUZNÍ ZDROJE (obtížná kontrola)
  - průmysl, produkty motorů, výroba energie
  - splachy z povrchů (silnice, střechy, nátěry ...)
  - zemědělské činnosti



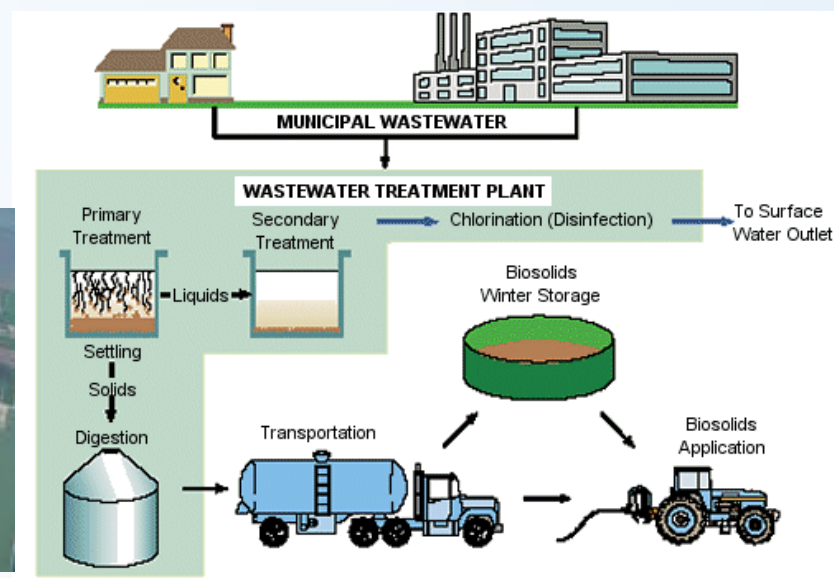
# Odpadní komunální vody

- **Vliv na složky prostředí**

- Primárně vliv na vodu ... sekundárně i na půdu a přenos do potravních řetězců (zavlažování, kaly z ČOV)

- **Významné kontaminanty**

- Netoxické organické látky (fekální znečištění)
- **PPCP** (Pharmaceuticals and Personal Care Products)
  - Léčiva
  - Domácí chemie (detergenty, změkčovadla, vůně/mošusy)
- Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)
- Chlorované látky
- Toxické kovy



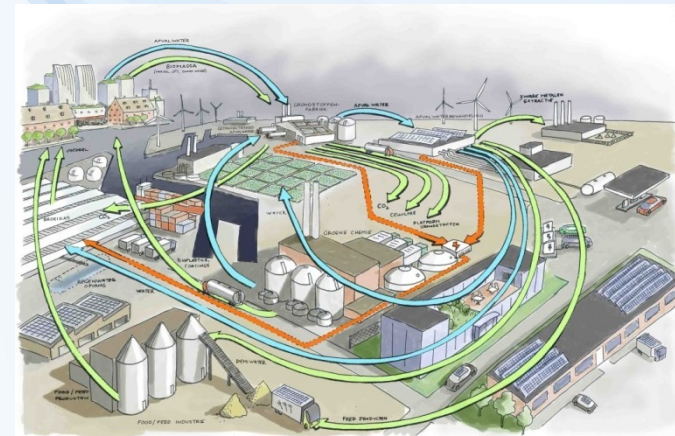
# Odpadní vody z průmyslu

- **Vliv na složky prostředí**

- Primárně vliv na vodu ...

- **Významné kontaminanty**

- Konkrétní produkty podle typu průmyslu, příklady:
  - Potravinářství – organické znečištění, fytoestrogeny z rostlin
  - Papírenství – chlor, organické látky vznikající chlorací
  - Zpracování kovů – chladicí a obráběcí kapaliny (chlorované alkyly / parafíny)
  - atd
- Toxické kovy
- Kyseliny, rozpouštědla (vč. halogenovaných)
- Globálně významné kontaminanty
  - Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)
  - Polychlorované bifenyly (PCBs)
  - Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)





# Skládky pevného odpadu (landfills) Průmyslové zony – staré zátěže

- **Vliv na složky prostředí**

- Primárně vliv na **podzemní vodu** (ground water, GW)

- **Významné kontaminanty**

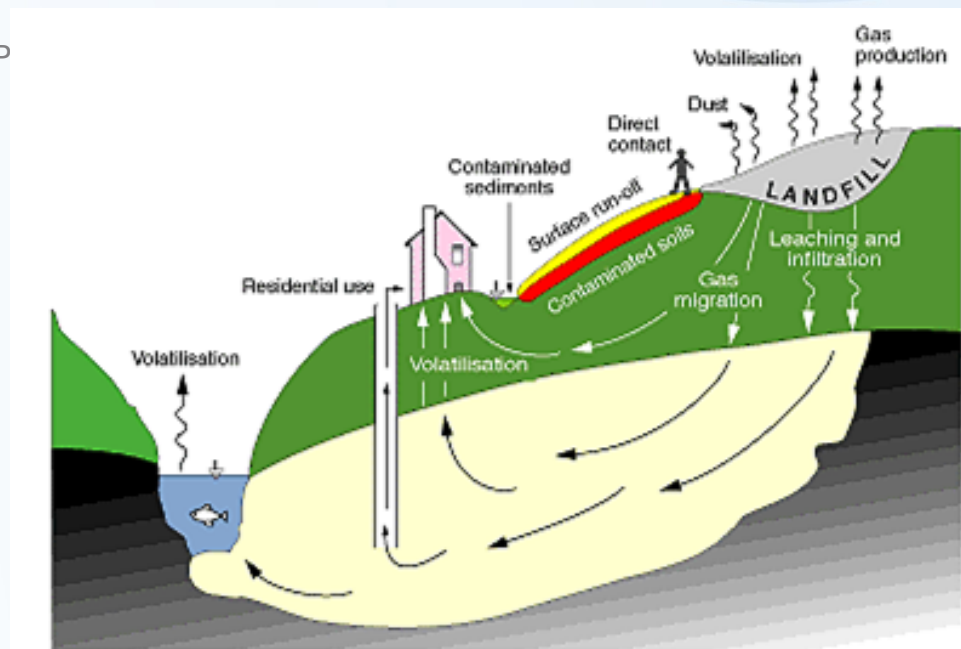
- Konkrétní produkty podle typu průmyslu a skládkování, časté kontaminanty GW

- BTEX – benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes
- Nízkomolekulární halogenovaná rozpouštědla – př. ethyleny (TCE, DCE)

- Toxické kovy

- Globálně významné kontaminanty

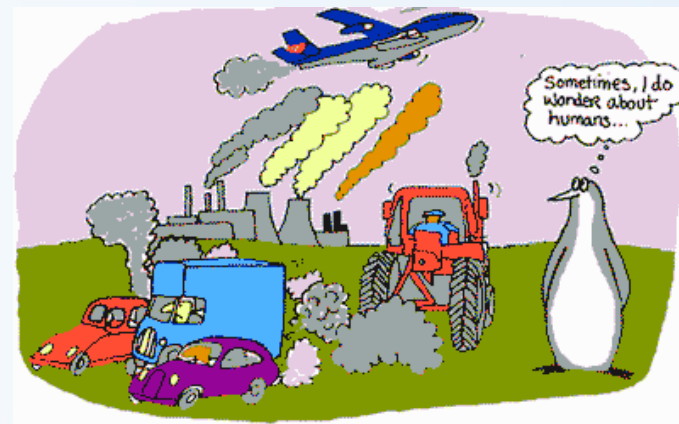
- Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)
- Polychlorované bifenyly (PCBs)
- Organochlorové pesticidy (OCPs)





# Průmysl, spalovací motory, výroba energie

- **Vliv na složky prostředí**
  - Difuzní znečištění
  - Primárně **vliv na atmosféru** + na všechny ekosystémy
- **Významné kontaminanty**
  - Toxické kovy (např. Pb, Cd a další)
  - CO, CO<sub>2</sub>
  - Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)
  - SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>
  - Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)
- **Specifické organické látky používané v průmyslu**
  - Dle typu průmyslu
  - Globální význam např. Polychlorované bifenylly (PCBs)



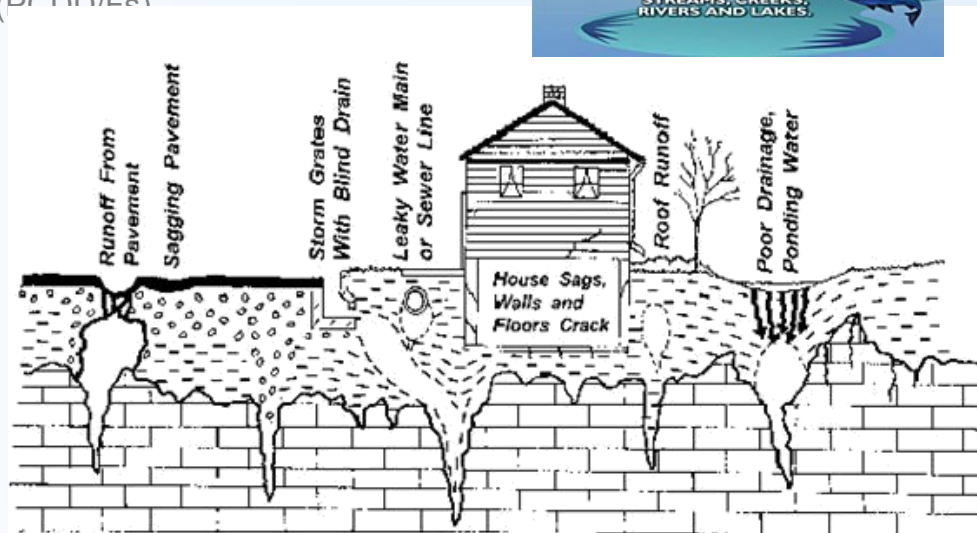
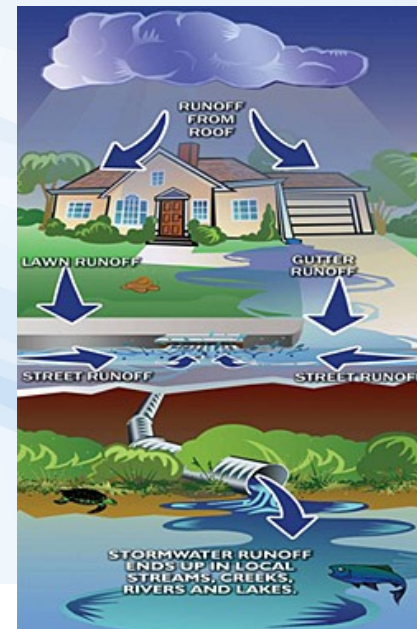
# Splachy z povrchů (runoffs)

- **Vliv na složky prostředí**

- Difuzní znečištění
- Primárně vliv na vodu (povrchovou a podzemní)...

- **Významné kontaminanty**

- Stavební chemie
- Chlorované látky
- Toxické kovy
- Globálně významné látky
  - Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a furany (PCDD/Fs)
  - Polychlorované bifenylly (PCBs)
  - Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)



# Zemědělství

- **Vliv na složky prostředí**
  - Difuzní znečištění
  - Zejména vliv na půdu ... ale nepřímo na všechny složky
- **Významné kontaminanty**
  - Přípravky na ochranu rostlin (pesticidy)
  - Hnojiva (N-, P-) a jejich kontaminanty (často např. Cd)
  - Veterinární léčiva (→ aplikace keřův)

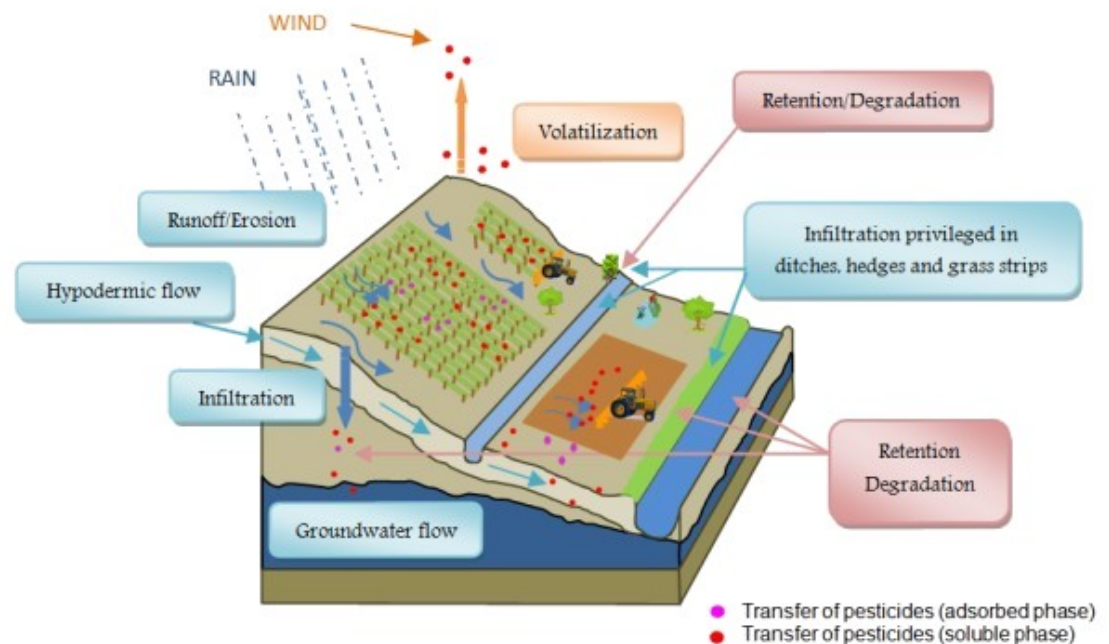


Figure 1: Main pesticides transfers at the catchment area scale

# Hlavní skupiny znečišťujících látek Významné termíny, zkratky ... a struktury



## Skupiny látek podle účinků

Pesticidy	Toxické pro nežádoucí organismy („pests“)	DDT, parathion, glyfosát (round-up), atrazin
Insekticidy	Toxické pro hmyz/členovce	DDT, parathion
Herbicidy	Toxické pro rostliny	2,4-D, glyfosát, atrazin
Fungicidy	Toxické pro houby/plísně	Pesticidy s toxickými kovy (Hg, Cu)
Rodenticidy	Toxické pro hlodavce	Kyanid
Karcinogeny	Indukují rakovinu	Benzo[a]pyren
Reprodukčně toxické	Vliv na rozmnožování	Ethinyl-estradiol
Endokrinní disruptory	Vliv na hormonální aparát	Ethinyl-estradiol, tributylcín



# Skupiny látek podle fyz-chem vlastností

Lipofilní (hydrofobní)	Rozpustné v tucích / málo rozpustné ve vodě	DDT
Hydrofilní	Rozpustné ve vodě	Fenol, moderní insekticidy
Neutrální organické látky	Látky bez náboje (neionizují se)	DDT, PCB
Radioaktivní látky	Nestabilní, rozpad a uvolnění záření	Radon
Surfaktanty, detergenty	Látky snižující povrchové napětí na rozhraní dvou fází	Nonylfenol, alkybenzen sulfonáty
Persistentní látky	Velmi dlouhý život v prostředí (nedegradují se)	DDT, PCB
Volatilní organické látky	Volatile organic compounds ( <b>VOCs</b> )	Acetone, Benzene, Formaldehyde, Xylene, Perchloroethylene, Toluene atd



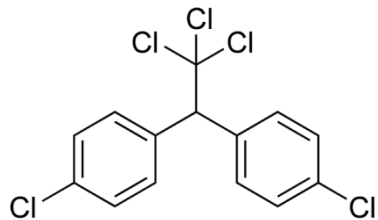


# Významné skupiny látek podle struktury

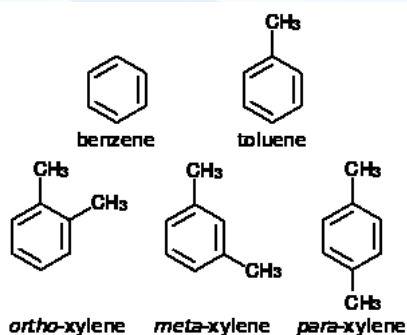
Chlorované uhlovodíky, organochlorové látky	Chlorohydrocarbons, organochlorines	DDT, PCB, PCDD/Fs
Polychlorované bifenyly ( <b>PCB</b> )	Polychlorinated biphenyls	PCB153
Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)	Polycyclic aromatic hydrocarbons ( <b>PAHs</b> )	Benzo[a]pyren
Polychlorované dibenzo-p-dioxiny („dioxiny“) a –furany	Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans ( <b>PCDD/Fs</b> )	2,3,7,8-TCDD
Těžké kovy, toxické kovy	Heavy metals	Hg, Pb, Cd (+ další)
Organokovové látky	Organometallics	Alkyl-cíny
Organofosfáty	Organophosphates ( <b>OPs</b> )	Látky (insekticidy) – např. parathion
<b>BTEX</b> látky	Benzen a jeho deriváty – kontaminace podzemních vod a vzduchu (těkavé)	Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes

# Znát „orientačně“ nejvýznamnější struktury

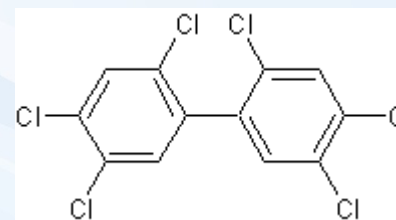
DDT



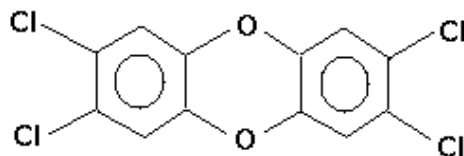
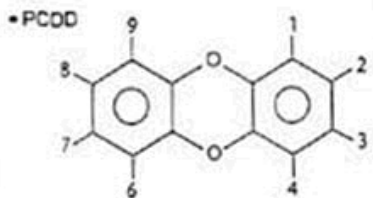
BTEX



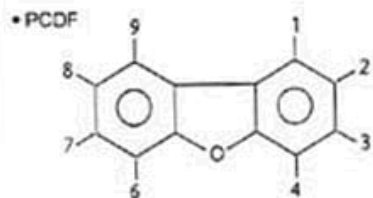
PCB153 (velmi častý)



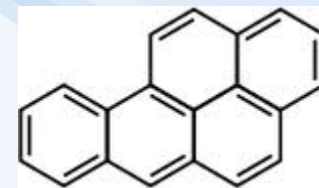
Polychlorované dioxiny a furany (PCDD/Fs)



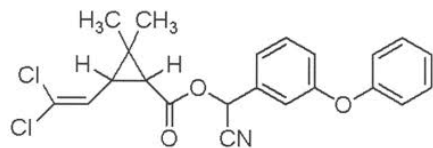
2, 3, 7, 8 - p - TCDD



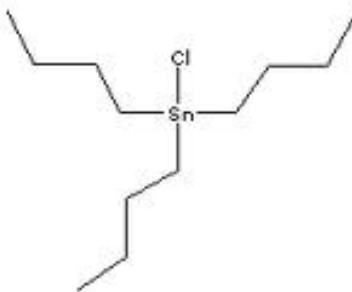
Benzo[a]pyren – zástupce PAHs



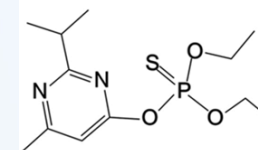
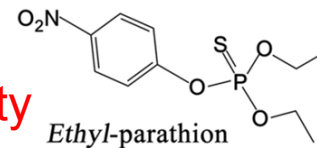
Cypermethrin



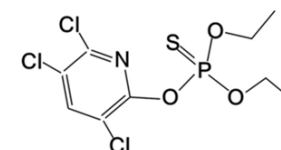
Tributyl-cín chlorid (Organokov)



Organofosfáty



Diazinon



Chlorpyrifos



## Významné zkratky –skupiny látek

- **HPVC** - High-production volume chemicals (z legislativy REACH)
- **CMR** - Carcinogenic, mutagenic or reprotoxic (z legislativy REACH)
- **EDC** - Endocrine disruptive compounds
- **POPs** - Persistent Organic Pollutants (dle definice Stockholmské úmluvy)
- **OCPs** - Organochlorine pesticides (např. DDT, lindan atd)
- **PBT** - Persistent Bioaccumulative and Toxic compounds
  - velmi nebezpečné - specifická legislativa
- **PPCP** - Pharmaceuticals and personal care products
- **PPP** - Plant protection products
  - (Česky: POR – Prostředky na ochranu rostlin = obecně/lidově „pesticidy“)
- **HCs** - Halogenated compounds (užíváno zpravidla při kontaminaci podzemních vod)
- **Emerging contaminants** - “Nové typy kontaminantů”
  - zpravidla polární látky, které se doposud méně studovaly (dříve velká pozornost spíše látky persistentní!)

# Environmentální procesy



# Riziko látky v prostředí – které parametry ho podmiňují/určují?

Schematický obrázek – shrnuje  
pojmy vysvětlené v další části  
přednášky

## RIZIKO

(např. Úbytek populace ryb v ČR)

### Vlastnosti látky NEBEZPEČNOST

Vstupuje do ryby? (**biokoncentrace**)  
Může se **bioakumulovat**?  
Koncentruje se v potravní pyramidě  
(**bioobohacování**)?  
Je pro ryby **nebezpečná/toxická**?  
Jakým mechanismem/typem toxicity?

Při jakých koncentracích ?

### Situace v prostředí EXPOZICE

Je látka ve vodě? (**osud**)  
Je ve formě dostupné pro ryby?  
(**biodostupnost**)

Jaká je biodostupná koncentrace?



# OSUD látky v prostředí určuje míru EXPOZICE

## ENVIRONMENTÁLNÍ OSUD (fate) popisuje

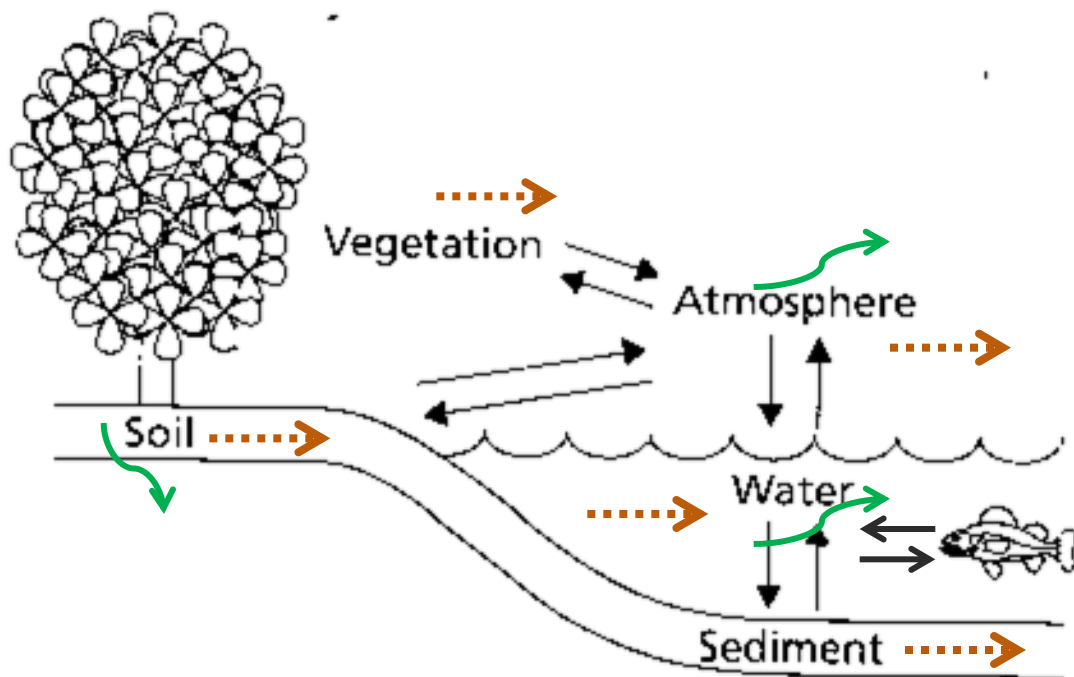
- ? V kterých složkách prostředí se látka nachází
- ? Jak se uvnitř složek pohybuje
- ? Jak se uvnitř složek přeměňuje

**ROZDĚLOVÁNÍ** mezi složky  
**TRANSPORT** – např. vzduchem  
**TRANSFORMACE**  
– chemické a biologické



## EXPOZICE (exposure)

Míra vystavení organismu látce (v určité koncentraci, po určitou dobu atd = *Expoziční scénáře*)





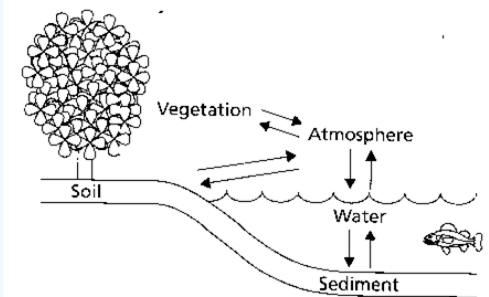
# Které parametry určují jaký bude osud chemické látky?

	ROZDĚLOVÁNÍ	TRANSPORT	TRANSFORMACE
<b>Vlastnosti látky</b>	Polarita vs hydrofobicita ( <b>Kow</b> , rozpustnost ve vodě) Těkavost, bod varu, vypařování ( <b>H</b> , bod varu) Reaktivita vs stabilita a persistence ( <b>t1/2</b> )		
<b>Vlastnosti prostředí</b>	<b>Proudění (rychlost, směr, typ ...)</b> <b>Teplota</b> <b>Světlo</b> (a jeho parametry) <b>Chemické složení</b> pH (volné H <sup>+</sup> ) Redox potenciál (... přítomnost O <sub>2</sub> ) Přítomnost anorganických iontů / výměnných míst (např. jílu) Částice – typ, velikost, množství Organický materiál – typ, množství (humínové látky atp.)		
Voda			
Sedimenty			
Půda			
Atmosféra			
<b>Vlastnosti bioty</b> vegetace, konzumenti ...	Počet / Pohyb / Velikost (povrch) / Množství (%) tuku / Stupeň v trofické pyramidě atd. atd.		

Kow, H, t1/2



*Kombinace uvedených parametrů určí osud a výslednou expozici organismů*



Které parametry látek jsou především klíčové s ohledem na riziko EKOTOXICITY ?

- **1) Tendence vstupovat do organismů**
  - vyšší *hydrofobicita* (tuky v organismech)
  - rozdělovací koeficient oktanol/voda (**Kow**, logP)
- **2) Stabilita (persistence, pomalá degradace)**
  - dlouhodobé působení v prostředí
  - poločas života (**t<sub>1/2</sub>**)
- **3) Toxické účinky v organismech**

... o každé z vlastností musíme něco vědět

1+2 - v této části kurzu  
3 – ostatní přednášky



## Vstup látky do bioty (přestup z prostředí do organismu)

- **Distribuce látky mezi složkami prostředí**

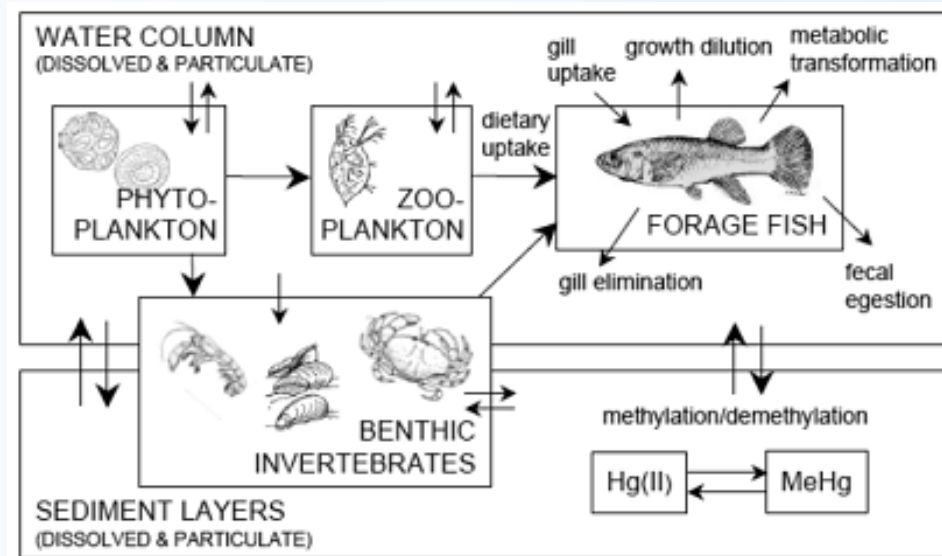
- Rozdělovací procesy mezi složkami prostředí (kompartmenty/matrice/fáze)

- biota/atmosféra
- sediment (půda) / voda
- půda/atmosféra
- voda/atmosféra

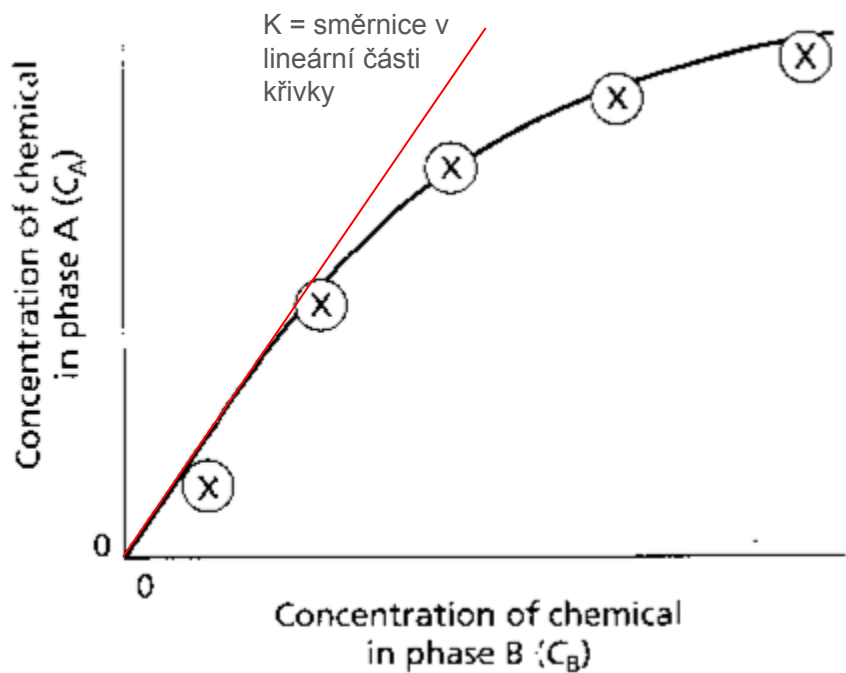
- **Jednou ze složek je BIOTA**

- důležité jsou procesy rozdělování “prostředí  $\leftrightarrow$  biota”

- Atmosféra / biota
- Voda / biota
- Sediment / biota
- Půda / biota
- Biota (potrava) / Biota (predátor)



# Rozdělovací procesy mezi fázemi v ROVNOVÁZE odpovídají kinetice prvního řádu – popis *Freundlichova rovnice*



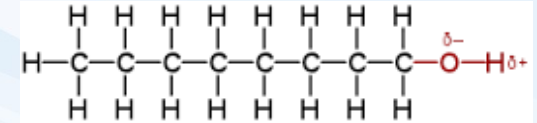
- **$C_A = K \cdot C_B^{1/n}$**   
C - koncentrace ve fázích A ( $C_A$ ) a B ( $C_B$ )  
K - rozdělovací konstanta  
n - konstanta nelinearity
- V případě lineárního vztahu ( $n=1$ )  
 **$K = C_A / C_B$**   
= “rozdělovací koeficient”
  - Velikost K určuje tendenci přechodu látky z fáze B do fáze A
- Z praktického experimentu  
(*rozdělování látky mezi dvě fáze*)  
lze odečíst příslušné konstanty  
 $\log C_A = 1/n \cdot \log C_B + \log K$



# Model rozdělování "Biota-Voda"

- **Rozdělovací koeficient BIOTA / VODA**

- je náročné stanovit  
(standardní postup – stanovení biokoncentrace: viz dále)
- Alternativa - využití modelu s **n-octanolem**



- **N-octanol**

- Nemísí se s vodou, obdobné vlastnosti jako tuky či fosfolipidy biologických membrán

- **Rozdělování n-octanol/voda**

- **Kow** – rozdělovací koeficient
- Charakterizuje HYDROFOBICITU (resp. LIPOFILICITU)
- Časté vyjádření jako  $\log Kow$  (resp.  $\log P$ )

## Experimentální stanovení Kow

System  
n-octanol/voda + přidání látky



Třepání do ustavení  
rovnováhy

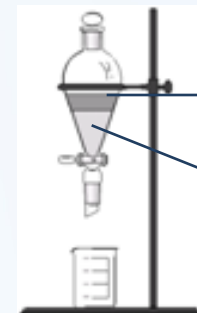
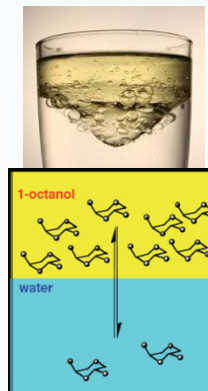
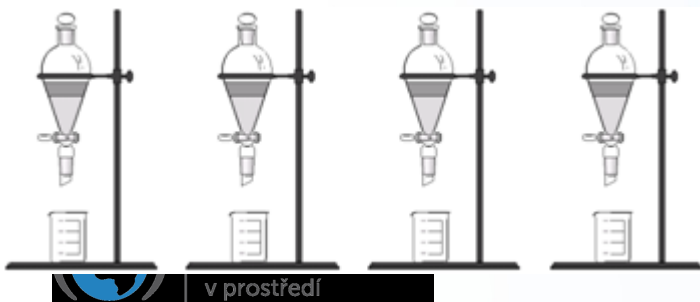


Chemická analýza  
koncentrací

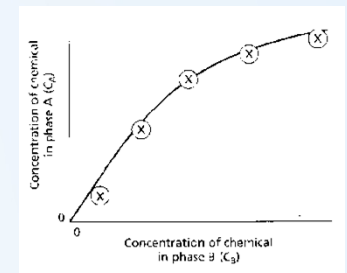


Výpočet Kow

4 různé počáteční koncentrace



n-oct  
water



# Kow – příklady

Látka	Kow	logKow (logP)	K_bioakumulace (experimentální)
Lindane	5 250	3.72	470
DDT	2 290 000	6.35	1 100 000
Arochlor 1242 (PCB)	199 600	5.30	3 200
Naftalen	3 900	3.59	430
Benzen	135	2.13	13

**Hydrophobicity**

Measured as Water/Octanol Partition Coefficient (P)

$$\log P_A = \log \frac{[A]_{1\text{-octanol}}}{[A]_{\text{water}}}$$

$\log P > 0$  lipid phase  
 $\log P < 0$  water phase

$$\log BCF = \log Kow - 1.32$$



# Bioakumulace, Biokoncentrace, Bioobohacování

## Biokoncentrace

Míra příjmu látky do organismu (ryby) z vody

**BCF** – Bioconcentration factor

$$BCF = \frac{Concentration_{Biota}}{Concentration_{Water}}$$

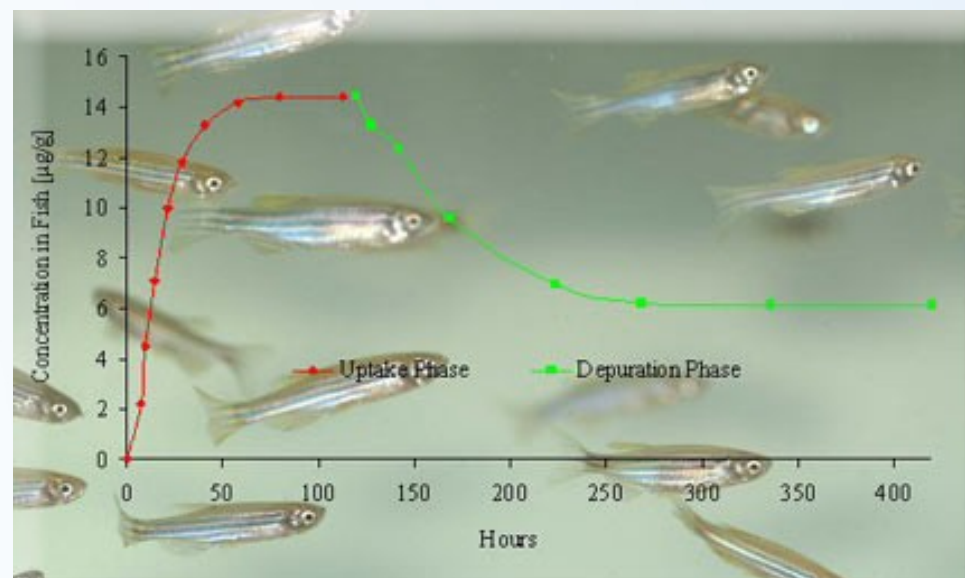
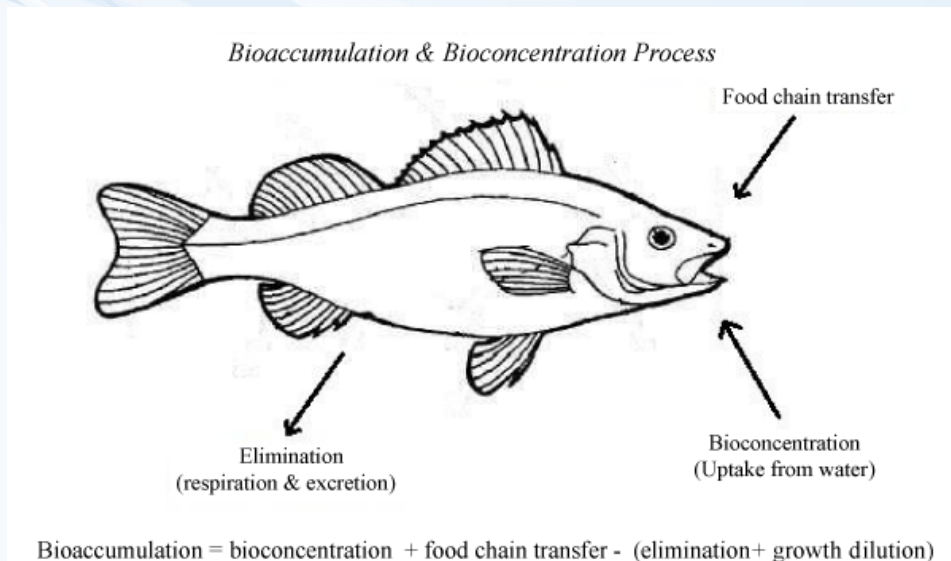
## Experimentální stanovení

Testy s rybami (standard OECD 305)

Dlouhé, náročné testy, testy s rybami in vivo

BCF lze predikovat z Kow

$$\log BCF = \log Kow - 1.32$$



# Bioakumulace, Biokoncentrace, Bioobohacování

## Bioakumulace

Akumulace látky (všechny cesty expozice)

**BAF** – Bioaccumulation factor

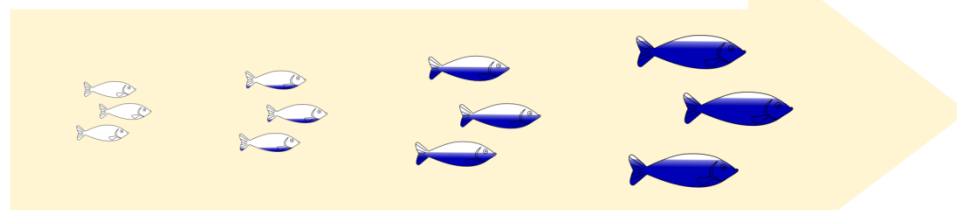
$$\text{BAF} = \frac{\text{Concentration of HM in dry fish tissue (mg Kg}^{-1}\text{)}}{\text{Concentration of HM in rivulet water (mg L}^{-1}\text{)}}$$

## Bioobohacování (Biomagnification)

Zvyšování koncentrací látek v organismech v potravním řetězci

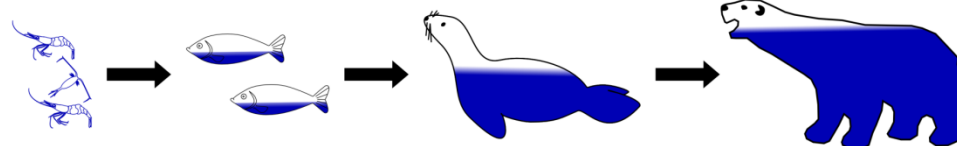
**BMF** – Biomagnification factor ( $C_{\text{predator}}/C_{\text{food}}$ )

## Bioaccumulation



Contaminant Levels

T I M E

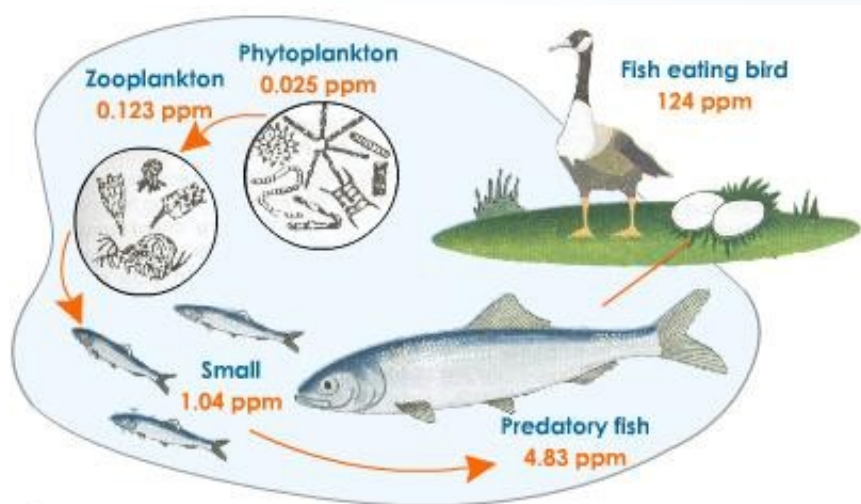


Contaminant Levels

**Biomagnification**



# Bioobohacování (Biomagnification)






Process of Biological Magnification;  
DDT concentrations increase in organisms along the food chain






Centrum pro výzkum  
toxických látek  
v prostředí



(a) Freshwater Lakes in Southern Sweden

			
	phytoplankton	zooplankton	juvenile fish
PCB 153 (7.1)	60 (25 - 170)	48 (25 - 125)	180 (90 - 500)

(b) Fjord in Northern Norway

			
	sandeel (whole fish)	cod (liver)	seal (blubber)
$\Sigma$ DDT (7.6 - 7.9)	60 (30 - 130)	200 (100 - 470)	2000 (600 - 7800)
PCB 153 (7.1)	25 (10 - 60)	95 (45 - 300)	1200 (550 - 2800)
HCB (5.1)	4 (2 - 8)	60 (40 - 70)	95 (90 - 100)
$\Sigma$ HCH (3.8)	40 (25 - 60)	30 (20 - 40)	65 (5 - 200)

(c) Bobio River in Chile

		
	various fish	various water birds
$\Sigma$ DDT (7.6 - 7.9)	890 (480 - 1340)	1570 (970 - 2350)
PCB 153 (7.1)	80 (50 - 130)	550 (400 - 700)
HCB (5.1)	25 (10 - 35)	50 (25 - 75)
$\Sigma$ HCH (3.8)	150 (80 - 360)	45 (24 - 94)

Average values of lipid-normalized concentrations (ranges in parentheses) of some organochlorine compounds: PCB153,  $\Sigma$ DDT = *o,p*-DDT + *p,p*-DDT = *o,p*-DDE + *p,p*-DDE,  $\Sigma$ HCHs =  $\alpha$ - +  $\beta$ - +  $\delta$ -hexachlorohexane, and HCB = hexachlorobenzene in organisms belonging to some food chains ( $\log K_{ow}$  values are given in parentheses after the compound names). All concentrations are expressed in  $\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$  lip. (a) Planktonic food webs in 19 lakes in Southern Sweden (Berglund et al., 2000). The average lipid contents were 5.4, 8.8, and 6.6% for the phytoplankton, zooplankton, and fish. (b) Local marine food chain in a fjord in Northern Norway (Ruus et al., 1999) (c) Fish and fish-eating water birds from the Santa Barbara location, Bobio River, Chile (Focardi et al., 1996)

# Rozdělování ATMOSFÉRA / VODA



# Rozdělování ATMOSFÉRA / VODA

- ionizované látky se do atmosféry nevypařují
- významné rozdělování (opět) u **organických neutrálních látek**
- rozdělování mezi vodnou a kapalnou fází popisuje **Henryho zákon:**

$$p = H \cdot C_w$$

$p$  - parciální tlak látky (Pa)

$H$  - Henryho konstanta ( $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) - *charakteristická pro danou látku*

$C_w$  - koncentrace ve vodě ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

*Pozn: ukazatelem "volatility" je např. také bod varu látky*

H ( $\text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ )	Charakteristika
> 100	Velmi rychle se uvolňují z vody Příklad: halogenované alifatické uhlovodíky ( <b>dichloretan</b> apod.)
25-100	Volatilizace pomalejší Příklad: <b>chlorované benzeny</b>
1-25	Pomalá volatilizace Příklad: <b>většina PCBs</b>
< 1	Nevýznamná volatilizace Příklad: <b>vysocechlorované PCDDs</b>



# Environmentální transformace / Persistence



Centrum pro výzkum  
toxických látek  
v prostředí



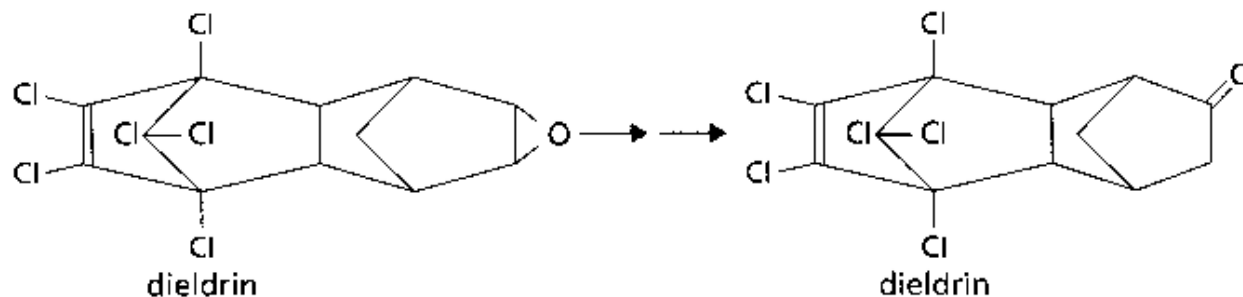
# Přeměny látek v prostředí – (bio)transformace

- **Typy transformací organických látek:**
  - částečná změna struktury (např. vstup OH do neutrální mk)
  - degradace na menší organické molekuly
  - úplná degradace org. látky (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)
- **Hlavní procesy**
  - **Chemické** - dle typu prostředí
    - atmosféra – fotochemické reakce, reakce s kyslíkem (!)
    - voda – hydrolyza, oxidační reakce
    - anoxické prostředí (sedimenty, podzemní voda) – redukční reakce
  - **Biotické (enzymatická)**
    - **Úplná biotransformace** („Ready biodegradability“ )
      - látka je využívána mikroorganismy jako zdroj uhlíku → produkce CO<sub>2</sub>
    - **Kometabolizace**
      - mikroorganismy potřebují jiný (hlavní) zdroj C (transformace látky v rámci „vedlejších“ procesů)
- **Výsledek transformace**
  - netoxické produkty
  - tvorba **ještě toxičtějších produktů (! př. Hg → methyl-Hg)**
- **Biodegradabilita vs Persistence**
  - Látky polární a reaktivní – zpravidla krátký poločas života
  - Halogenované, neutrální látky – persistentní v prostředí

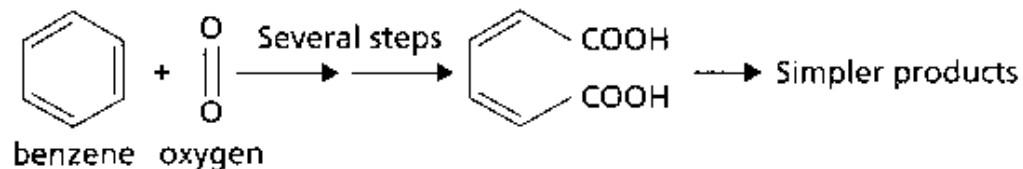


# Jednoduché transformační procesy (za přítomnosti kyslíku)

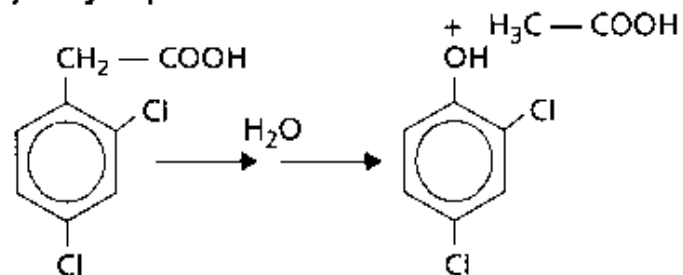
## Transforming process



## Transforming process



## Hydrolysis process



2, 4-dichlorophenyl  
acetic acid

**Fig. 3.6** Some transformation and degradation patterns for chemicals discharged to the environment.



## Anaerobní biotransformace – příklad methyl-rtuť

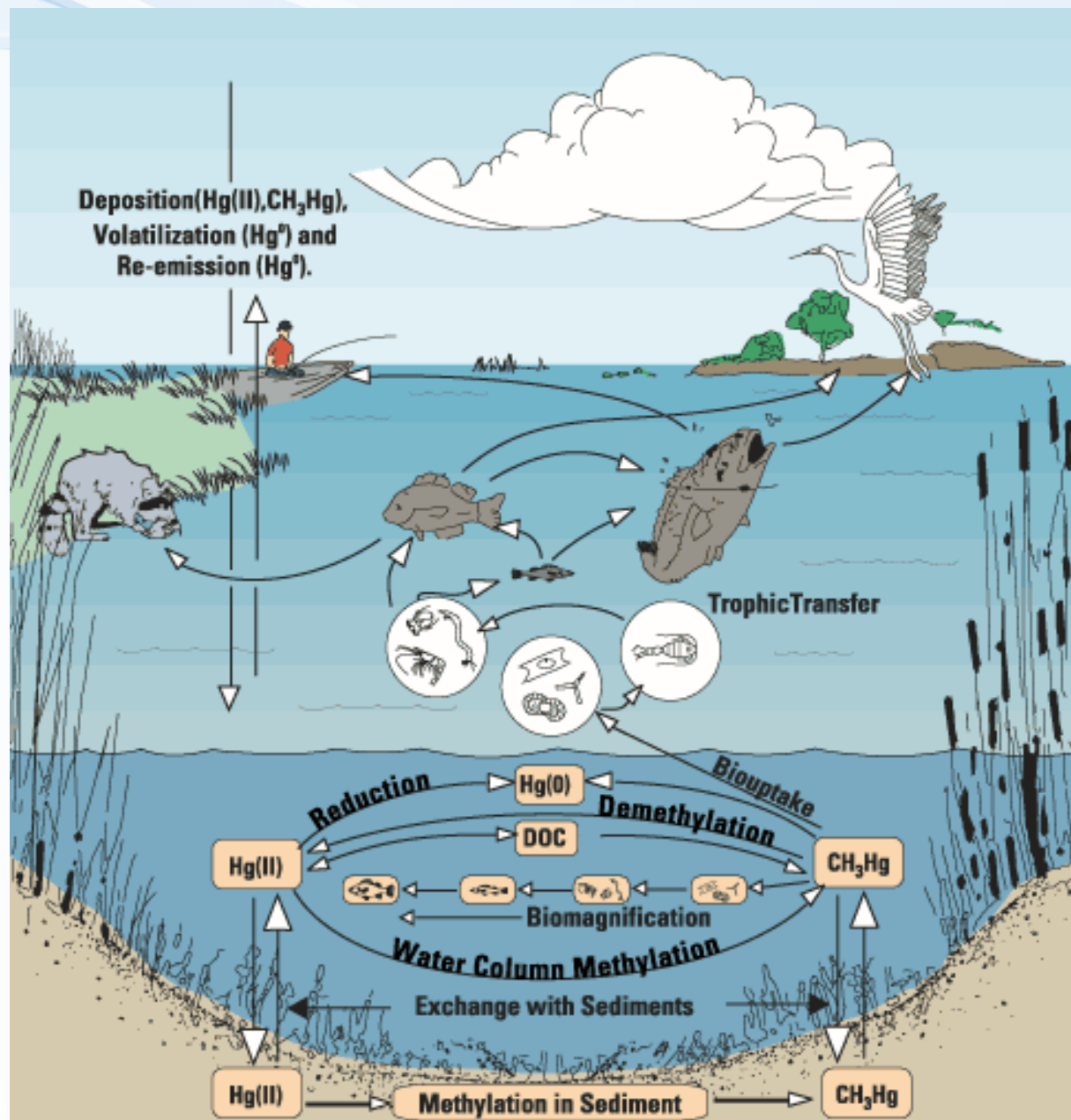
### Me-Hg

- Bioakumulace
- Vysoká toxicita

Check web:

## Minamata

(disease,  
UN convention)



# Charakterizace persistence – poločas života

- Kinetika transformace - kinetika prvního řádu

- $C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$

- $C_t$  - koncentrace v čase  $t$

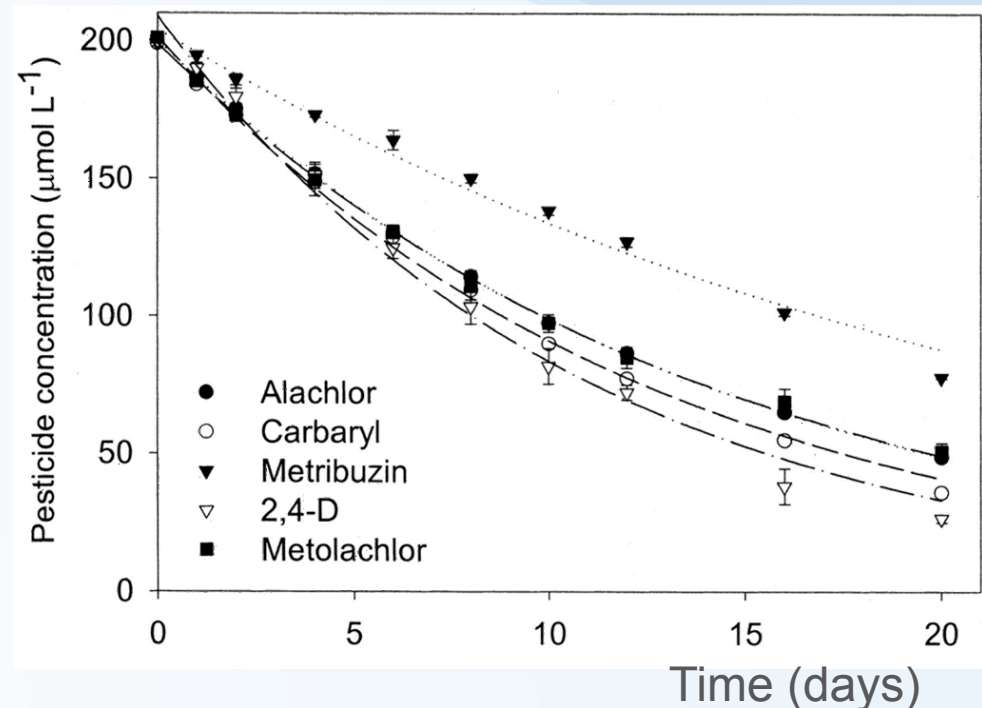
- $C_0$  - počáteční koncentrace

- $k$  - konstanta (rychlost degradace)

- $t$  – čas

- Po odvození (poločas života, half-life)

- $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / k$



## Poločas života vybraných pesticidů v půdě - příklady

Látka	Poločas života v půdě (roky) <i>(<math>t_{1/2}</math>, resp. DT50 – disappearance time 50%)</i>
<b>Chlorované látky</b>	
DDT	3-10
Dieldrin	1-7
Toxafen	10
<b>Organofosfát – chlorfenos</b>	0,2
<b>Karbamát – carbofuran</b>	0,05 – 1

# Stanovení degradace v praxi (standarty) Doporučení OECD – guideline 307

- Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil
  - Přidání studované látky (může být radioaktivně značená)
  - Inkubace v čase
    - extrakce půdy (volatilní frakce)
    - stanovení úbytku původní látky  
vznik produktů transformace
      - Chemické metody (GC, LC apod)

## Domácí úkol

Experimentální test anaerobní degradace viz YOUTUBE  
[http://www.youtube.com/watch?v=Y\\_zFPkbrwSY](http://www.youtube.com/watch?v=Y_zFPkbrwSY)





Osud (procesy) v prostředí → Expozice: BIODOSTUPNÁ látka

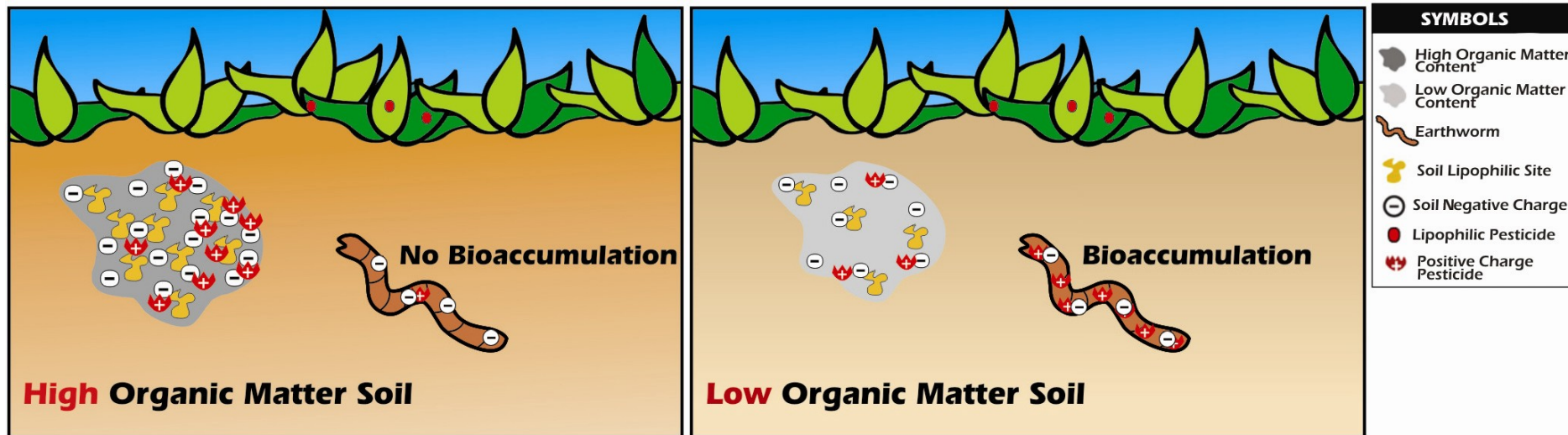


# BIODOSTUPNOST

- **Pojem původně z farmakologie**
  - frakce látky, která je v těle účinná
- **V environmentálních vědách**
  - frakce látky, která může být přijata do organismu = látka je ve formě, která je dostupná (není tedy vázána v prostředí - např. na organický uhlík apod.)
- **Biodostupnost popisuje procesy (vztahy) mezi**
  - Látkami přítomnými v prostředí
  - Vstupem (akumulací) látek do organismů
  - Vlastnostmi prostředí

## Příklad - Půda

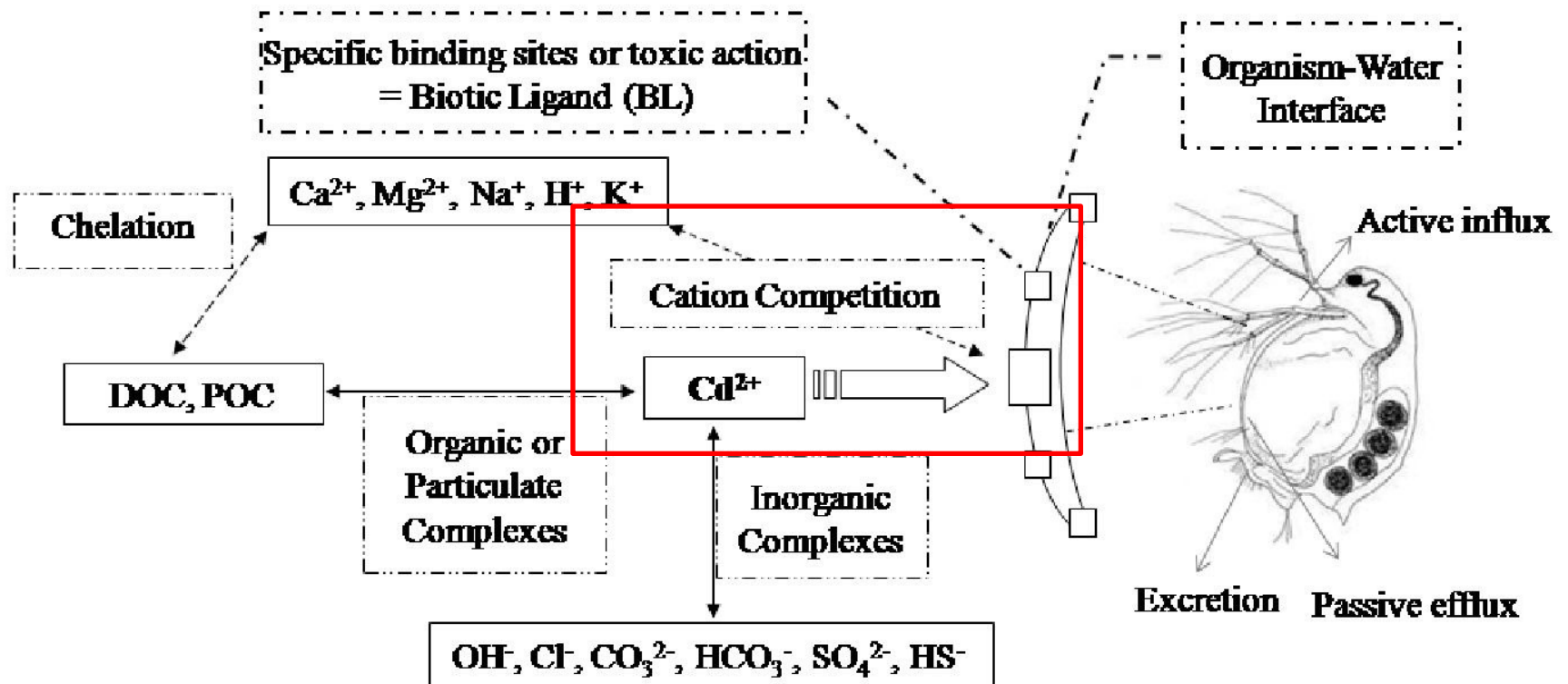
dvě rozdílné půdy (vysoký a nízký obsah organického uhlíku)  
biodostupnost (a tedy i bioakumulace) je vyšší v případě “low”



# Biodostupnost - příklady

Toxické kovy ve vodách vs. tvrdost vody

-> **vyšší tvrdost vody (více Ca / Mg) – snížení biodostupnosti / snížení toxicity kovů**  
(kompetice s toxickými kovy o vazná místa v biotě)



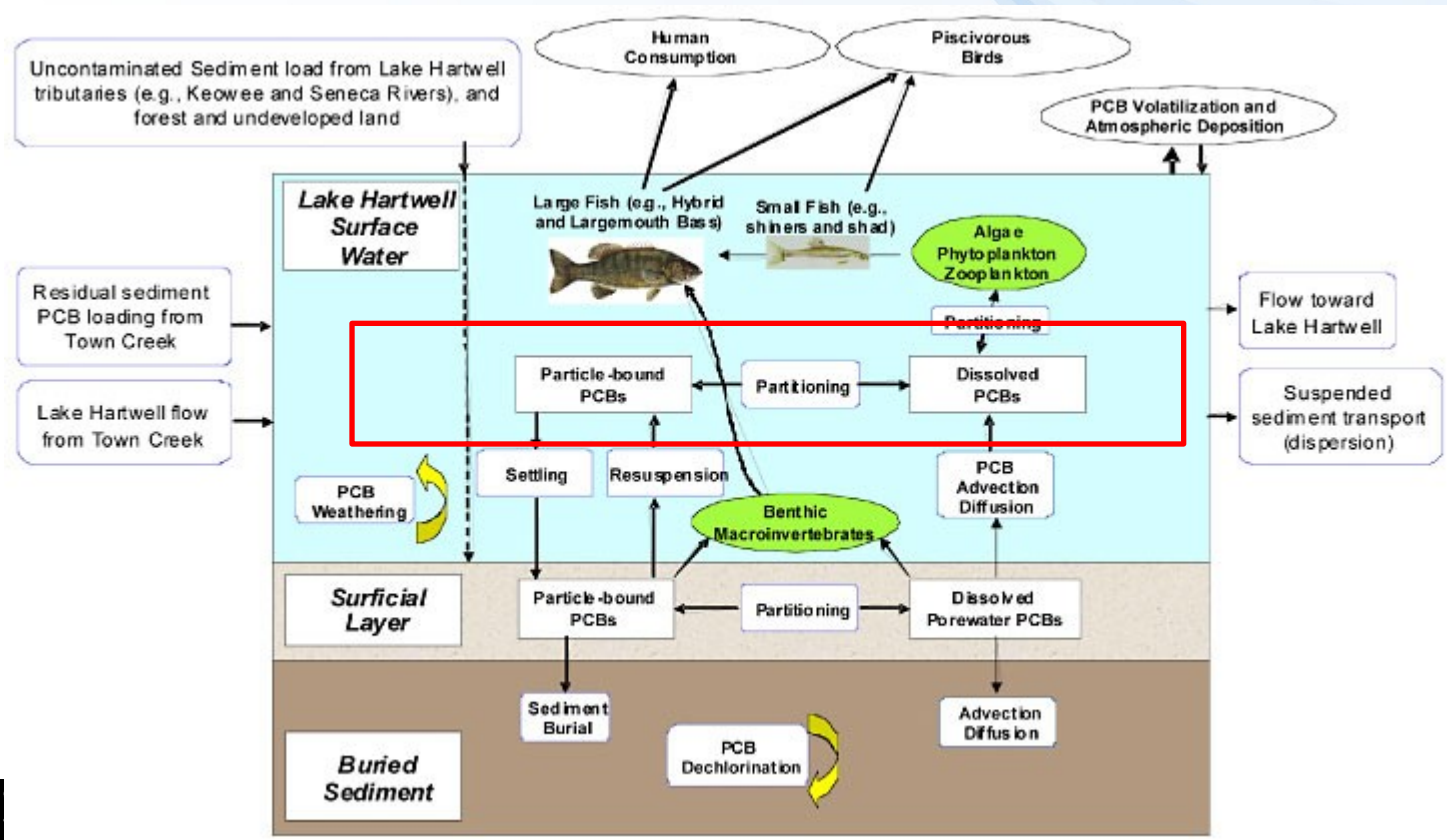
# Biodostupnost - příklady

## Hydrofobicita – organické látky vs. organický uhlík (humínové látky)

-> hydrofobní látky - tendence akumulace v tucích / v biotě

(ale současně i v mrtvé organické hmotě - OC)

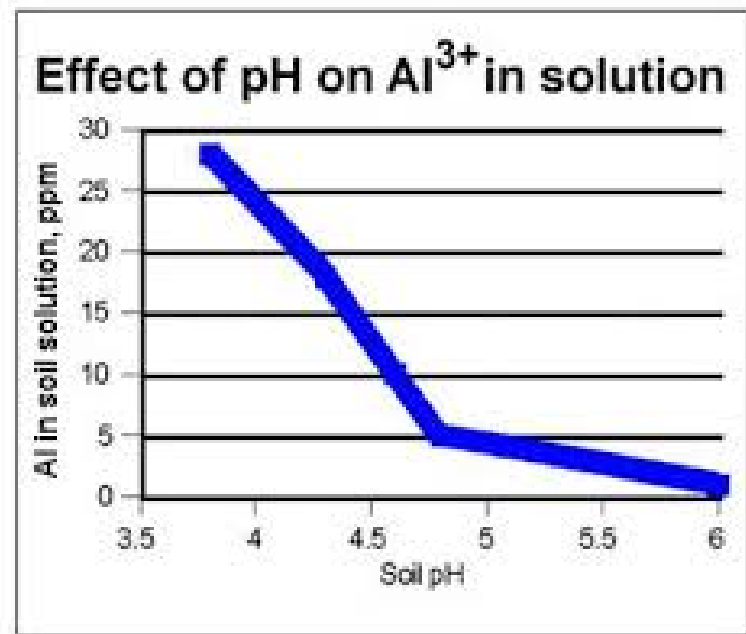
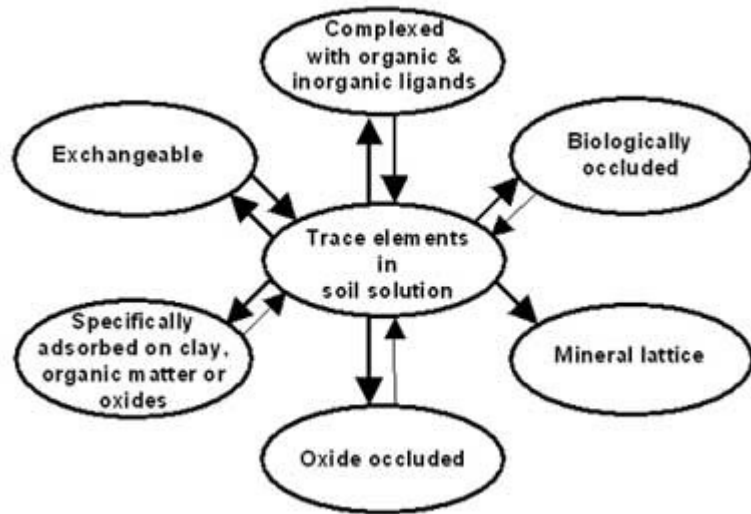
-> **vysoký obsah OC v prostředí (ve vodě): snížení biodostupnosti látek**



# Biodostupnost - příklady

## Toxické kovy ve vodách vs. pH / složení vod

- > vyšší pH: kovy přítomny v nerozpustných hydroxidech (snížení biodostupnosti)
- > **nižší (kyselé) pH – vyšší rozpustnost, mobilita a vyšší toxicita kovů**



Kde najít informace o environmentálních vlastnostech ?  
(Kow, t1/2 atd)



Centrum pro výzkum  
toxických látek  
v prostředí



- **CAS – Chemical Abstract Services**
  - Provozuje Americká Chemická Společnost (ACS)
  - CAS Number - Unikátní identifikátor
- **eChemPortal.org**

- **Domácí úkol**
- Pro jednu z chemických „látek“, které jste našli v koupelně vyhledejte tyto údaje
  - CAS Number
  - Biodegradabilita
  - logKow (akumulace?)

## SHRNUTÍ – otázky 1/3

Popište co jsou toxikanty, ekotoxikanty, toxiny a uveďte příklady  
Které jsou hlavní zdroje toxických látek do prostředí? Uveďte přehled.

Z které lidské aktivity (zejména) vstupují do prostředí polychlorované bifenyly, polychlorované dioxiny, polycyklické aromatické uhlovodíky ?

Co je hlavním zdrojem do prostředí u látek komunální chemie (mýdla, parfémy), léčiv?

Jaké látky se uvolňují do prostředí z plošných zdrojů znečištění? Uveďte příklady - zdroj:látky

Jaké látky vstupují do prostředí z bodových zdrojů znečištění? Uveďte příklady - zdroj:látky

Co jsou to pesticidy? insekticidy? herbicidy? fungicidy? rodenticidy? karcinogeny? látky toxické pro reprodukci? endokrinní disruptory? organofosfáty? pyrethroidy? toxické kovy?

Pro každou z uvedených skupin uveďte příklad a popište hlavní rysy jeho chemické struktury (aromatické/alifatické?, neutrální/ionizované? halogenované?, hydrofilní nebo hydrofobní?, persistentní nebo degradovatelný?)

## SHRNUTÍ – otázky 2/3

Které hlavní vlastnosti látky jsou klíčové pro to, abychom látku označili za látku nebezpečnou (rizikovou) pro prostředí?

Co se rozumí pod pojmem osud látek v prostředí?

Popište hlavní procesy, které látka v prostředí může prodělavat a uveďte hlavní parametry (vlastnosti) látek, které jsou pro tyto procesy klíčové.

Které vlastnosti chemické látky jsou klíčové pro vstup látky do organismu?

Co je to biokoncentrace? Na jaké vlastnosti látky závisí?

Co je to Kow? Jak ho lze experimentálně odvodit?

Která látka má větší Kow - hexan NEBO hexanol?

Která látka má větší Henryho konstantu - dichlormetan nebo dichlorbenzen?

Co je to bioobohacování? Která látka je např. bioobohacována a jakých hodnot cca dosahuje její BMF?

Co je to biodostupnost? Uveďte příklady rozdílných situací, kdy bude jedna příkladová látka hodně biodostupná a kdy bude málo biodostupná?

V řece byly změřeny koncentrace DDT takto: (1) DDT vázané na suspendované částice 1 miligram/L vody, (2) DDT rozpuštěné ve vodě 1 mikrogram/L vody. Jaká frakce (%) DDT je zhruba přímo biodostupná pro přestup přes žábry ryb?

## SHRNUTÍ – otázky 3/3

Který prvek hraje nejvýznamnější roli v transformacích chemických látek v prostředí země?

Které hlavní transformační procesy prodělávají látky v různých matricích v prostředí (vzduch, půda, voda, sedimenty)

Co je to poločas života látky? Uveďte příklad látky s krátkým a dlouhým poločasem života? Jak dlouhé jsou u takových látek jejich poločasy života?

Jak se v praxi stanovuje biodegradovatelnost chemické látky?

Jak se bude lišit poločas života benz[a]pyrenu (BaP) v těchto rozdílných situacích? BaP je vázán na částice aerosolu ve vzduchu, BaP vázán v sedimentu na dně vodní nádrže.

V půdě je triazin v koncentraci 120 mg/kg a jeho DT50 je 180 dní. Za jak dlouho lze očekávat snížení koncentrace pod 10 mg/kg?