Organické rizikové látky: toxicita, degradácia a osud v pôdnom prostredí

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

- napriek tomu, že niektoré rizikové organické látky vznikajú aj bez vplyvu človeka (napr. pri požiaroch, resp. spaľovaní org. hmoty, pri vulkanickej činnosti), väčšina z organických kontaminantov, ktoré dnes v prostredí nachádzame má **antropický** pôvod → z **fosílnych zdrojov** (z priemyselného spracovania ropy)
- pred tým ako človek začal spracovávať fosílne suroviny bol environmentálny význam a rozsah organického znečistenia vody, pôdy, sedimentov zanedbateľný
- pri **sanácii** / **odbúravaní** organického znečistenia hrajú dôležitú úlohu **mikroorganizmy** → vďaka enzýmom sú schopné štiepiť toxické org. látky
- pestrosť organických látok je obrovská (> 1 000 000 org. látok)
- bolo syntetizované množstvo zlúčenín, ktoré sú pre organizmy nové – cudzie, nikdy sa v rámci evolúcie pred tým s nimi nestretli; **xenobiotikum** – cudzorodá potenciálne riziková organická látka
- v porovnaní s anorganickým znečistením má org. kontaminácia viac **rozptýlený charakter**

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

Niektoré funkčné skupiny sú **reaktívne** vo vzťahu k **biomolekulám** (proteíny, DNA):

elektrofilné skupiny (reagujú s nukleofilmi v bunkách):

- Epoxidy, aziridíny
- α,β-nenasýtené karbonyly (Michaelove akceptory)
- acylchloridy (deriváty karboxylových kyselín obsahujúce skup. COCl),
- anhydridy → môžu kovalentne modifikovať proteíny/DNA → toxicita, mutagenita

Aromatické nitroskupiny (–NO_2): často sú spájané s mutagenitou alebo metabolickou aktiváciou reaktívnych látok.

Amíny (najmä aromatické amíny): mnohé amíny sa používajú vo farmácii, viacero drog zaraďujeme medzi amíny; niektoré amíny sa aktivujú metabolicky → karcinogény.

Fenoly: môžu narušiť membrány a denaturovať proteíny

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

Afinita k **tukom – lipofilné** (rozpustné v tukoch – lipidoch)

Lipofilné (nepolárne) zlúčeniny:

ľahko prechádzajú bunkovými membránami

akumulujú sa v tukových tkanivách

viaceré nepolárne rozpúšťadlá sú toxické (napr. xylén)

ukazovateľ lipofilnosti – rozdeľovací koeficient (logaritmická škála):

mierna hodnota log P → vyššia biologická dostupnosť → často vyššia toxicita

vysoký hodnota log P → môže sa akumulovať, ale niekedy je menej biologicky dostupný

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

Stabilita vs. metabolická aktivácia

Dva odlišné aspekty / mechanizmy:

a) vysoko **stabilné** zlúčeniny

- Odolávajú metabolizmu → bioakumulujú sa
- napr. halogénované aromatické zlúčeniny (napr. PCB)
- chronická toxicita

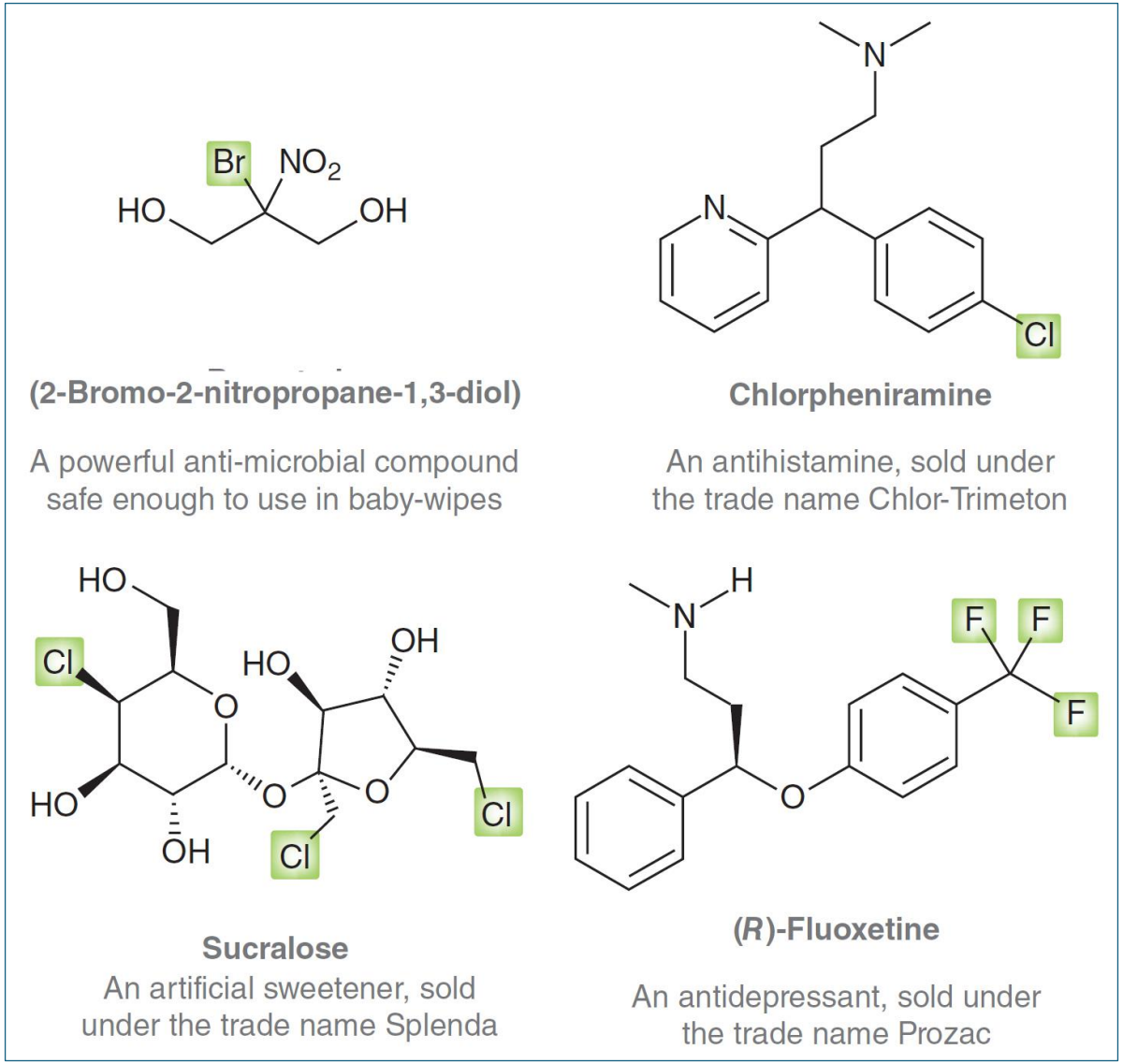
b) **metabolicky aktivované** zlúčeniny

- nie sú toxické, ale pri metabolizme z nich vznikajú toxické produkty
- napr.: benzén → metabolizovaný na reaktívne medziprodukty; niektoré polycyklické aromatické uhľovodíky → epoxidy

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

Prítomnosť určitých prvkov

- **Halogény** (Cl, Br, F): vyššia lipofilnosť a perzistencia – často vyššia toxicita, ale nie vždy (viaceré liečivá obsahujú halogény)
- **Ťažké kovy** v organokovových zlúčeninách: "varovný signál" (napr. metylortuť); neplatí to vždy, napr. činnosť niektorých enzýmov je podmienená prítomnosťou kovového kofaktora (napr. Cu, Ni, Mo,...)
- Síra a fosfor: v niektorých prípadoch → veľmi toxické (napr. organofosfáty inhibujú acetylcholínesterázu)
- nemožno to však brať ako pravidlo, napr. viacero org. látok obsahujúcich Cl sa používa, či už vo farmácii, medicíne alebo potravinárstve →



Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

Stopové a potenciálne rizikové prvky plnia pozitívne úlohy v biochemických procesoch, napr. ako kofaktory enzýmov →

Prvok	**Funkcia v rámci bunky alebo molekuly ktorej v ktorej je viazaný**
Bór (B)	súčasťou kofaktorov so signalizačnou funkciou, súčasť antibiotík
Chróm (Cr)	Cr^{3+} hrá pozitívnu úlohu v metabolizme cicavcov tým, že zosilňuje účinok inzulínu
Kobalt (Co)	vitamín B12 je štrukturálne zložitá molekula s centrálnym kobaltovým iónom
Meď (Cu)	pôsobí ako dôležitý redoxne aktívny kofaktor v základných biologických energetických a antioxidačných dráhach
Železo (Fe)	súčasťou cytochrómov, kataláz, peroxidáz, oxygenáz, nitrogenáz a ďalších bielkovín
Mangán (Mn)	kofaktor v mnohých enzýmoch
Molybdén (Mo)	niektoré enzýmy obsahujúce flavín; niektoré nitrogenázy, nitrátreduktázy, sulfitoxidázy a reduktázy
Nikel (Ni)	väčšina hydrogenáz, koenzým metanogénnych organizmov; dehydrogenáza CO (oxid uhoľnatý); ureáza
Selén (Se)	dehydrogenáza mravčanu; niektoré hydrogenázy; selenocysteín (aminokyselina)
Wolfrám (W)	niektoré dehydrogenázy mravčanu; oxotransferýzy hypertermofilov
Vanád (V)	nitrogenáza obsajúca V, brómoperoxidáza
Zinok (Zn)	karboanhydráza; alkohol dehydrogenáza; RNA a DNA polymerázy; veľa DNA-viažucich proteínov

Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita

Schopnosť “napodobňovať” molekuly s biologickou funkciou

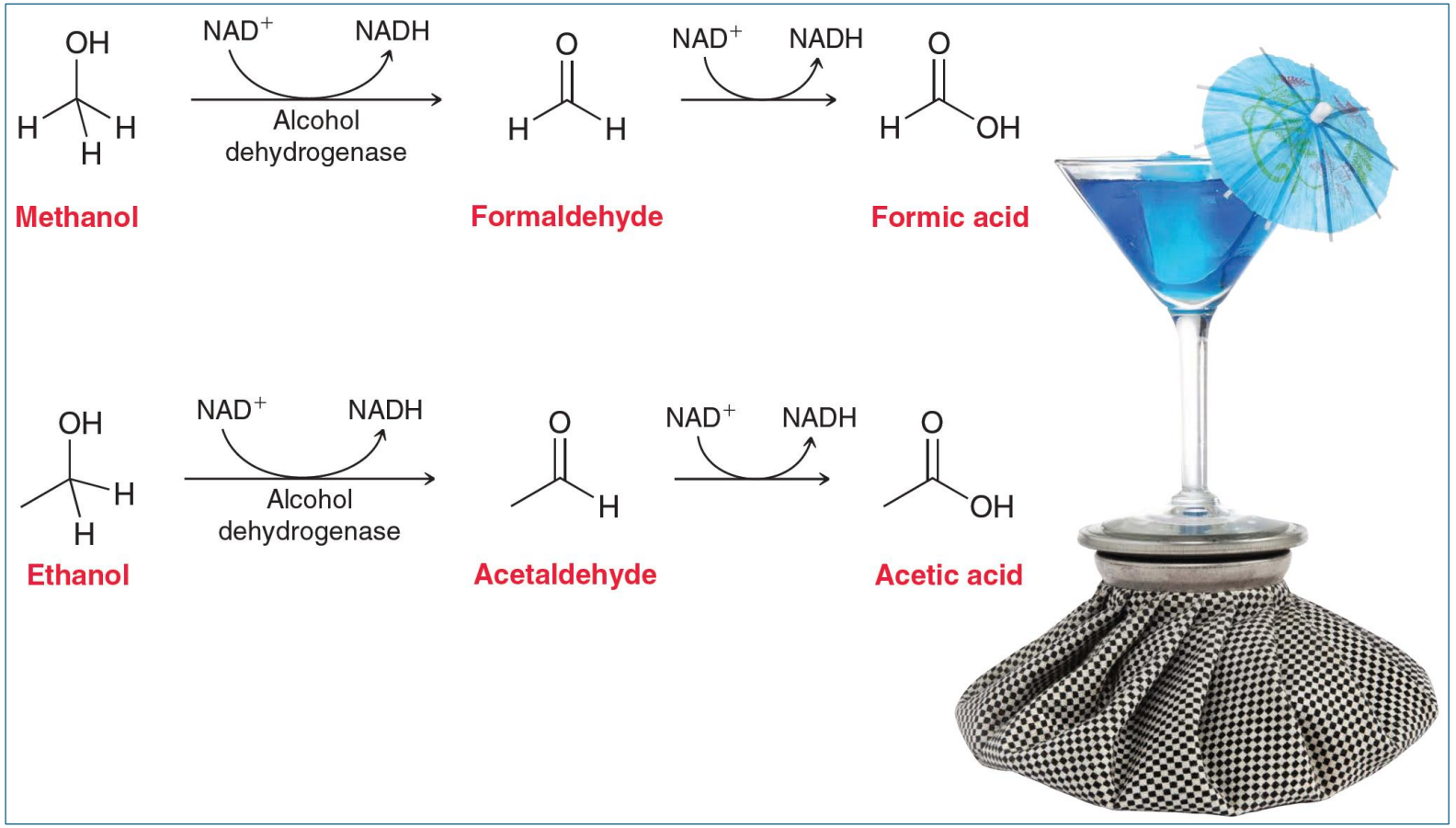
- Zlúčeniny pripomínajúce prírodné substráty môžu interferovať s enzýmami alebo receptormi
- Príklad:

Etylénglykol → metabolizovaný na kyselinu šťaveľovú

Metanol → metabolizovaný na kyselinu mravčiu → toxicita

samotný metanol nie je veľmi toxický, problém je jeho metabolit, kyselina mravčia → toxické pôsobenie na zrakový nerv, pokles pH krvi, inhibuje enzým cytochrómoxidázu - zabraňuje tkanivám využívať kyslík

metabolicky aktivované zlúčeniny



Chemické vlastnosti org. látok a ich toxicita (snahy o kvantifikáciu / predikciu toxického pôsobenia)

QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship): model ktorý spája molekulárnu štruktúru s biologickým účinkom ako je toxicita, inhibícia enzýmov, mutagenita.

Princíp jednoduchého QSAR modelu možno vyjadriť:

Toxicita = a(“lipofilnosť") + b(“distribúcia elektrónového náboja")+c(“tvar molekuly")+d

vzťah používa číselné deskriptory – kvantitatívne vyjadrenie štruktúry.

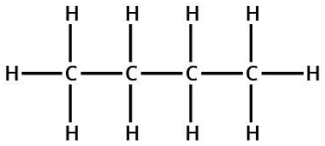
1. Deskriptor lipofility (logP): kvantifikuje priepustnosť membrány; koreluje s bioakumuláciou; často vykazuje parabolický vzťah s toxicitou (príliš nízka alebo príliš vysoká je menej účinná)
2. Elektronické deskriptory: vyjadrujú distribúciu elektrónov v molekule. Napr. parciálne atómové náboje, dipólový moment, orbitálne energie, indexy elektrofility; pre Michaelove akceptory je to kľúčové, pretože toxicita často závisí od toho, ako silno pôsobia ako elektrofily v Michaelovej adícii.
3. Deskriptory charakterizujúce veľkosť a tvar molekuly: prečo je to dôležité? objemné skupiny môžu blokovať prístup k reaktívnym centrám; ovplyvňujú väzbu na enzýmy alebo DNA

Štruktúra organických látok – izoméria

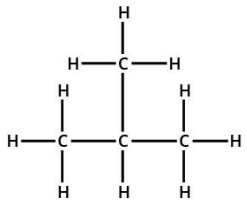
Izomér: je molekula s rovnakým molekulovým vzorcom, ale s iným štruktúrnym / priestorovým usporiadaním atómov → čo môže viesť k výrazným rozdielom v chemických alebo fyzikálnych vlastnostiach daných látok

STRUCTURAL ISOMERISM

CHAIN



BUTANE

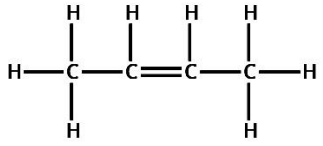


2-METHYL PROPANE

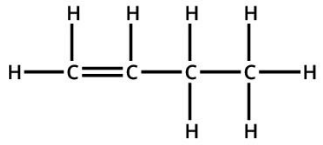
DIFFERENT ARRANGEMENT OF A MOLECULE'S CARBON SKELETON

The positions of the carbon atoms in the molecule can be rearranged to give 'branched' carbon chains coming off the main chain. The name of the molecule changes to reflect this, but the molecular formula is still the same.

POSITION



BUT-2-ENE

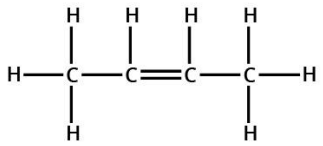


BUT-1-ENE

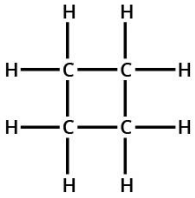
THE DIFFERING POSITION OF THE SAME FUNCTIONAL GROUP IN THE MOLECULE

The molecular formula remains the same; the type of functional group also remains the same, but its position in the molecule changes. The name of the molecule changes to reflect the new position of the functional group.

FUNCTIONAL



BUT-2-ENE



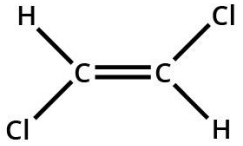
CYCLOBUTANE

DIFFERING POSITIONS OF ATOMS GIVE A DIFFERENT FUNCTIONAL GROUP

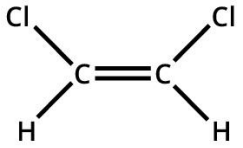
Also referred to as functional group isomerism, these isomers have the same molecular formula but the atoms are rearranged to give a different functional group. The name of the molecule changes to reflect the new functional group.

STEREOISOMERISM

GEOMETRIC



(E)-1,2-DICHLOROETHENE
E = opposite side

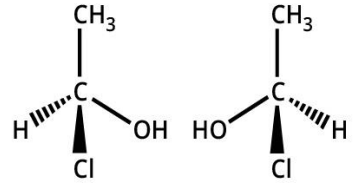


(Z)-1,2-DICHLOROETHENE
Z = same side

DIFFERENT SUBSTITUENTS AROUND A BOND WITH RESTRICTED ROTATION

Commonly exhibited by alkenes, the presence of two different substituents on both carbon atoms at either end of the double bond can give rise to two different, non-superimposable isomers due to the restricted rotation of the bond.

OPTICAL



L: (S)-1-CHLOROETHANOL

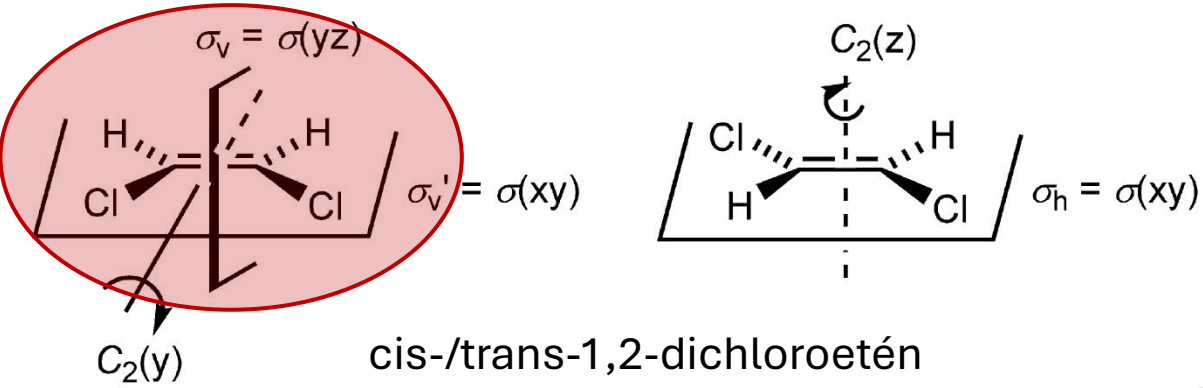
R: (R)-1-CHLOROETHANOL



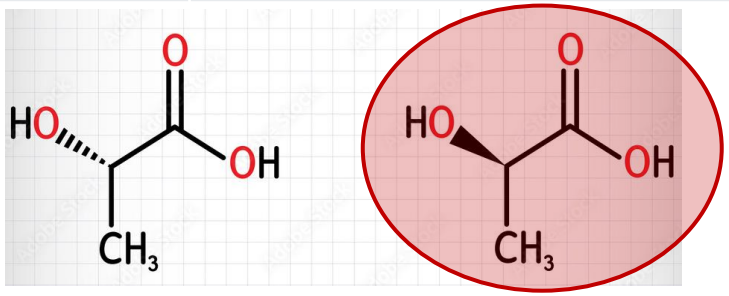
NON-SUPERIMPOSABLE MIRROR IMAGES OF THE SAME MOLECULE

Optical isomers differ by the placement of different substituents, around one or more atoms in a molecule. Different arrangements of these substituents can be impossible to superimpose - these are optical isomers.

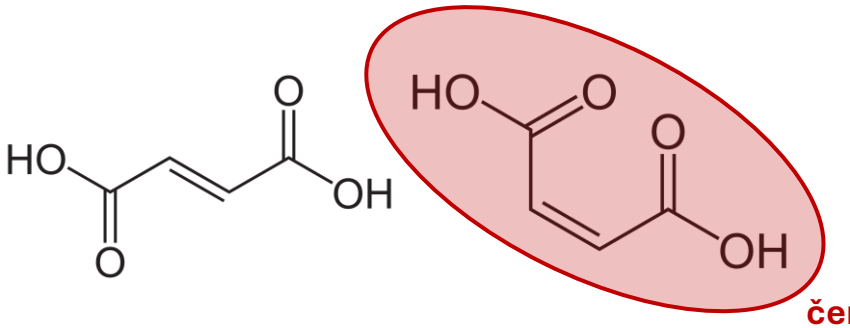
Izomér	vzorec	Typ of izomérie	Vplyv na vlastnosti
cis-/trans-1,2-dichloroetén	$C_2H_2Cl_2$	cis/trans (geometrické)	rozdielna polarita a biodegradácia
o-, m-, p-xylén	C_8H_{10}	pozičné (štruktúrne - konštitučné)	rozdiel v (bio)degradácii a toxicite
kys. maleínová vs. fumarová	$C_4H_4O_4$	cis/trans (geometrické)	rozdielna kyslosť a metabolizmus
pentán vs. izopentán	C_5H_{12}	reťazové (štruktúrne - konštitučné)	rozdiely vo volatilite / spaľovaní
L- vs D-kyselina mliečna	$C_3H_6O_3$	optické (stereoizoméry, podskupina enantiomérov)	rozdielny metabolizmus
enantioméry talidomitu	$C_{13}H_{10}N_2O_4$	optické (stereoizoméry, podskupina enantiomérov)	terapeutický vs. teratogénny efekt
α- vs β-hexachlórcyklohexán	$C_6H_6Cl_6$	diastereoizoméry (priestorové izoméry)	rozdiel v (bio)degradácii a toxicite
pyrén vs fluorantén	$C_{16}H_{10}$	štruktúrne - konštitučné	rôzna miera karcinogénneho účinku
PCB-77 vs PCB-81	$C_{12}H_6Cl_4$	pozičné (štruktúrne - konštitučné)	rozdielna miera väzby na AhR
o,p'-DDT vs p,p'-DDT	$C_{14}H_9Cl_5$	pozičné (štruktúrne - konštitučné)	rozdielny vplyv na endokrinný systém



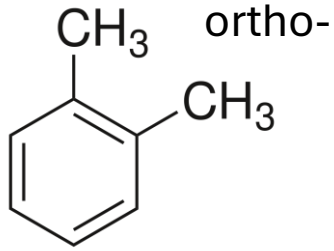
cis-/trans-1,2-dichloroetén



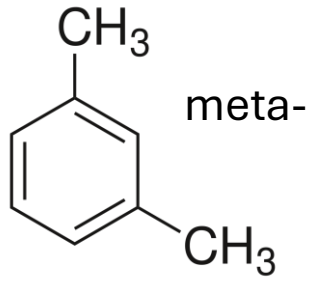
L- vs D-kyselina mliečna



kys. fumarová vs. maleínová

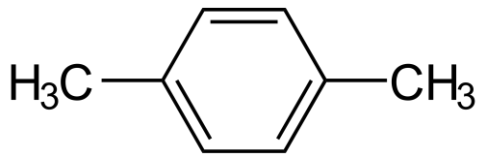


ortho-

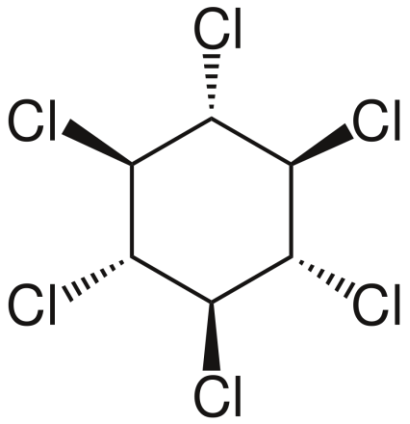


meta-

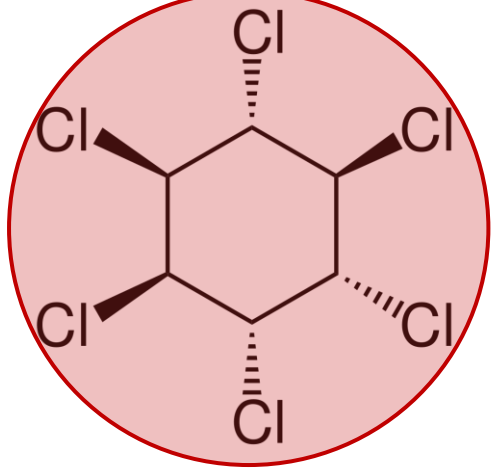
para-xylén



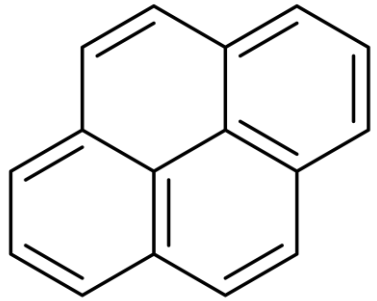
červenou sú označené izoméry, s ktorými sa spája väčšie environmentálne riziko, nemusí to však znamenať, že druhý izomér je bez rizika; v prípade ortho-, meta- a paraxylénu platí, že všetky tri formy sú toxické, avšak údaje o ich toxicite naznačujú, že existujú rozdiely v mechanizme ich toxického pôsobenia, súvisiace so štruktúrou



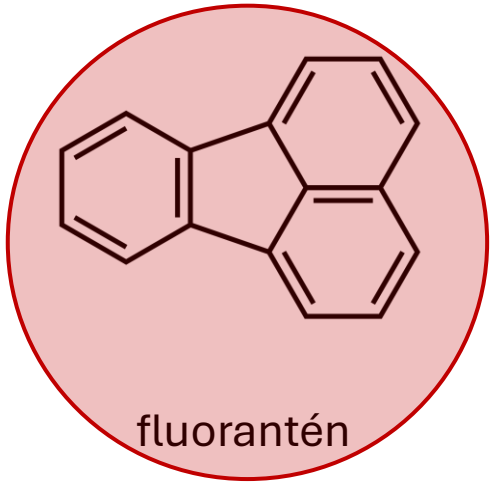
β-hexachlorcyklohexán

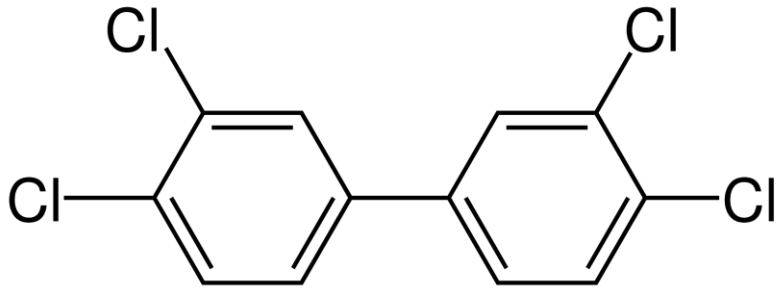


α-hexachlorcyklohexán

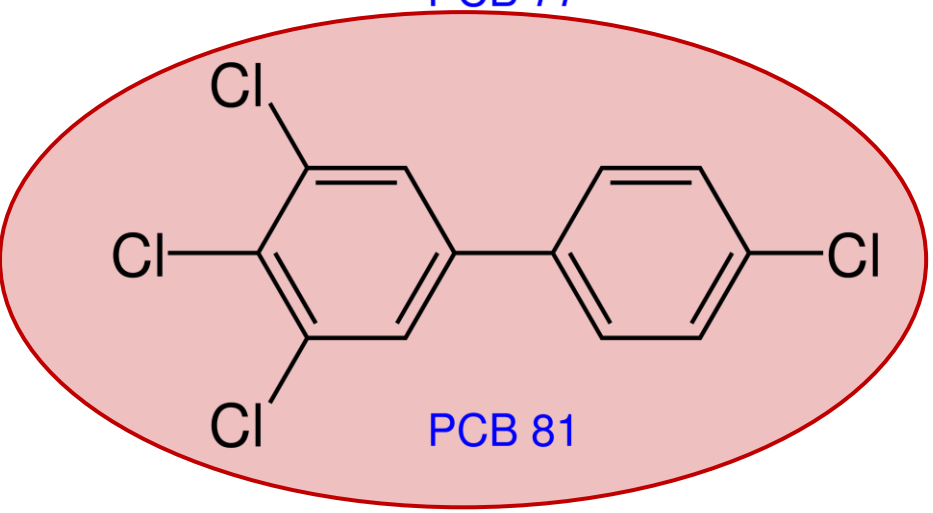


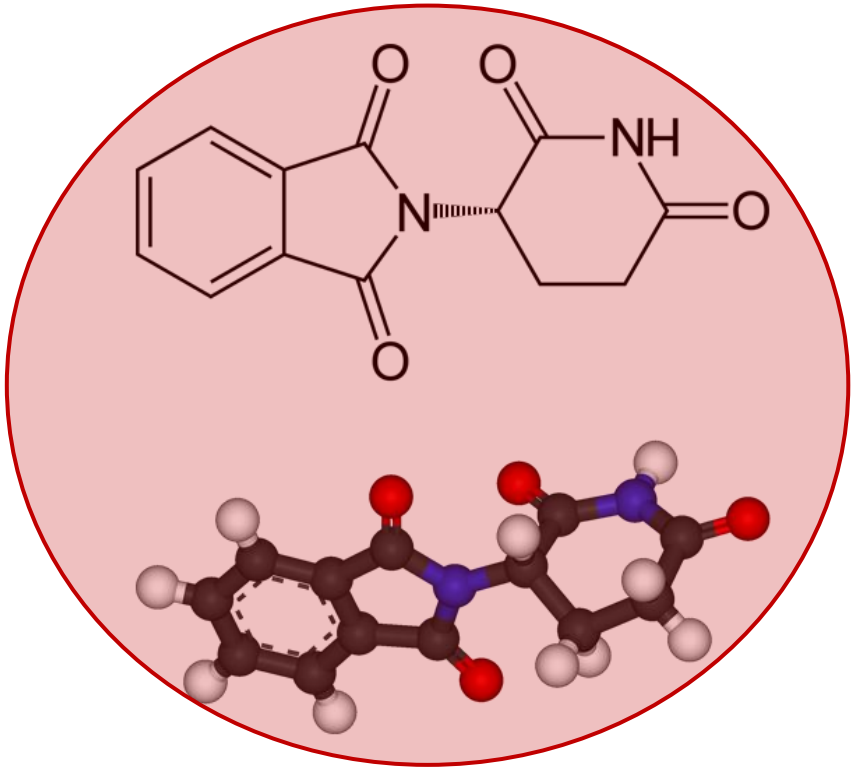
pyrén



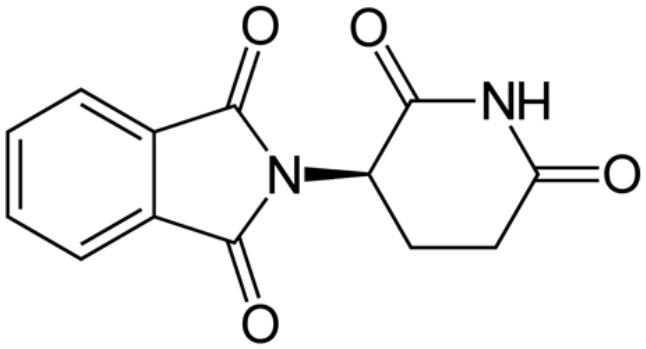


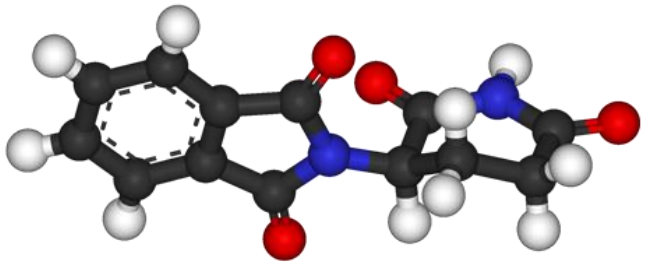
PCB 77





(S)-talidomid → teratogén





(R)-talidomid → sedatívum

Dôležité fyzikálno-chemické parametre (rizikových) organických látok :

Hustota (ρ)

Viskozita: miera vnútorného trenia kvapaliny; vyjadruje odpor kvapaliny proti pôsobeniu šmykových (tangenciálnych) síl; dôležitá vlastnosť pre pohyb kvapalín v pórovitom prostredí; dynamická viskozita: $\eta = \tau / D$ ($N\ s\ m^{-2}$); τ - tangenciálne napätie; D - gradient rýchlosti v smere kolmom na smer prúdenia; kinematická viskozita: $v = \eta / \rho$

Povrchové napätie (γ alebo σ): sila pôsobiaca v smere fázového rozhrania, t.j. kolmo na dĺžkovú jednotku povrchu kvapaliny; sila ktorá bráni zväčšovať povrch fázového rozhrania ($mN\ m^{-1}$); príčinou povrchového napätia fázového rozhrania je rozdiel v polarite väzieb molekúl, čo má často za následok rozdiel v hustote dvoch uvažovaných fáz; napr. v sústave $H_2O(aq)$/vzduch(g) sú väčšie príťažlivé sily medzi molekulami vody navzájom v porovnaní s príťažlivými silami pôsobiacimi medzi vodou a vzduchom

Rozpustnosť: maximálne množstvo látky ktoré sa rozpustí v rozpúšťadle pri určitej teplote za vzniku nasýteného roztoku v ktorom budú rozpustená látka a rozpúšťadlo vo vzájomnej rovnováhe

Henryho zákon: $c = kP$; c - koncentrácia plynu v roztoku; P - tlak plynu nad roztokom; **Henryho konštanta** (k) vyjadruje tendenciu látky prechádzať do plynného skupenstva

Forma výskytu (rizikových) organických látok v prostredí:

1. **plynná** fáza - v nenasýtenej zóne pôd - typické pre VOC (prchavé)
2. **tuhá** fáza - adsorbovaná frakcia
3. kvapalná (**vodná**) fáza - rozpustené v pôdnej vode - v póroch (v závislosti od rozpustnosti danej látky), v nenasýtenej aj nasýtenej zóne pôd
4. kvapalná (**bezvodá**) fáza: kvapalná frakcia v H_2O nerozpustná a s H_2O nemiešateľná, podľa toho akú má látka hustotu v porovnaní s vodou (ς H_2O = 998 kg m^{-3})

   a. Light Non-Aqueous Phase Liquid (**ς < 998** kg m^{-3})

   b. Dense Non-Aqueous Phase Liquid (**ς > 998** kg m^{-3})

prečo je to dôležité ? → návrh sanačných opatrení / odhad kde a v akej forme sa znečistenie nachádza

pohyblivá bude najmä rozpustená “vodná” frakcia a frakcia v plynnom skupenstve; predvídať (vyhodnotiť) mobilitu a transport LNAPL a DNAPL frakcií v podpovrchovom prostredí môže byť náročné

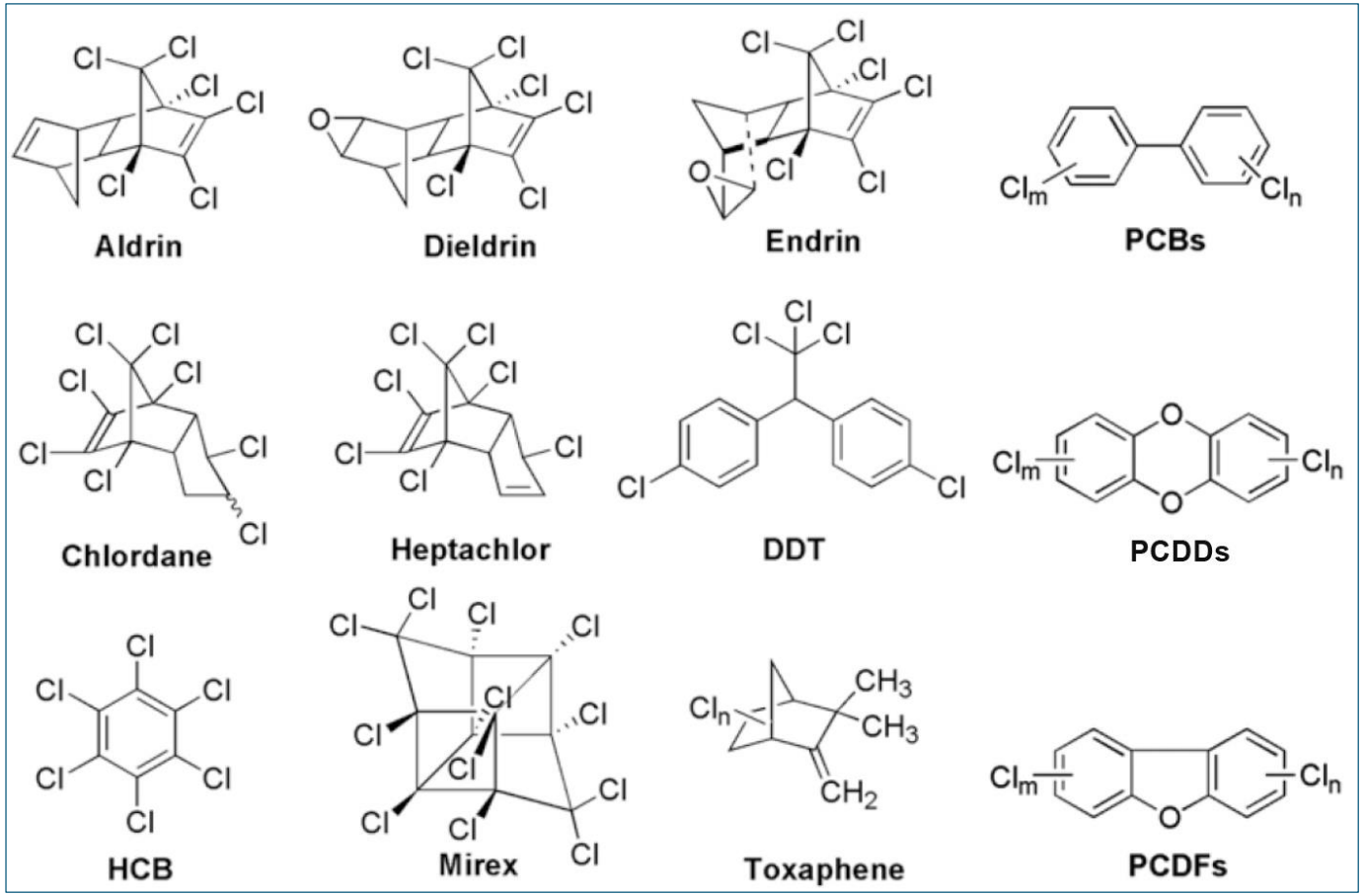
Perzistentné organické polutanty, POPs (“dirty dozen”)

- termín sa začal používať na prelome 20 a 21 stor.; vyjadruje, že okrem samotnej toxicity organickej látky je podstatné aj to, ako sa jej koncentrácia v zložkách prírody (ne)mení v čase
- problémové sú tie látky, ktoré sú jednak toxické a zároveň perzistentné
- 2001 Štokholmský dohovor → cieľ: na základe medzinárodne platného dohovoru obmedziť používane POPs; dohovor ratifikovalo množstvo krajín (nie všetky)
- v 2001 sa dohovor vzťahoval iba na 12 látok, neskôr sa zoznam rozšíril o ďalšie
- látkam boli priradené tri písmená. Látky s označením A (pesticídy) mali byť eliminované, zatiaľ čo výroba a používanie látok označených B (priemyselné chemikálie) a C (vedľajšie produkty) mali byť obmedzené

Sl. no	Chemical name	Annex
1	Aldrin	A
2	Chlordane	A
3	DDT	B
4	Dieldrin	A
5	Endrin	A
6	Heptachlor	A
7	Hexachlorobenzene (HCB)	A, C
8	Mirex	A
9	Toxaphene	A
10	Polychlorinated biphenyls (PCBs)	A, C
11	Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs)	C
12	Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)	C

Aldrin: chlórovaný cyklodién (insekticíd); rigidná "klietkovitá" bicyklická štruktúra; nenasýtený kruh; vysoko lipofilný a perzistentný; neurotoxický
Dieldrin: epoxidovaný derivát aldrinu; stabilnejší (ako aldrin), silná neurotoxicita, bioakumulácia, epoxidový kruh zvyšuje biologickú reaktivitu
Endrin: stereoizomér dieldrínu → rovnaký vzorec, iné 3D usporiadanie; oveľa vyššia akútna toxicita – silné účinky na CNS; stereochémia dramaticky mení toxicitu
PCB: dva aromatické kruhy; variabilná chlorácia; extrémne perzistentné; bioakumulatívne; štruktúra jednotlivých kongenérov hrá významnú úlohu: koplanárna PCB → vysoko toxická; skrútená PCB → menej toxická
Chlordan: chlórovaný cyklodién; "klietkovitá" štruktúra, perzistencia v pôde; termiticíd → proti termitom; neurotoxicita
Heptachlor: chlórovaný cyklodién; podobný chlordanu; chlórovaný bicyklický systém; perzistencia v pôde; premieňa sa na epoxidový metabolit; bioakumulatívny
DDT: dva fenylové kruhy; trichlórmetylové centrum; veľmi hydrofóbny; endokrinné poruchy; biomagnifikácia → známy dôsledok: tenká škrupina vajec vtákov; benzylová skupina CCl_3 prispieva k perzistencii
Polychlórované dibenzo-p-dioxíny (PCDD): dva aromatické kruhy, dva O mostíky` patria k najtoxickejším antropogénnym chemikáliám; väzba na Ah receptor; extrémna perzistencia; planárnosť štruktúry je kritická pre toxicitu

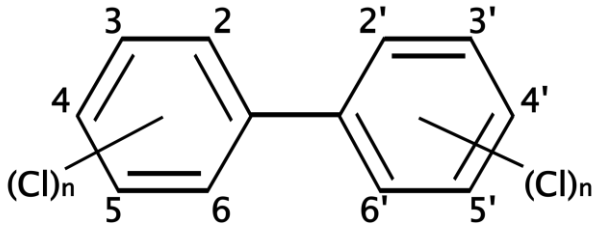
Hexachólbenzén: plne chlórovaný aromatický uhľovodík (benzén); extrémne stabilný (žiadne reaktívne vodíky); ťažko biologicky odbúrateľný; fungicíd/vedľajší produkt
Mirex: veľmi tuhá polycyklická štruktúra ("chlórovaná klietka"); veľa chlórov jeden z najodolnejších pesticídov použitie tiež aj ako spomaľovač horenia
Toxafén: zmes chlórovaných terpénov – odvodené od terpénového skeletu; variabilná chlorácia; veľmi komplexná zmes; ťažko analyzovateľná z hľadiska životného prostredia; perzistentcia + bioakumulácia
Polychlórované dibenzofurány (PCDF): štruktúrne podobné dioxínom; jeden kyslíkový mostík; toxicita podobná dioxínom; perzistencia; vzniká počas horenia organických látok obsahujúcich Cl



Vlastnosti perzistentných organických polutantov

- **slabo** až **minimálne rozpustné** vo vode (avšak aj nízka koncentrácia vo vode pôsobí toxicky)
- majú schopnosť **dlhodobo pretrvávať** v životnom prostredí (desiatky rokov) a akumulovať sa v rastlinných/živočíšnych tkanivách/pletivách
- dochádza k **transportu** týchto látok vzduchom alebo vodou na **veľké vzdialenosti**, kontaminácia rizikovými org. látkami má často charakter "**non-point source**" (často nie je možné určiť jednoznačne lokalizovateľný zdroj znečistenia)
- karcinogénne účinky, ochorenia kože, nervové a psychické poruchy, vplyv na imunitný systém, poruchy reprodukcie a vývoja
- keďže vo viacerých prípadoch ide o **lipofilné látky**, môžu sa napr. akumulovať v materskom mlieku a následne prenikať do tela dojčiat. U malých detí aj vo veľmi nízkych koncentráciách nepriaznivo ovplyvňujú vývoj mozgu
- viacero vlastností je spájaných so **stupňom chlorácie**; napr. miera ich toxicity, odolnosť voči biodegradácii, miera adsorpcie na pôdne častice sa vo všeobecnosti zvyšujú zo stupňom chlorácie
- vstup do ľudského organizmu → koža, pľúca, tráviaci trakt → voda a potrava (živočíšne produkty)

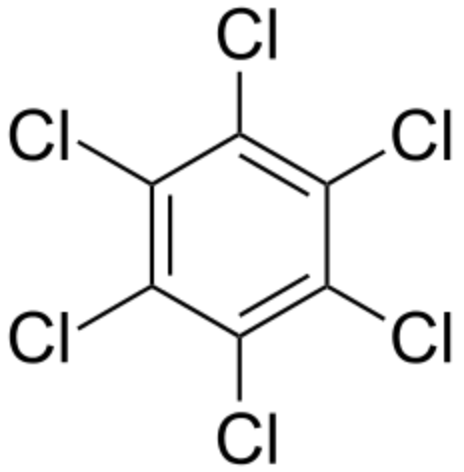
Polychlórované bifenyly (PCB):



- skupina látok ktoré sú po štruktúrnej stránke odvodené od bifenylu; plastifikátory a termostabilizátory, zmäkčovadlá, na zlepšenie priľnavosti materiálov
- ich (bio)chemická odolnosť a schopnosť akumulácie v tukových tkanivách sú dôvodom pomalej rýchlosti ich rozkladu v ekosystémoch → výskyt v ovzduší, vo vodách, pôde, aj biote
- na začiatku druhej polovice 20-ho stor. sa dostávali do ž.p. v pomerne veľkých množstvách; napr. pri ich výrobe, pri manipulácii s nimi, ako aj manipulácii s výrobkami do ktorých sa pridávali, pri spracovaní a likvidácii týchto výrobkov
- vyparovanie PCB, spaľovanie odpadov s obsahom PCB pri teplotách nižších ako 1000°C → tieto látky sa pri pôsobení zvýšenej teploty nerozkladajú, ale vyparujú, prípadne sa menia na vysokotoxické polychlórované dioxíny a dibenzofurány
- výskyt → náterové hmoty, elektronika (kondenzátory, transformátory), plasty, kaučuk, pridávali sa do hydraulických kvapalín, mazív a voskov, prenášačov tepla, atramentov, aj do niektorých pesticídov, použitie tiež pri výrobe strešných lepeniek
- relatívne nízka akútna toxicita, nebezpečný je dlhodobý vplyv → poškodenie pečene, obličiek, atrofia sleziny, kožné ochorenia, akné, poruchy zraku

Hexachlórbenzén:

- Pesticíd a zároveň aj látka vznikajúca ako vedľajší produkt v priemysle.
- Napr pri výrobe:
  pesticídov, moriacich činidiel, rozpúšťadiel
  pyrotechniky
  uhlíkových elektród
  spracovaní a úprave kovov (Al, Cu, Pb, Mg, Ni)
  v spaľovniach
  v chemickom priemysle vo všeobecnosti



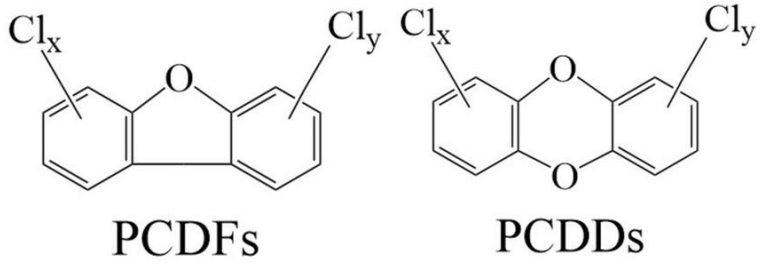
- živočíšny karcinogén - preukázané na laboratórnych zvieratách
- škodlivé účinky na žalúdok, črevá, pečeň a obličky, spôsobuje poruchy reprodukcie a vývoja, môže negatívne vplývať na činnosť nerv. systému

Nežiaduce (vedľajšie) produkty chemických reakcií:

- okrem hexachlórbenzénu k nebezpečným patria dioxíny a furány (polychlórované dibenzo-para-dioxíny PCDD a polychlórované dibenzofurány PCDF)
- vznikajú pri výrobe iných chemikálií napr. pesticídov, chlórfenolov, PVC, chlórovaných rozpúšťadiel, vznikajú pri nedokonalom spaľovaní syntetických organických látok obsahujúcich chló
- môžu vznikať pri spaľovaní odpadu, môžu byť súčasťou emisií zo spaľovacích motorov; vo variabilných (často menších) množstvách môžu vznikať aj pri spaľovaní uhlia a dreva (niektoré prostriedky na ochranu dreva obsahujú chlór; ak je drevo takouto látkou nalakované/impregnované → spaľovanie → produkcia PCDD a PCDF)
- toxické efekty chlórovaných dioxínov a furánov sa prejavujú pri základných biochemických procesoch; spôsobujú poruchy reprodukcie a nervového systému

Polychlórované dibenzo-p-dioxíny (PCDD) a polychlórované dibenzofurány (PCDF):

- patria medzi najtoxickejšie organické látky (toxicita jednotlivých kongenérov môže byť odlišná)
- karcinogénne a teratogénne vlastnosti
- dlhodobé pôsobenie - pozmenené imunitné funkcie organizmu, poruchy vo vývoji nervového systému, funkčné abnormality štítnej žľazy a pečene
- súčasťou niektorých chemických zbraní v minulosti



PCDFs PCDDs

Priemyselné zdroje:

- spaľovne odpadu (v závislosti od použitých filtrov)
- termické procesy v metalurgickom priemysle (praženie rudy a sekundárna výroba ocele)
- výroba celulózy, pri ktorej sa ako bieliace činidlo používa elementárny chlór
- výroba, spracovanie a zaobchádzanie s chlórovanými plastmi a inými chemikáliami

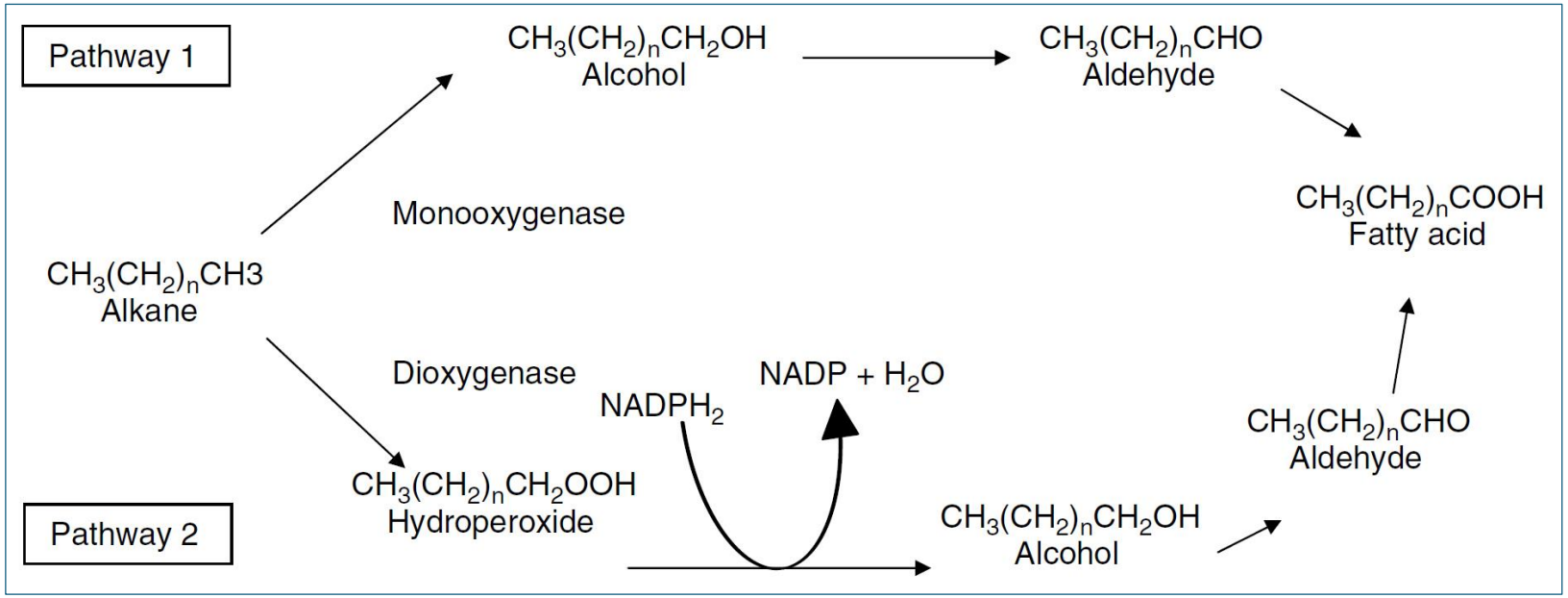
Stabilita perzistentných organických polutantov:

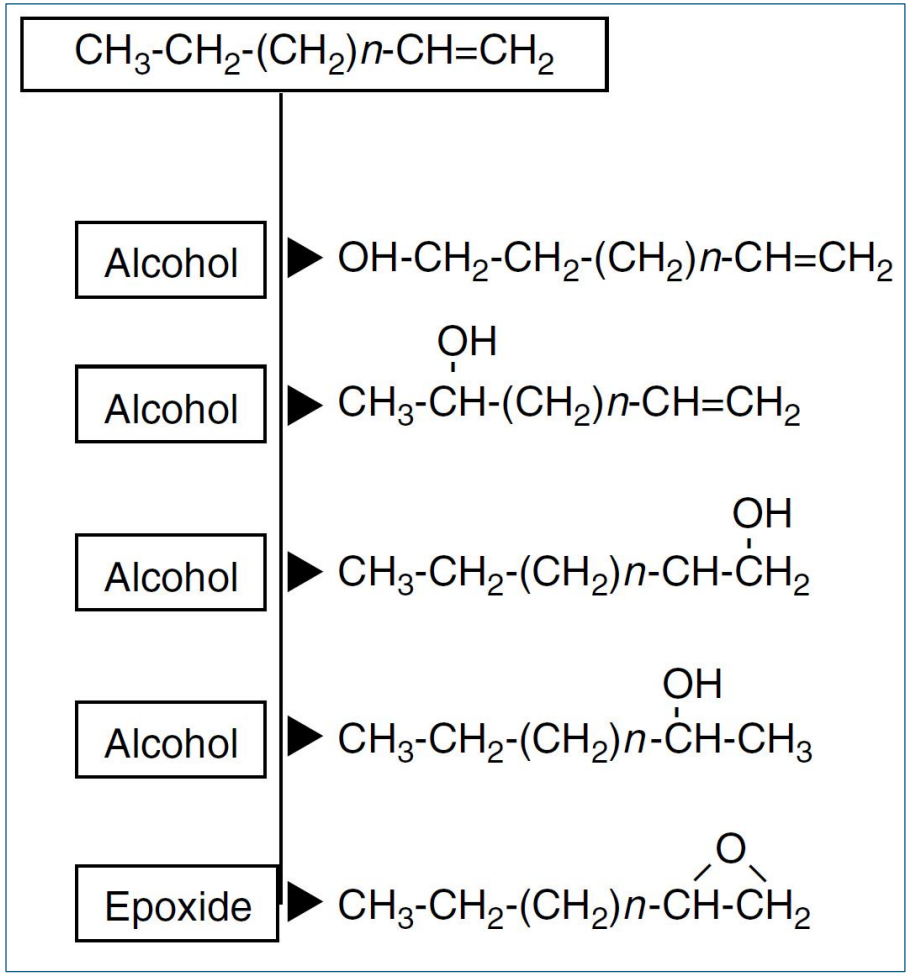
Degradácia POPs v prírodnom prostredí prebieha približne v súlade s reakčným mechanizmom prvého poriadku; (približné) hodnoty polčasov premeny pre 12 vybraných POPs sú nasledovné:

Látka	**Približná hodnota polčasu**
Aldrin	mesiace → roky
Dieldrin	cca 5 rokov (pôda)
Endrin	≤ 12 rokov
Chlordan	10 až 20 rokov
Heptachlor	mesiace → roky; metabolity epoxidu oveľa viac
DDT	2–30 rokov (niekedy viac)
hexachlórbenzén	niekoľko rokov → desaťročí
Mirex	≤ 10 rokov prípadne viac
Toxafen	1 až 14 rokov
polychlorované bifenyly	10 rokov → desaťročia
polychlórované dibenzo-p-dioxíny (PCDD)	desaťročia → storočia
polychlórované dibenzofurány	desaťročia → storočia

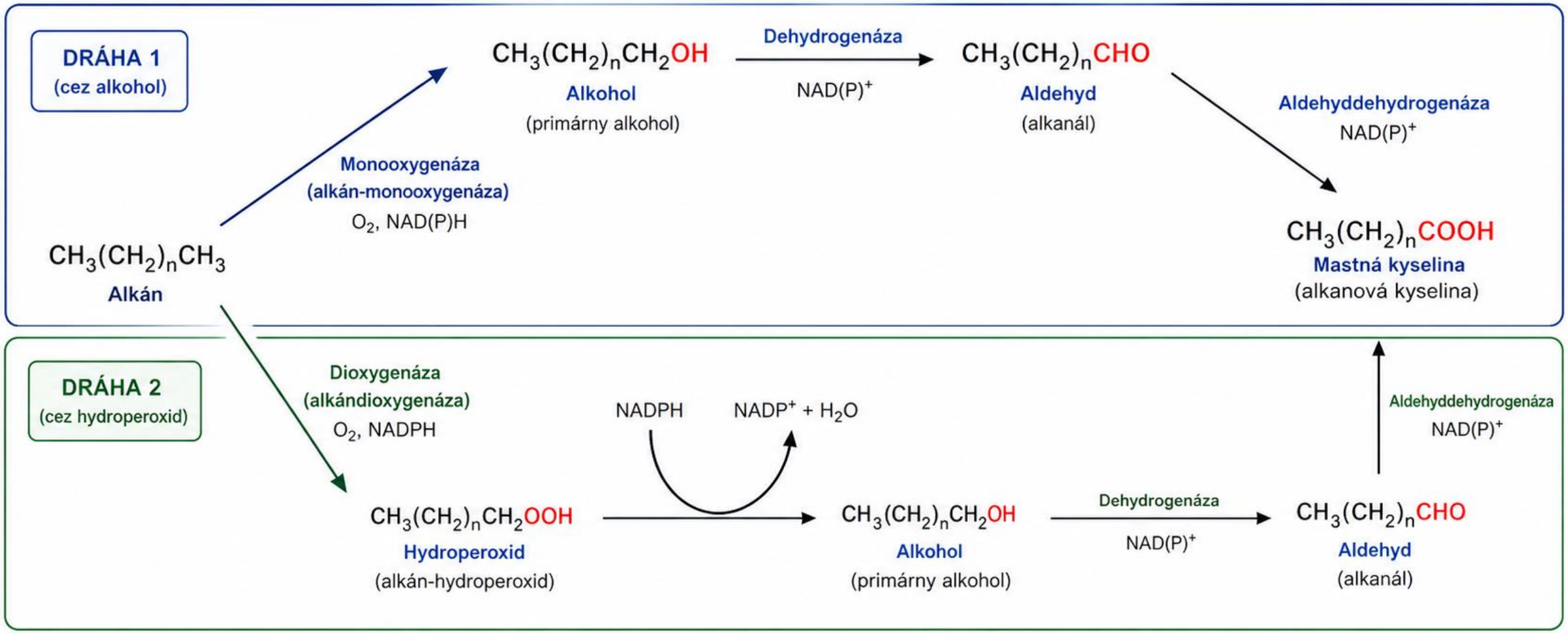
Osud rizikových látok v prostredí a ich biodegradácia

mikrobiálne (enzymatické) odbúranie alkánov a alkénov





BIODEGRADÁCIA ALKÁNOV – DVE HLAVNÉ DRÁHY



LEGENDA:

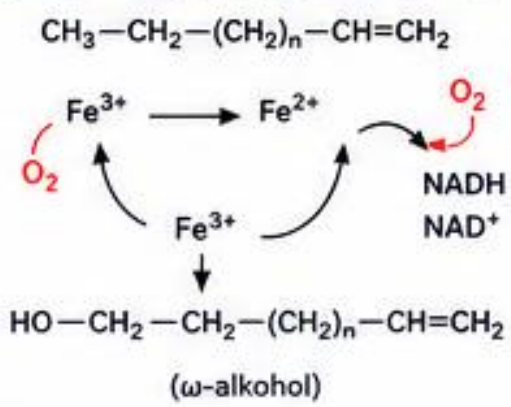
- O_2 = molekulárny kyslík
- NADPH = redukovaný nikotínamid adenín dinukleotid fosfát
- $NADP^+$ = oxidovaný nikotínamid adenín dinukleotid fosfát
- H_2O = voda

POZNÁMKY:

- Obe dráhy vedú k vytvoreniu mastných kyselín (alkanových kyselín).
- Mastné kyseliny následne vstupujú do β-oxidácie → acetyl-CoA → cyklus TCA.
- dráha **1** využíva počiatočnú hydroxyláciu (monooxygenáza), drážha **2** využíva počiatočnú dioxygenáciu na tvorbu hydroperoxidu.

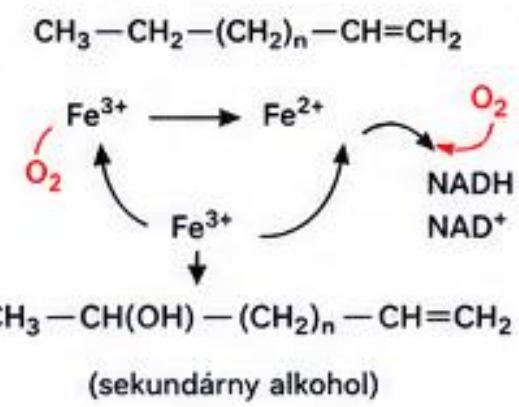
BIODEGRADÁCIA 1-ALKÉNOV ($CH_3–CH_2–(CH_2)_n–CH=CH_2$)

1. Terminálna hydroxylácia
(ω-hydroxylácia)
(alkén-monooxygenáza, cytochróm P450)



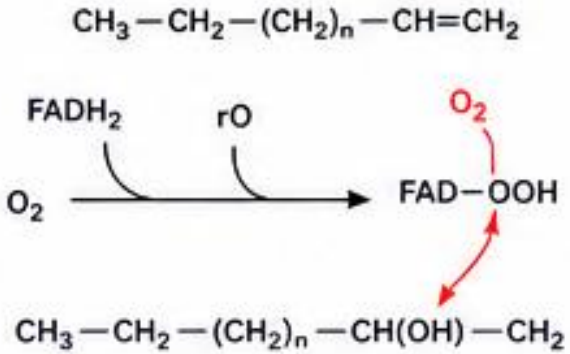
(ω-alkohol)

2. Vnútorná (sekundárna) hydroxylácia
(alkén-monooxygenáza, cytochróm P450)



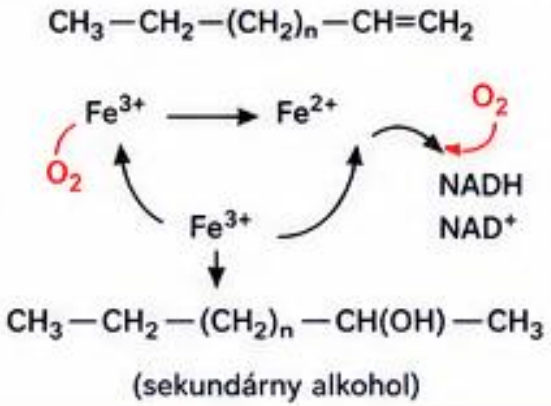
(sekundárny alkohol)

3. Allylická hydroxylácia
(FAD- alebo hem-dependetná monooxygenáza)



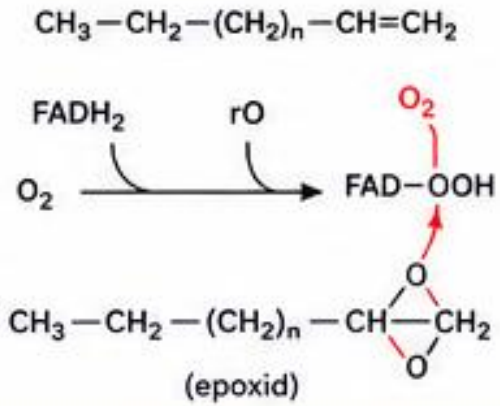
(allylický alkohol)

4. Hydroxylácia pri konci reťazca
(alkén-monooxygenáza, cytochróm P450)



(sekundárny alkohol)

5. Epoxidácia dvojnej väzby
(epoxidáza)



(epoxid)

Ďalší osud produktov:

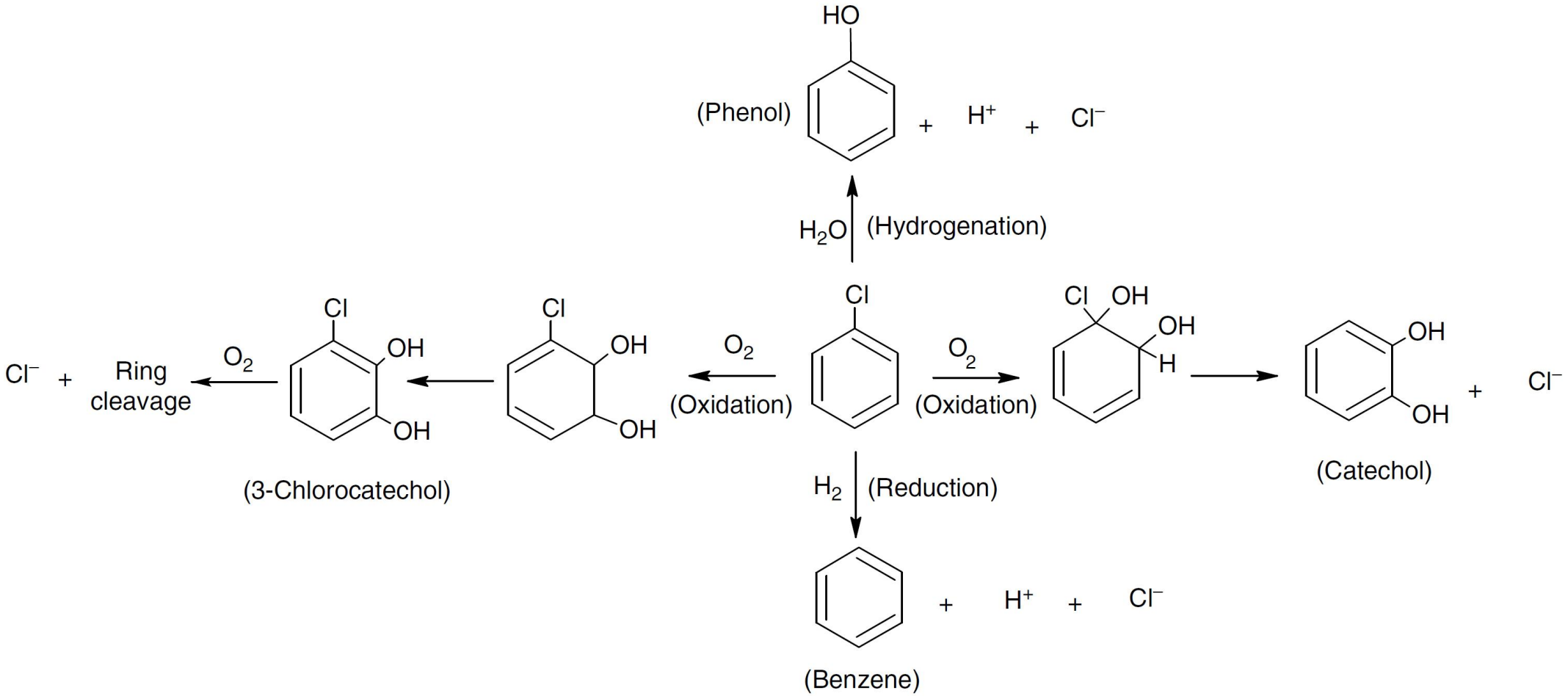
- alkoholy → oxidácia (aldehydy → kyseliny) → β-oxidácia
- epoxidy → hydrolýza (dioly) → ďalšie oxidácie → β-oxidácia

Poznámka: Všetky uvedené reakcie sú oxidačné kroky, ktoré zavádzajú kyslík do molekuly alkénu.

↷ = tok elektrónov Fe^{2+}/Fe^{3+} = železo v rôznych oxidačných stavoch FAD = flavín adenín dinukleotid $FADH_2$ = redukovaný FAD

O_2 = molekulárny kyslík NADH = redukovaný nikotínamid adenín dinukleotid H_2O = voda

MECHANIZMY DECHLORINÁCIE CHLÓRBENZÉNU



LEGENDA:

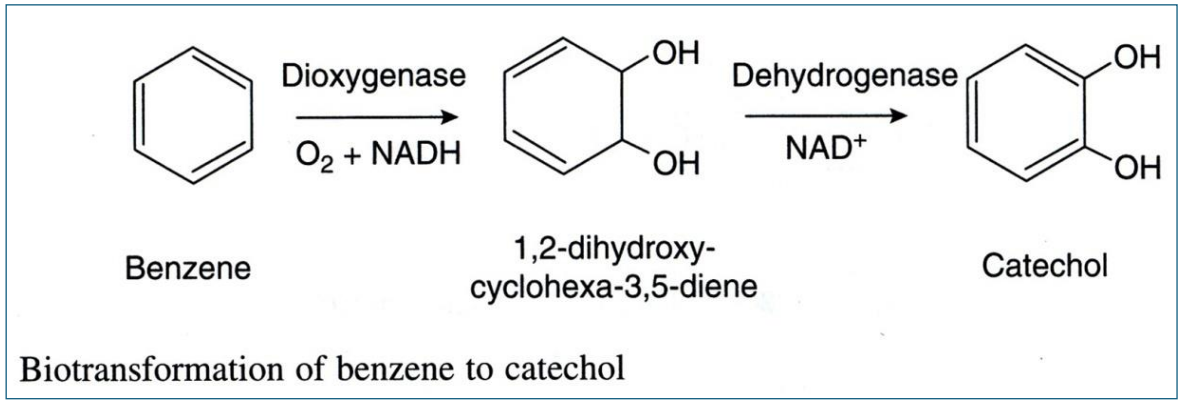
O_2	= molekulárny kyslík	H^+	= protón
H_2	= molekulárny vodík	Cl^-	= chloridový ión
H_2O	= voda		

KONEČNÝ OSUD PRODUKTOV:

- Fenol a katechol môžu byť ďalej oxidované a vložené do centrálnych metabolických dráh.
- Úplná mineralizácia vedie k: CO_2 + H_2O + Cl^-

Osud rizikových látok v prostredí a ich biodegradácia

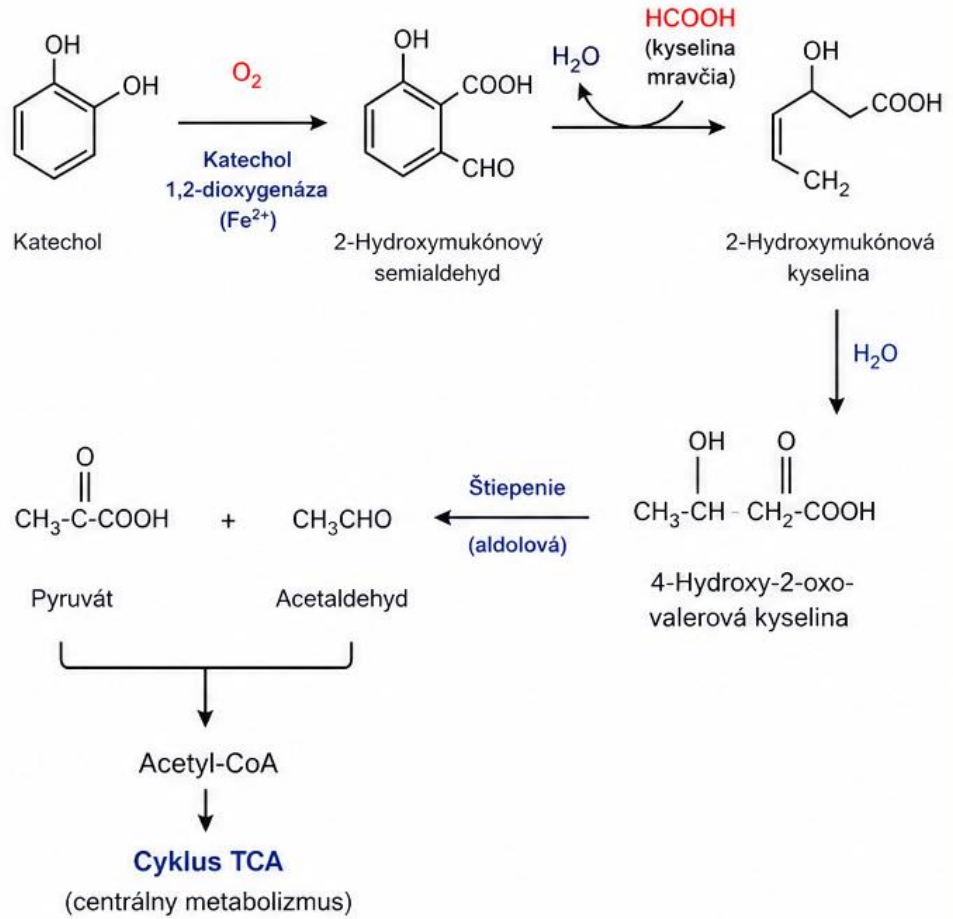
Benzén: kľúčové pri degr. aromatických zlúčenín je rozštiepenie aromatického kruhu, k tomu dochádza pomocou deoxigenáz v prítomnosti kyslíka → vzniká "benzén dihydrodiol" a následne katechol; ten je potom štiepený buď v polohe orto čo vyústi do naviazania alkoholových skupín na dva susedné atómy C; alebo prebieha štiepenie v polohe meta, pričom u dvoch susedných atómov C dôjde iba v jednom prípade k naviazaniu OH; následné produkty ako sú napr. octan, sukcinát (soľ kys. jantárovej), pyruvát (soľ kys. pyrohroznovej) al. acetaldehyd (aldehyd kys. octovej) sú následne transformované v rámci Krebsovho (citrátového) cyklu



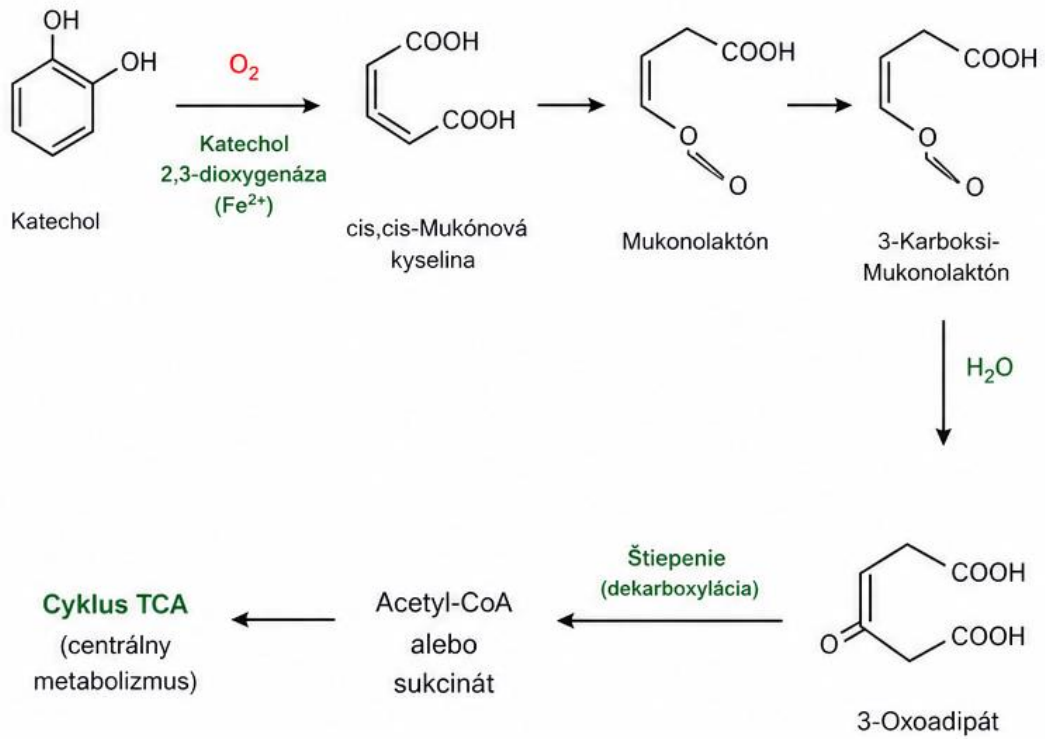
Biotransformation of benzene to catechol

DEGRADÁCIA KATECHOLU – ORTO A META ŠTIEPENIE

1. ORTO ŠTIEPENIE (CATECHOL 1,2-DIOXYGENÁZOVÁ DRÁHA)



2. META ŠTIEPENIE (CATECHOL 2,3-DIOXYGENÁZOVÁ DRÁHA)



LEGENDA:

O_2	= molekulárny kyslík	Fe^{2+}	= dvojmocné železo
H_2O	= voda	COOH	= karboxylová skupina
HCOOH	= kyselina mravčia (formiát)	CHO	= aldehydová skupina

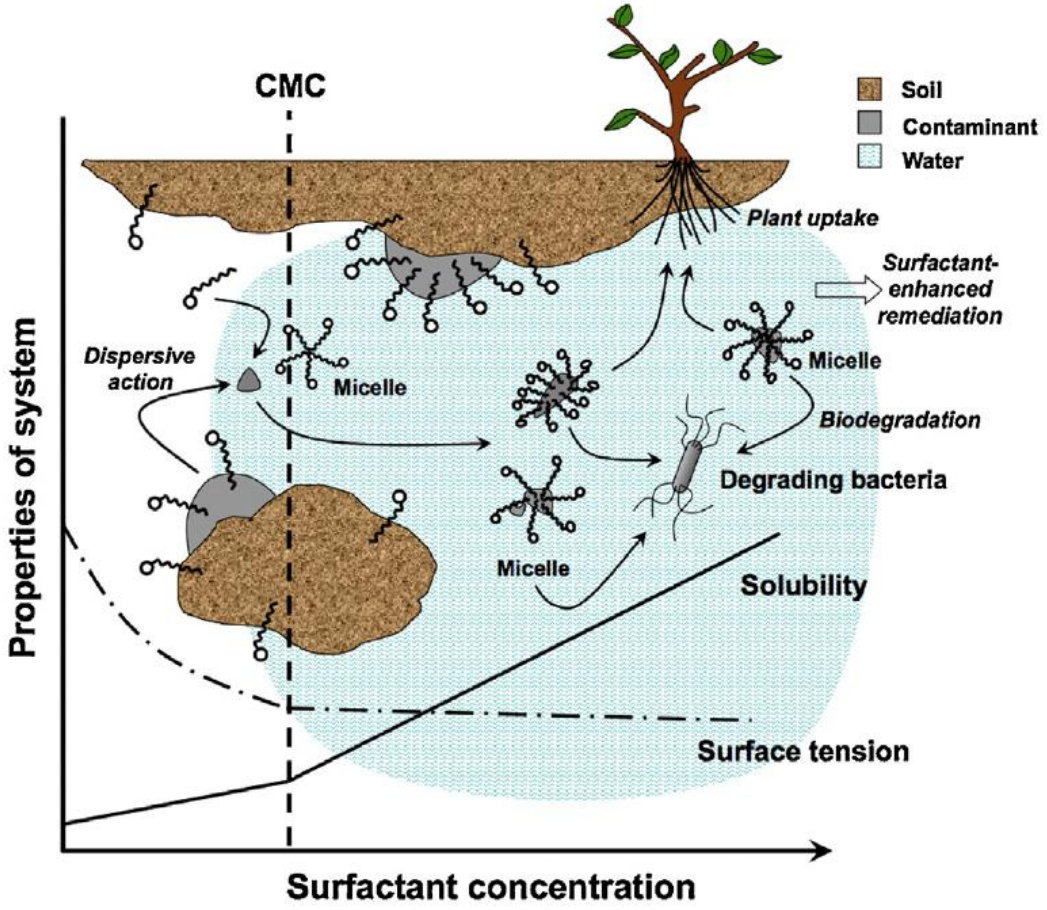
ZHRNUTIE

- **Orto) štiepenie** (1,2-dioxygenáza) → tvorba 2-hydroxymukónového semialdehydu → 4-hydroxy-2-oxo-valerová kyselina → štiepenie na pyruvát a acetaldehyd → Acetyl-CoA → cyklus TCA.
- **Meta štiepenie** (2,3-dioxygenáza) → cis,cis-mukónová kyselina → mukonolaktón → 3-karboxy-mukonolaktón → 3-oxoadipát → Acetyl-CoA alebo sukcinát → cyklus TCA.

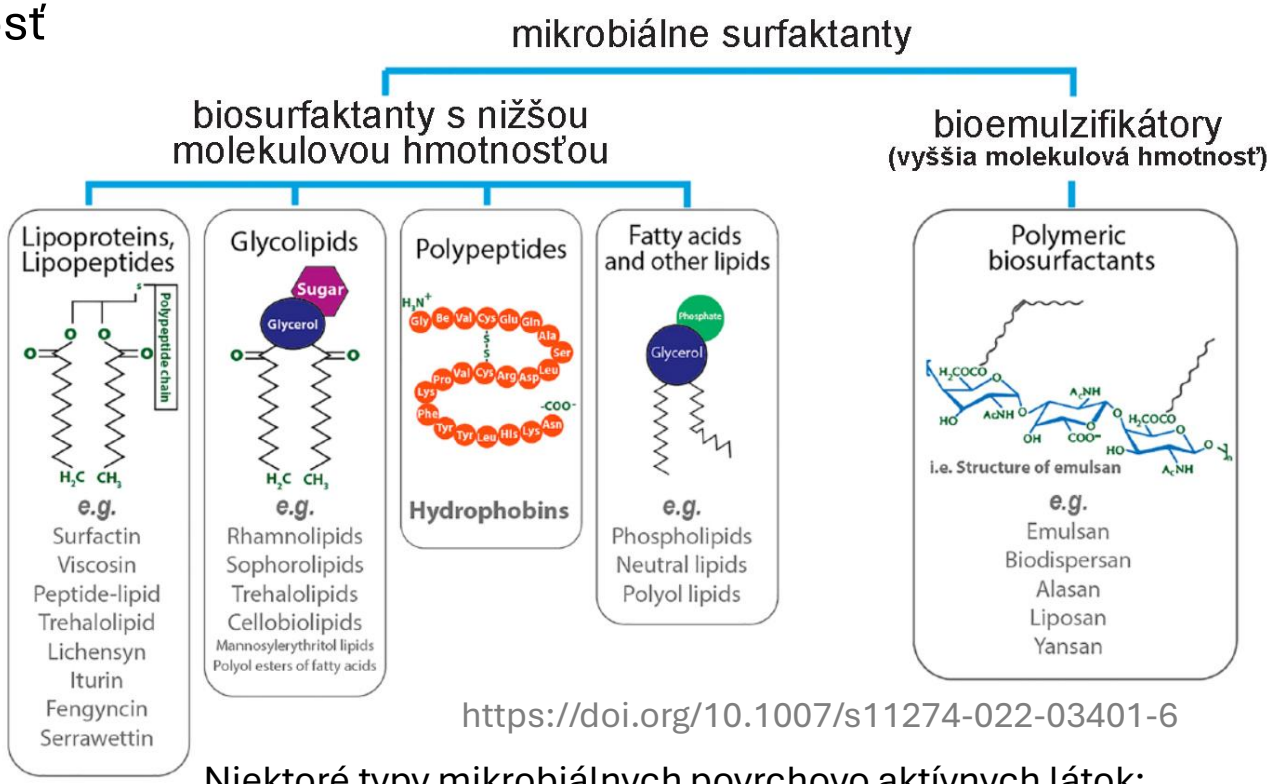
Poznámka: Obe dráhy vedú k tvorbe medziproduktov, ktoré sa napájajú do centrálneho metabolizmu bunky (cyklus TCA).

Stimulácia biodegradačného procesu (surfaktanty – povrchovo aktívne látky)

surfaktanty (v prírodnom prostredí: voda, pôda, sedimenty) znižujú povrchové napätie na fázových rozhraniach, čo zabezpečí lepší kontakt medzi org. substráom a enzýmom, čím sa zvýši rozpustnosť, reaktivita a odbúrateľnosť

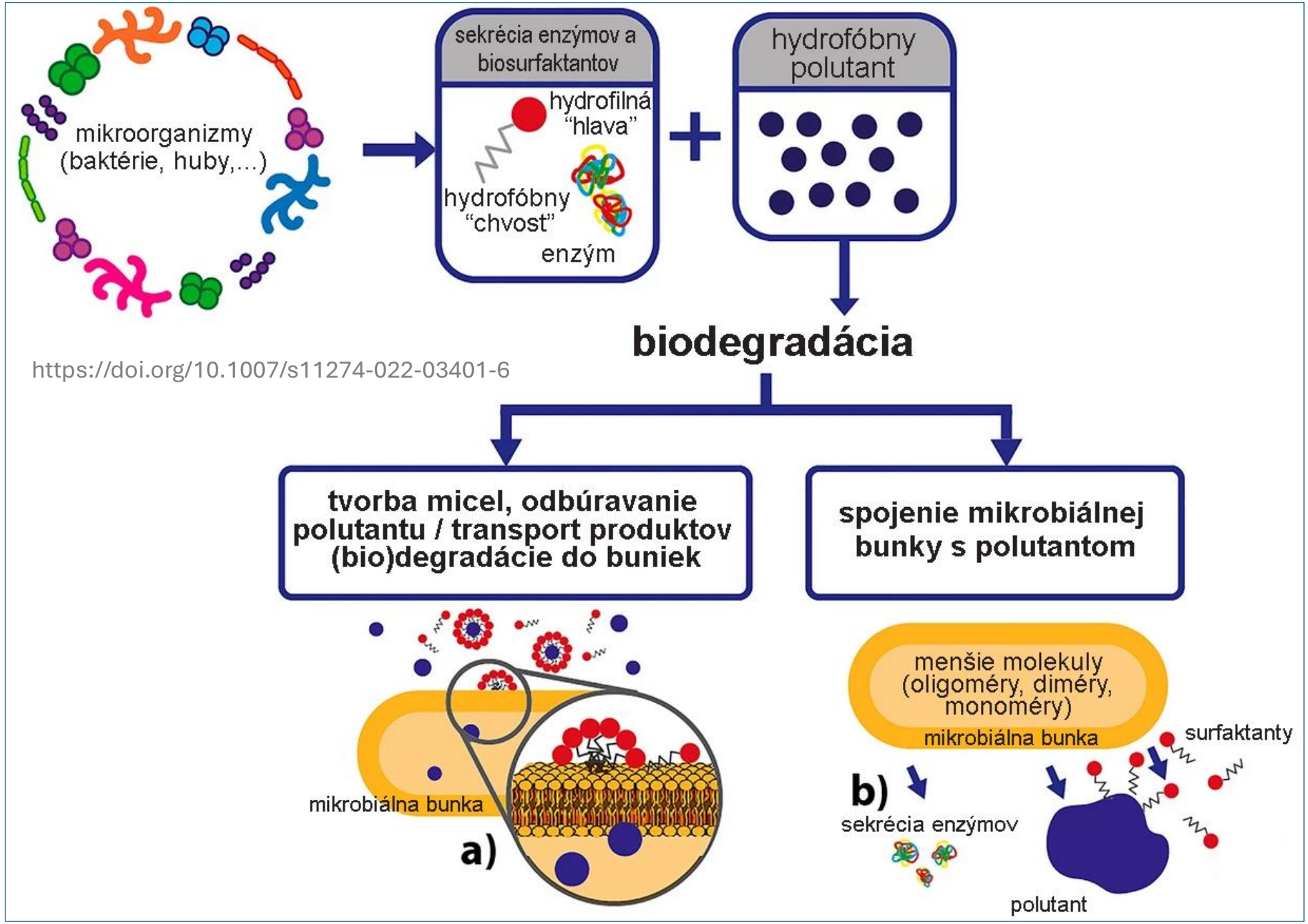


https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.009

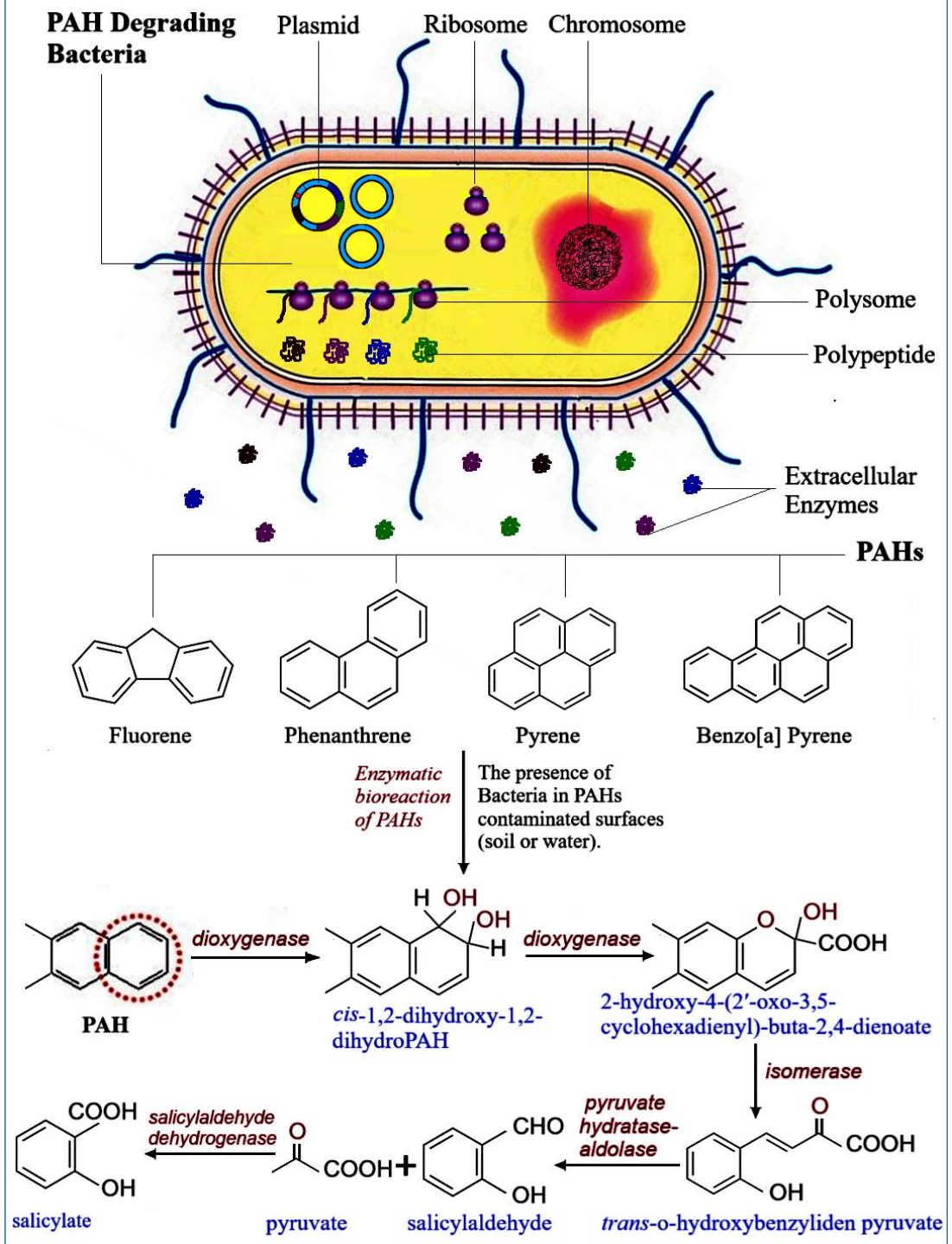


https://doi.org/10.1007/s11274-022-03401-6

Niektoré typy mikrobiálnych povrchovo aktívnych látok:
1. zlúčeniny s nízkou molekulovou hmotnosťou, napr. glykolipidy, lipopeptidy, menšie proteíny
2. zlúčeniny s vysokou molekulovou hmotnosťou (bioemulzifikátory): polyméry lipopolysacharidových proteínov alebo lipoproteínov a polysacharidov


mikroorganizmy
(baktérie, huby,...)
sekrécia enzýmov a
biosurfaktantov
hydrofilná
"hlava"
hydrofóbny
"chvost"
enzým
hydrofóbny
polutant
biodegradácia
https://doi.org/10.1007/s11274-022-03401-6
tvorba micel, odbúravanie
polutantu / transport produktov
(bio)degradácie do buniek
spojenie mikrobiálnej
bunky s polutantom
mikrobiálna bunka
a)
menšie molekuly
(oligoméry, diméry,
monoméry)
mikrobiálna bunka
surfaktanty
b)
sekrécia enzýmov
polutant

Biodegradačná dráha polyaromatických uhľovodíkov (PAH) podporenej aktivitou extracelulárnych enzýmov →



https://doi.org/10.22207/JPAM.19.4.39

“Osud” organických kontaminantov v pôde a geologickom podloží

závisí od:

- **vlastností pórovitého prostredia** pôd a geologického podložia dotknutej lokality (pórovitosť, priepustnosť, hydraulická vodivosť, množstvo organickej hmoty/ílu, mikrobiálna aktivita, a celkový hydrologický režim → prevaha hydromorfných alebo naopak suchých podmienok, výparný vs. premyvný režim)
- **vlastností kontaminantov** (viskozita, hustota, povrchové napätie, henryho konštanta)



Ovplyvňujú v akej miere sa budú uplatňovať chemické, fyzikálne a biologické procesy, napr.:

- adsorpcia na pôdne častice
- transformácia organických polutantov mikroorganizmami
- transport do podzemných vôd

Miera zadržiavania organických kontaminantov v pôde (závisí od)

- čas vzájomného kontaktu kontaminujúcej látky a pôdy
- parametre pôdnej organickej hmoty (najmä jej celkový obsah)
- mikrobiálna aktivita
- vlastnosti kontaminujúcej látky (koncentrácia, celkové množstvo, rozpustnosť, hustota, povrchové napätie, henryho konštanta)
- efektívna pórovitosť pôdy (podiel hydraulicky vodivých pórov)
- veľkosť špecifického povrchu pôdnych častíc (s narastajúcim obsahom ílu a organickej hmoty v pôde sa zvyšuje veľkosť povrchu na ktorý sa môžu kontaminanty sorbovať

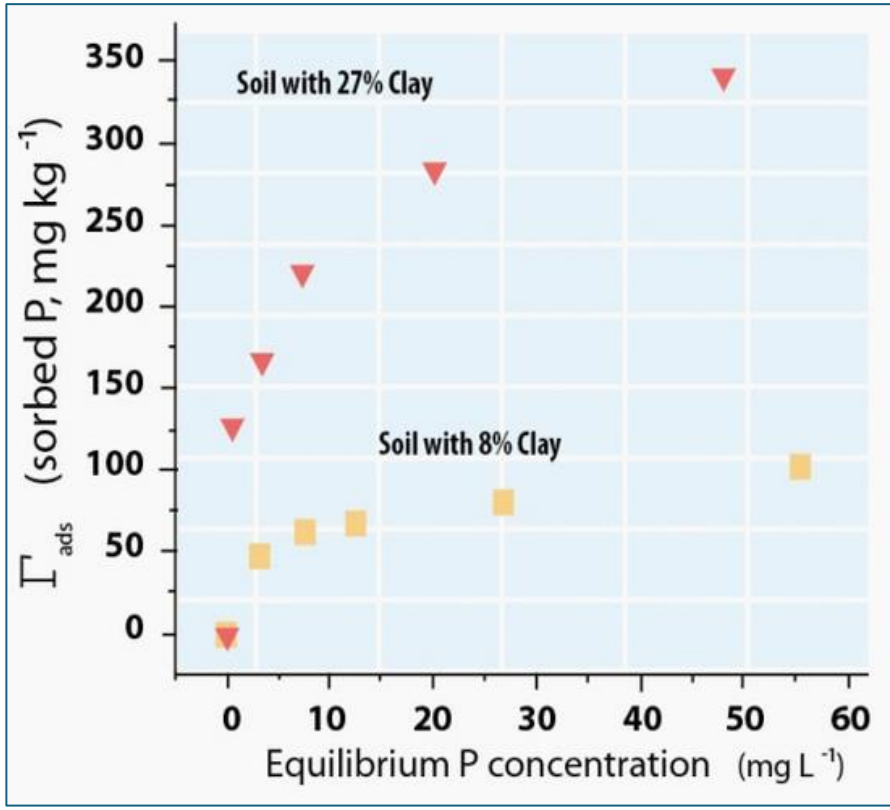
Retencia / zadržiavanie org. rizikových látok v pôde

Adsorpcia

- samovoľné zvyšovanie koncentrácie látok v oblasti fázového rozhrania, ktoré vedie k zníženiu povrchovej energie medzi dvoma uvažovanými fázami
- proces pri ktorom sa látky v plynnom alebo kvapalnom skupenstve koncentrujú na povrchu látky pevného skupenstva alebo koloidu. Ide o exotermický dej.
- Typ adsorpcie pri ktorej sa uplatňujú hlavne sily fyzikálnej povahy sa zvykne označovať ako fyzikálna adsorpcia. Väzby pri tomto type a. vznikajú vďaka pôsobeniu van der Waalsových síl, sú relatívne slabé a majú reverzibilný charakter (kratší časový interval: minúty, hodiny, dni)
- Iným typom je tzv. chemisorpcia, ktorá prebieha pomaly (týždne, mesiace, roky) a vedie k vzniku elektrochemickej (kovalentnej) väzby medzi adsorbentom a adsorbátom; má povrchovo viac špecifický charakter v porovnaní z fyzikálnou a., ktorá prebieha relatívne rýchlo na celom povrchu tuhej látky.

Kvantifikácia adsorpcie

- Bežný spôsob hodnotenia sorpcie v pôdach vychádza zo vzťahu medzi rovnovážnou koncentráciou uvažovanej látky v pôdnom roztoku (C_{eq}) a jej adsorbovaným množstvom (Γ_{ads}). Daný vzťah sa stanovuje pre širšiu škálu koncentrácií pri nemeniacich sa ďalších parametroch (teplota, tlak). Výsledný súbor nameraných dát označujeme ako adsorpčná izoterma, ktorá sa používa pri kvantifikácii sorpčných vlastností pôd. Vzájomný vzťah medzi dvoma uvažovanými koncentráciami vyjadruje tzv. distribučný koeficient (K_d).
- Zatiaľ čo pri nižších koncentráciách má zmena K_d kvázi lineárny trend, pri vyšších koncentráciách má daný vzťah výrazne nelineárny charakter. Od určitej koncentrácie môžeme v rámci adsorpčnej izotermy pozorovať plató, čo vypovedá o tom, že pri prekročení určitého množstva uvažovanej látky v roztoku ďalšie zvyšovanie jej koncentrácie už nevedie k sorpcii.



$$K_d = \frac{\Gamma_{ads}}{C_{eq}}$$

https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/introduction-to-the-sorption-of-chemical-constituents-94841002/

Retencia / zadržiavanie org. rizikových látok v pôde

Adsorpcia org. rizikových látok na pôdnu org. hmotu

- Keďže organické rizikové látky vstupujúce do pôd sú obvykle bez náboja, pričom ich povrch sa môže líšiť z pohľadu (ne)polárnosti jednotlivých funkčných skupín, sorpcia takýchto látok ma viac nešpecifický charakter v porovnaní s anorganickými látkami.
- Dôležitým parametrom pre sorpciu org. látok je celková veľkosť špecifického povrchu pôd, čo je podmienené obsahom ílu a organickej hmoty v pôde.
- Tým, že perzistentné org. látky sú často hydrofóbne budú sa viazať najmä na pôdnu organickú hmotu. Z energetického hľadiska je totiž výhodné aby sa minimalizovala veľkosť povrchu fázového rozhrania medzi vodou a daným org. kontaminantom. To sa dosiahne tým, že časť z povrchu danej látky sa kontaktuje s pôdnou organickou hmotou (POH), prípadne s inou molekulou kontaminantu (tvoria sa zhluky týchto látok); čiže v pôde prebieha predovšetkým sorpcia na POH.

Následky organického znečistenia pôd:

- Hydrofobicita - vodoodpudivosť pôdy (napr. v prípade znečistenia pôdy ropnými látkami)
- Zníženie vododržnej (vodoretenčnej) kapacity
- Zhoršenie prúdenia - výmeny vzduchu medzi pôdou a atmosférou, ako aj v pôde samotnej, obaľovanie pôdnych agregátov “filmom” ropných látok
- Modifikácia enzymatickej aktivity pôd (aktivita niektoré enzýmov bude pri pôsobení napr. pesticídov inhibovaná)
- Modifikácia druhovej diverzity mikroorganizmov
- Kontaminácia (podzemných) vôd
- Obmedzená klíčivosť rastlín
- V prípade znečistenia ropou → zvýšený obsah Na (nepatrí k typickým následkom org. znečistenia)
- Menšie množstvo ropných látok môže na niektoré druhy mikroorganizmov pôsobiť stimulujúco (množenie) → ide o organický “substrát”, niektoré z heterotrofných mikroorganizmov sú schopné zužitkovať, enzmaticky narušiť a transformovať