



**Biodekontaminační technologie V.  
Organické látky**

**Petr Soudek**

# XENOBIOTIKA

---



Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.

- PCBs
- Herbicidy, pesticidy
- Halogenová organická rozpouštědla
- TCE
- PAH
- Nitroaromáty, explosiva
- Farmaceutika
- Barviva
- Retardanty hoření
- Antikoncepce
- Dioxiny

# POLYCHLOROVANÉ BIFENYLY (PCB)



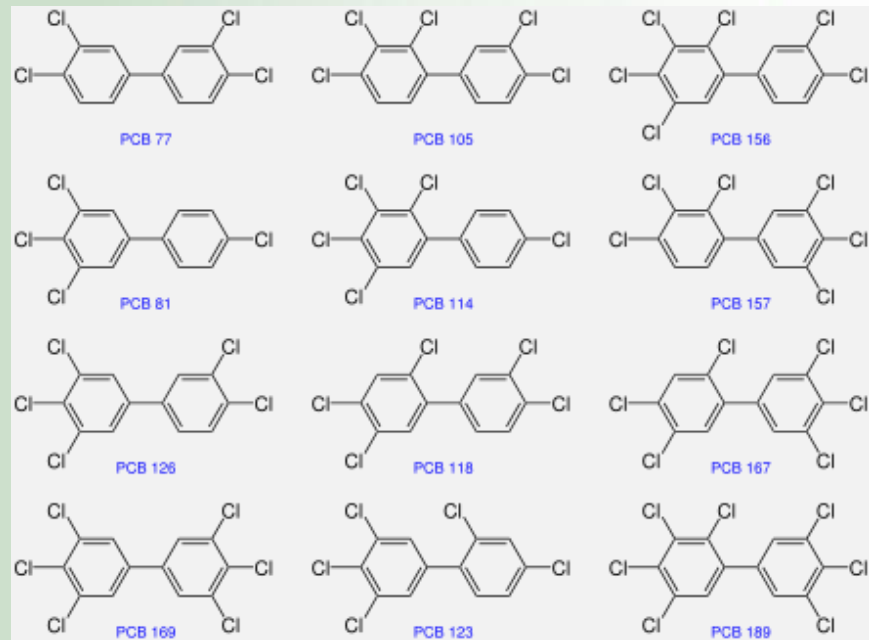
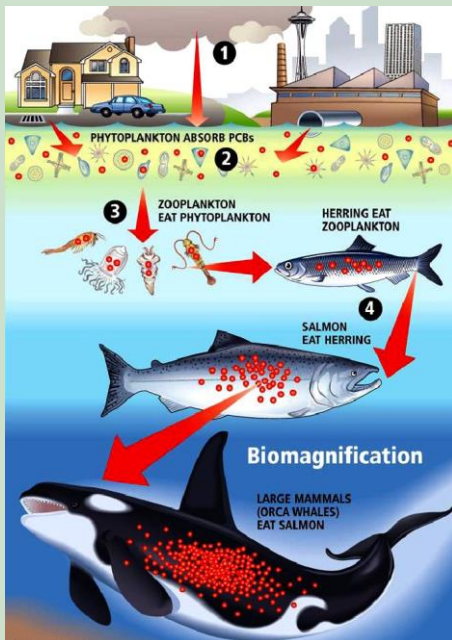
Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.

- Používaly se do transformátorových a kondenzátorových olejů, do barev, plastifikátorů, ale třeba také na propisovací papíry a do inkoustů
- 1984 zakázána jejich výroba i v tehdejším Československu
- dodnes v transformátorech a kondenzátorech
- vedlejší produkty v řadě průmyslových výrob (například v hutnictví, při spalování odpadů, v chemické výrobě různých sloučenin chlóru anebo ve spalovacích motorech automobilů při spalování olovnatého benzínu atd.)
- v prostředí detekovány poprvé v roce 1966 společně s DDT



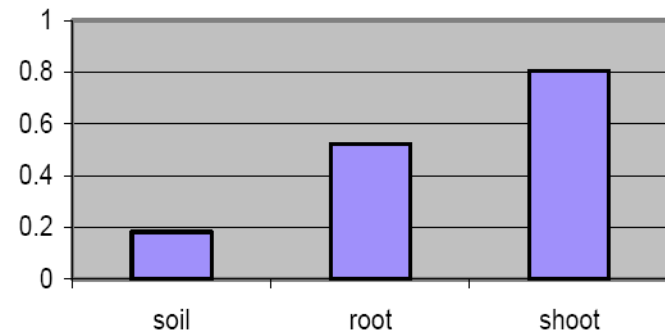
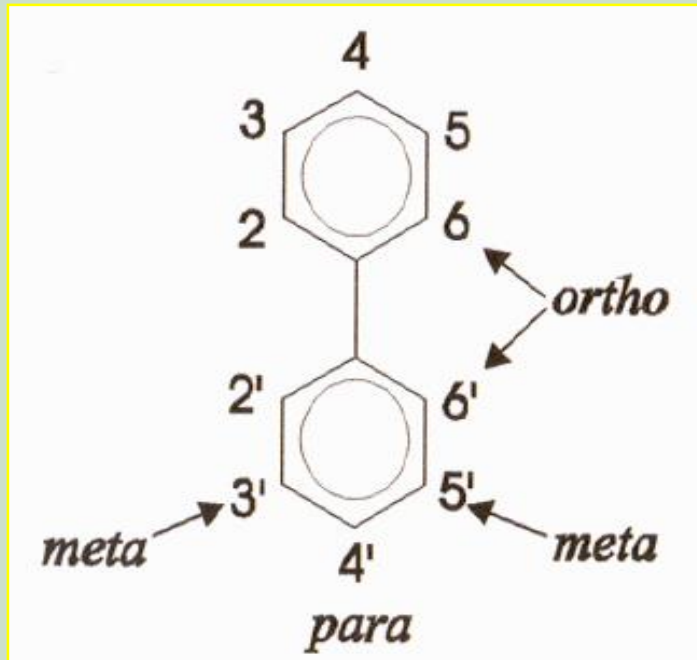
# POLYCHLOROVANÉ BIFENYLY (PCB)

- 209 kongenerů
- Toxický charakter PCBs (i ve velmi nízkých koncentracích) byl definitivně prokázán až v 70. letech minulého století
- Nyní se PCB do životního prostředí dostávají například v důsledku požárů a úniků z uzavřených systémů (transformátorů, kondenzátorů a dalších), z barev či omítek s obsahem PCB, z úložišť odpadů s obsahem PCB, spalováním odpadů s obsahem PCB
- Lipofilní povaha PCB napomáhá tendenci akumulace v tukových ložiscích, čímž může vstupovat do potravního řetězce

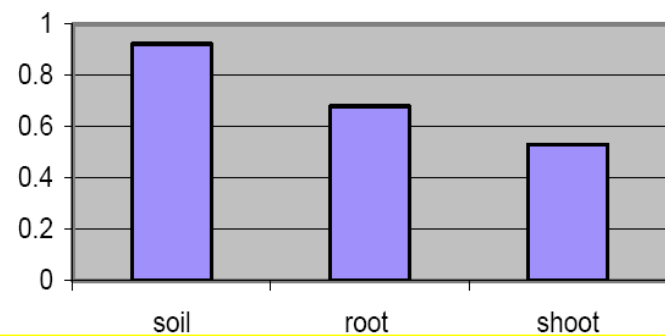


# GEOMETRIE MOLEKUL A TRANSLOKACE

- Ortho nesubstituované a mono-ortho substituované kongenery jsou koplanární nebo semi-koplanární molekuly



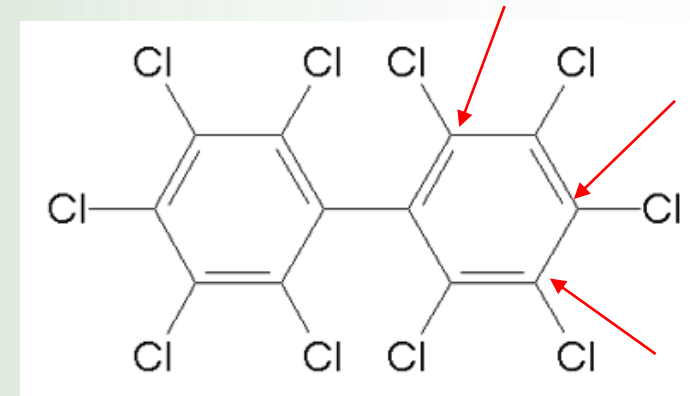
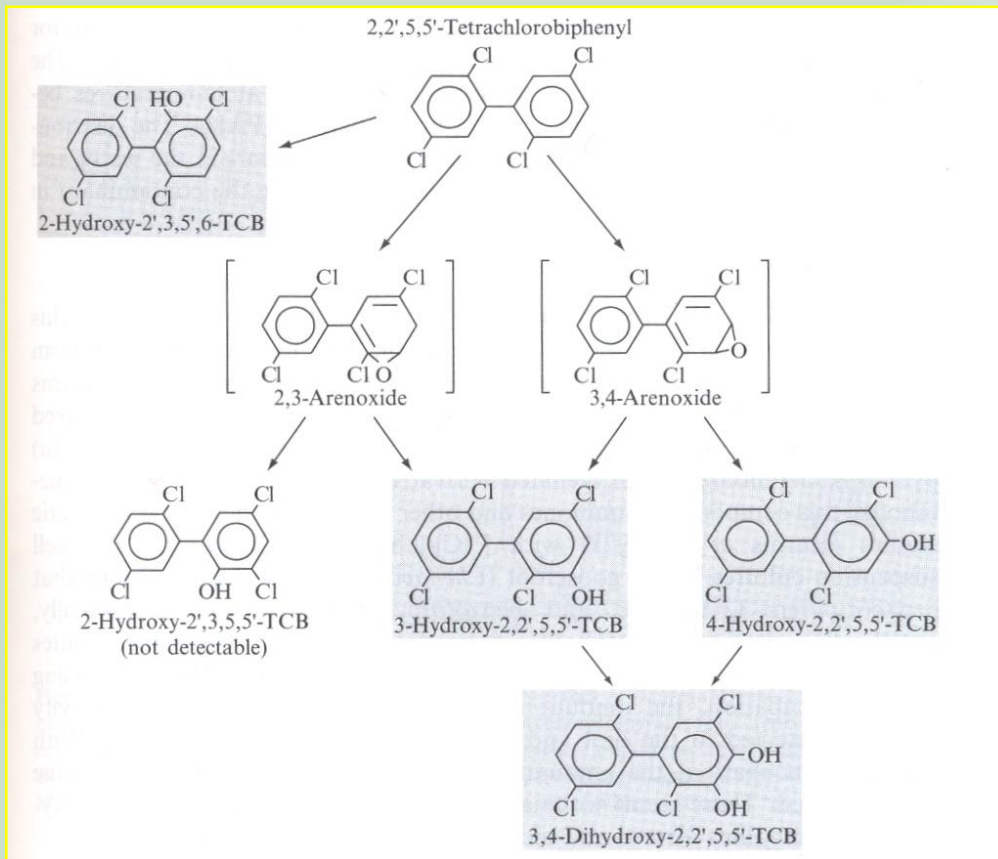
Ortho nesubstituované kongenery



Multi-ortho substituované kongenery

# FYTOREMEDIACE PCB

- primární produkty u rostlin – hydroxychlorobiphenyly
- konečný produkt aerobní bakteriální degradace PCB-kyseliny chlorbenzoové
- zvýšení úrovně exprese cytochromů P-450 a peroxidas



# YUSHO DISEASE (JAPONSKO) - 1968



Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.

- Olej z rýžových otrub (Kanemi Company v Kyushu) během výroby kontaminován PCB a polychlorovanými dibenzofurany (PCDF).
- Pro deodoraci byl olej ohříván pomocí PCB jako topného média, který cirkuluje potrubím.
- Kvůli otvorům v potrubí uniká PCB do oleje z rýžových otrub.
- Kontaminovaný olej následně prodán drůbežárnám pro použití jako doplňkové látky a spotřebitelům pro použití při vaření.
- 02-03/1968 zemědělci začali hlásit úhyn drůbeže kvůli zjevným potížím s dechem - celkově 400 000 ptáků
- Postiženo přibližně 14 000 lidí v Japonsku, kteří použili kontaminovaný rýžový olej.
- Z nich zemřelo 500.
- Příznaky zahrnovaly dermální a oční léze, nepravidelné menstruační cykly a sníženou imunitní odpověď. Jiné příznaky zahrnovaly únavu, bolest hlavy, kašel a neobvyklé vady kůže.
- Kromě toho u dětí došlo k hlášení o špatném kognitivním vývoji.



# PESTICIDY

---



- ✓ **Aficidy** - přípravky určené k hubení mšic
- ✓ **Akaricidy** - přípravky určené k hubení roztočů
- ✓ **Algicidy** - přípravky určené k hubení řas
- ✓ **Arborocidy** - pesticidy určené k hubení stromů a keřů
- ✓ **Avicidy** - přípravky určené k hubení ptáků
- ✓ **Fungicidy** - prostředky určené k ochraně před houbovými chorobami
- ✓ **Herbicidy** - pesticidy určené k hubení rostlin (plevelů)
- ✓ **Insekticidy** - přípravky určené k hubení hmyzu (dezinsekce)
- ✓ **Molluskocidy** - prostředky určené k hubení měkkýšů
- ✓ **Nematocidy** - prostředky určené k hubení hlístic a jiných červů
- ✓ **Piscicidy** - přípravky určené k hubení ryb
- ✓ **Rodenticidy** - přípravky určené k hubení hlodavců (deratizace)
- ✓ **Graminocidy** - přípravky určené k zastavení růstu jednoděložných trav (retardace trávy) ve dvouděložných rostlinách a dřevinách. Patří do skupiny herbicidů



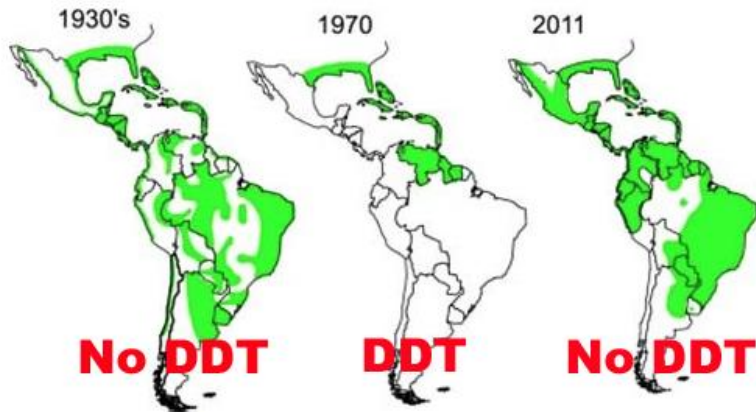
# PESTICIDY

- pesticidy např. (TOCP (tri-o-cresylphosphat), DDT (dichlorodiphenyltrichloroethan) a jejich metabolické produkty přijímá velké množství zemědělských plodin
- Rozdělení podle chemické povahy:
  - ✓ organofosfáty
  - ✓ karbamáty
  - ✓ chlororganické sloučeniny
  - ✓ syntetické pyreroidy
  - ✓ fenoly
  - ✓ morfoliny
  - ✓ azoly
  - ✓ aniliny
  - ✓ sloučeniny arsenu
  - ✓ sloučeniny na bázi nikotinamidu

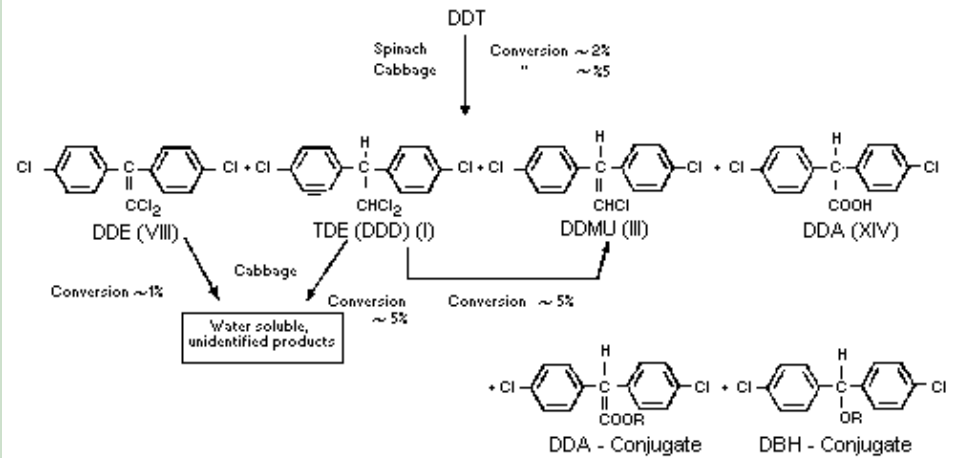


Spolana Neratovice (DDT)

# DDT

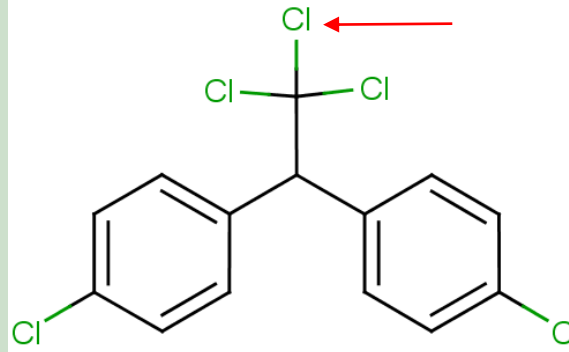
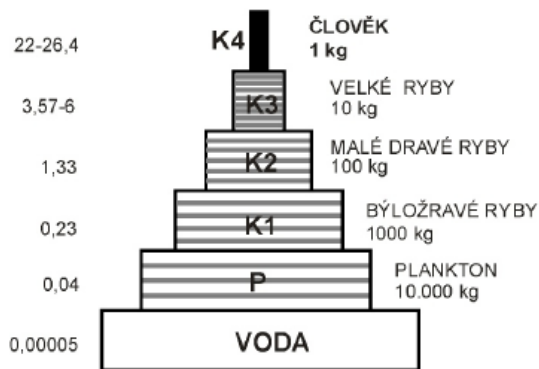


A map shows how *Aedes aegypti*, the mosquito that carries dengue and yellow fever and now the Zika virus, was eradicated in parts of the Americas in the mid 20th century but has reinfested the region. Japanese Society of Tropical Medicine



ANNEX Fig. 6. Conversion of p, p' <sup>14</sup>C in spinach and cabbage.

DDT ppm



# PLEVELE REZISTENTNÍ VŮČI HERBICIDŮM



Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.

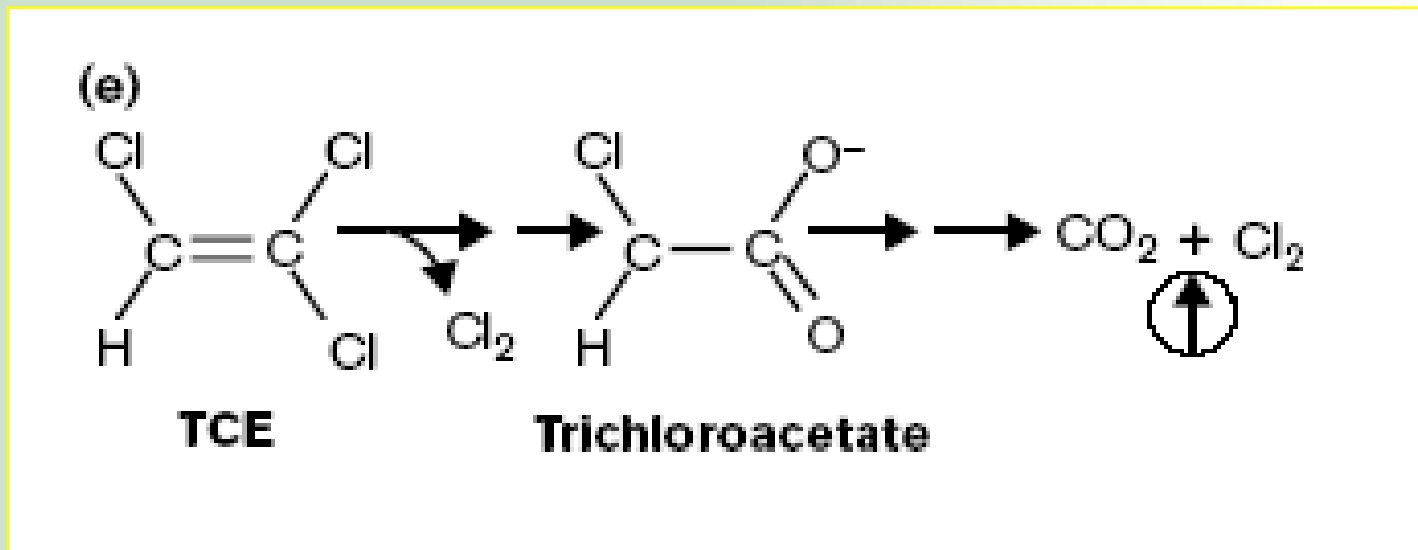
Druh	Rok nálezů	Herbicide
Laskavec ohnutý	1985	triaziny
Laskavec Powelův	1989	triaziny
Merlík bílý	1986	triaziny, chloridazon, lenacil
Merlík tuhý	1989	triaziny, chloridazon, lenacil
Rdesno blešník	1987	triaziny, chloridazon, lenacil
Rdesno červivec	1989	triaziny, chloridazon, lenacil
Turanka kanadská	1987	triaziny, paraquat, diquat
Starček obecný	1988	triaziny, chloridazon, lenacil
Lipnice roční	1988	triaziny
Ježatka kuří noha	1994	atrazine, simazine
Bér zelený	1994	atrazine, simazine
Bytel metlatý	1998	atrazine, sulfonylmočoviny
Chenopodium pedunculare	1998	atrazine

# BHOPAL (INDIE) - 2.-3. PROSINCE 1984



# HALOGENOVANÁ ORGANICKÁ ROZPOUŠTĚDLA

- rostliny obsahují nescifické alifatické dehalogenázy, které jsou schopny degradovat trichlorethylen (TCE) a příbuzná chlorovaná rozpouštědla
- in vitro topoly aktivně přijímaly TCE a degradovaly na trichlorethanol nebo dichloracetat a nakonec CO<sub>2</sub>, za 10 dní mineralizováno 10% TCE z media
- v Oregonu byly topoly použity pro snížení migrace TCE



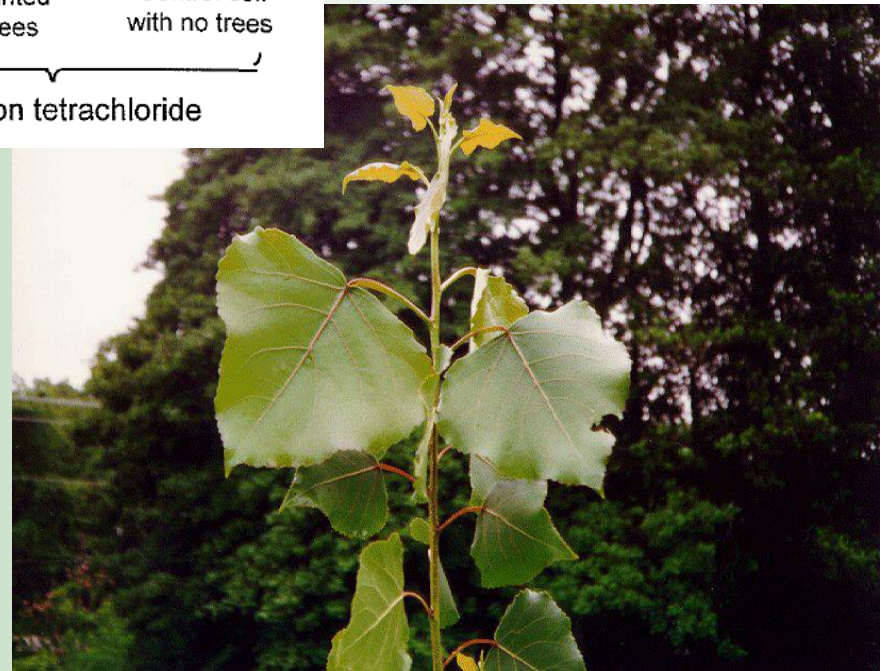
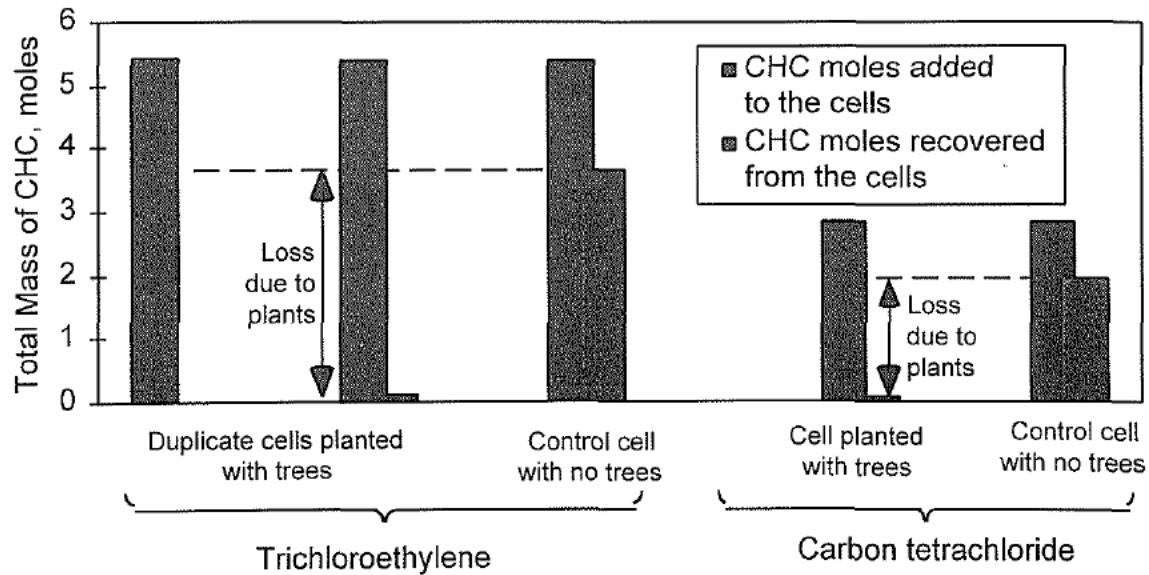
# TRICHLORETHYLÉN (TCE)

---

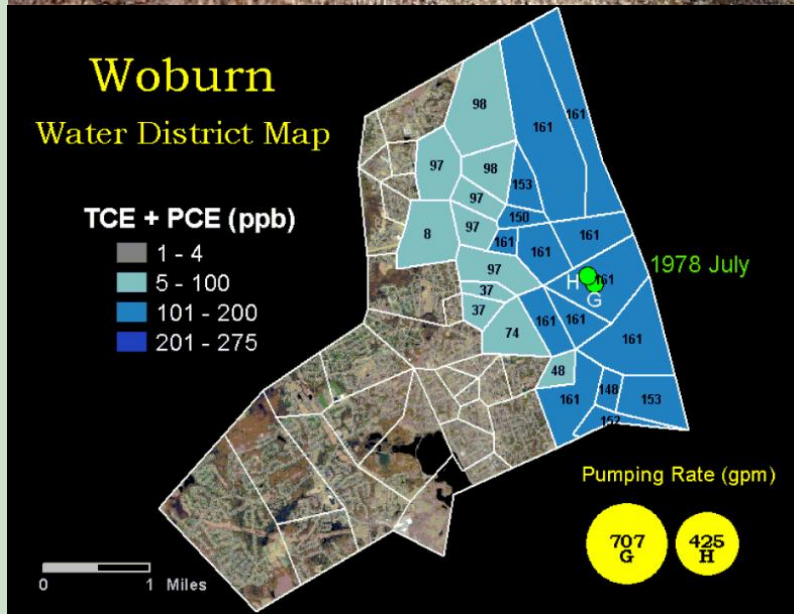


- Spolu s tetrachlorethylenem jako rozpouštědlo v chemických čistírnách a ve strojírenství.
- Více než 80 % trichlorethylenu se používá pro odmašťování páry a pro čištění kovových dílů.
- Trichlorethylen se nachází také v některých přípravcích pro domácnost a běžné použití, např. jako odstraňovač barev, lepidel a skvrn.
- Dále se používá jako surovina pro syntézy v chemickém průmyslu.
- V minulosti se používal jako vykuřovací pesticid pro obilí a měl také omezené použití jako anestetikum v medicíně a ve stomatologii.
- Trichlorethylen může unikat z průmyslových provozů ve formě par a odpadních vod.
- Likvidace produktů s obsahem trichlorethylenu jako jsou rozpouštědla a nátěry může vést k jeho únikům v závodech na jejich zpracování a na skládkách odpadů.

# FYTOREMEDIACE TCE



# WOBURN, MASSACHUSETTS (USA)



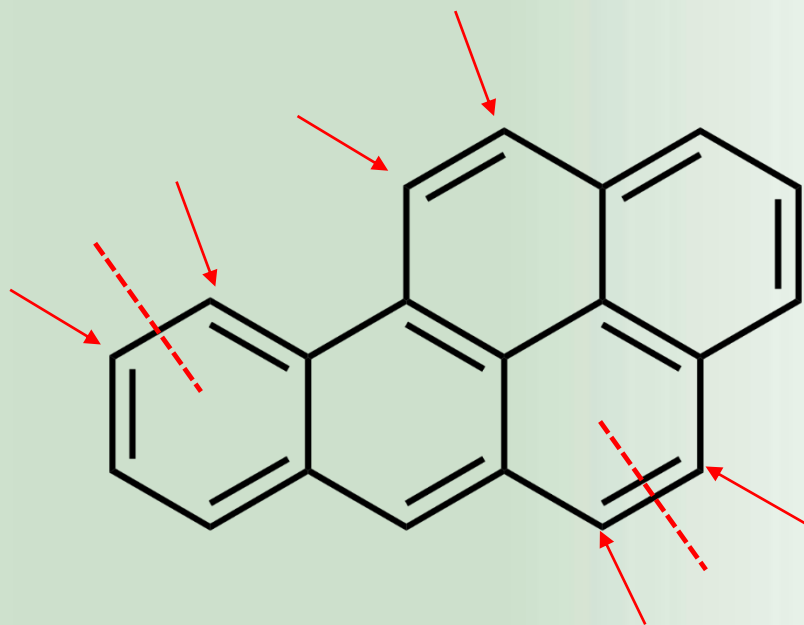


# POLYCYKLIČKÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY (PAHs)



Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.

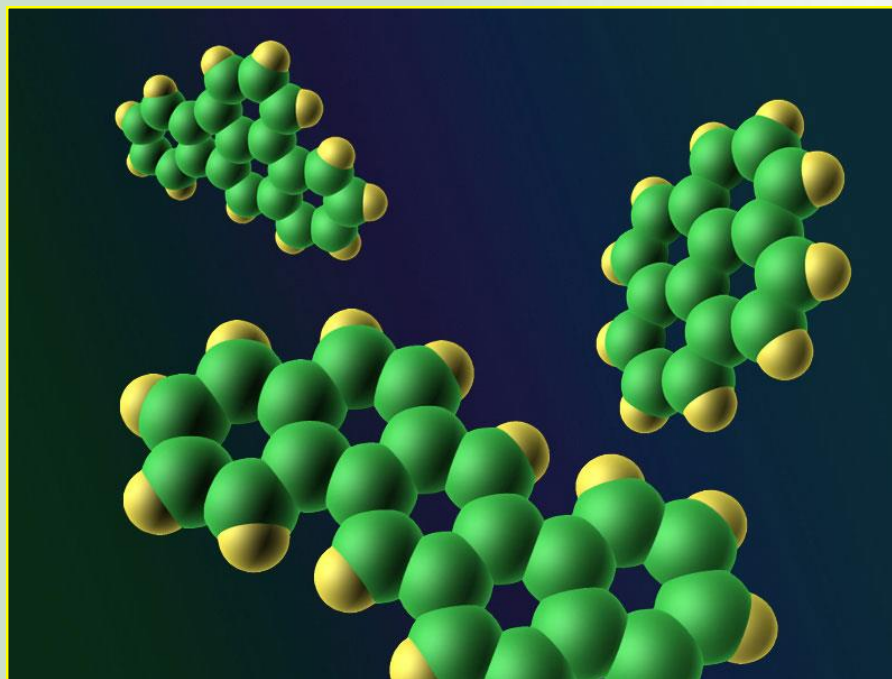
- představitele perzistentních organických polutantů (POPs)
- mají výraznou schopnost vázat se na pevných sorbentech nebo částicích (prach) i v živých organismech
- naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, benz(a)antracen, chrysen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, indeno(123cd)pyren, dibenz(ah)antracen, a benzo(ghi)perylene
- především ze spalování fosilních paliv



# (PAHs)



- Benzo(a)pyren - nejkarcinogenější, rostliny ho metabolizují na chinony a další oxidační deriváty- na procesu se podílejí cytochromy P-450
- Fluorantén - jeden z nejrozšířenějších, mutagenní, rostliny ho téměř nepřijímají, absorbuje se pouze na povrch kořenů
- Pyren - kostřava a proso - 30% mineralizace





# FYTOREMEDIACE PAH

- Průměrný obsah polychlorovaných bifenyly (Delor 103) a polycyklických aromatických uhlovodíků po 14 denní kultivaci in vitro kultur kmenů různých rostlinných druhů

Species/strain	Residual PAH content (% of control)				Residual PCB content (% of control) Delor 103
	Acenaphth.	Phenanthr.	Anthracene	Pyrene	
Tomato/To	7	46	0	73	92
Soybean/S (PC-1026)	7	25	0	83	78
Wheat/W (PC-0998)	0	4	0	13	78
Birdy/Bk22	0	79	1	73	95
Mulberry/Mr15	0	59	64	86	95
Barley/Hv (PC-1118)	2	54	8	37	82
Nightshade/SNC-90	69	100	58	95	85

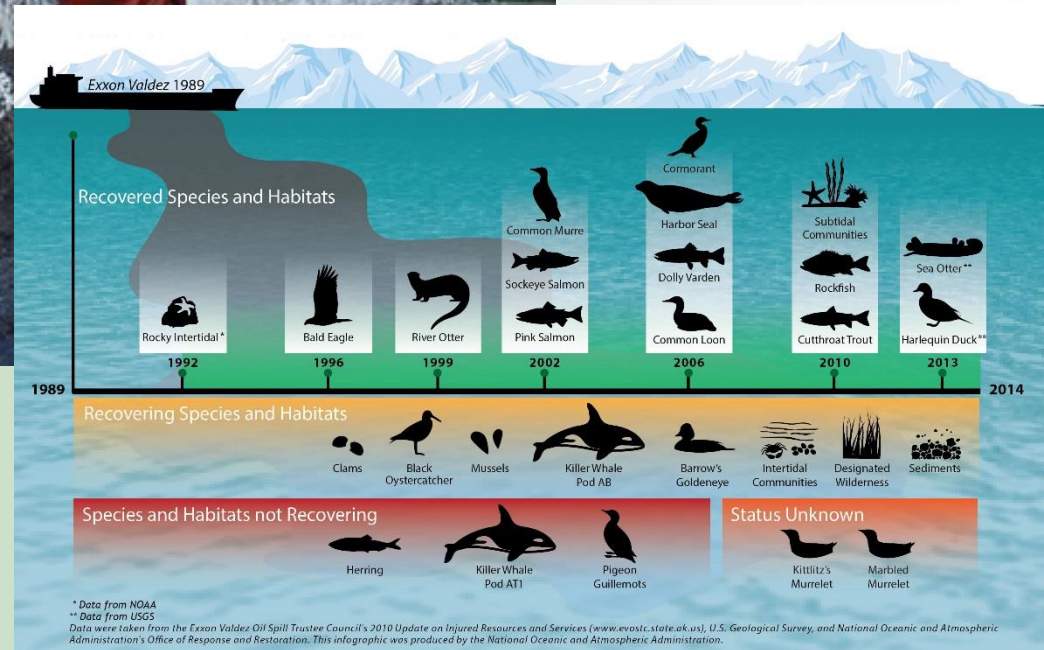
# CENTRALIA (USA) - 1962



Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.



# HAVÁRIE EXON VALDEZ – 24. BŘEZNA 1989



# ZAPÁLENÍ ROPNÝCH VRTŮ V KUVAITU - 1991



Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.



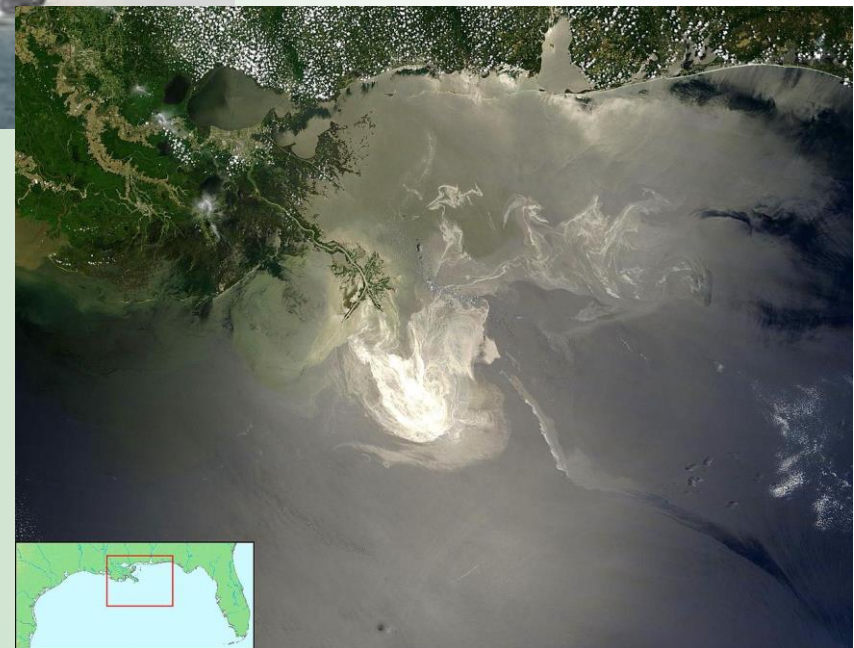
# JILIN (ČÍNA) – 13. LISTOPADU 2005



Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.

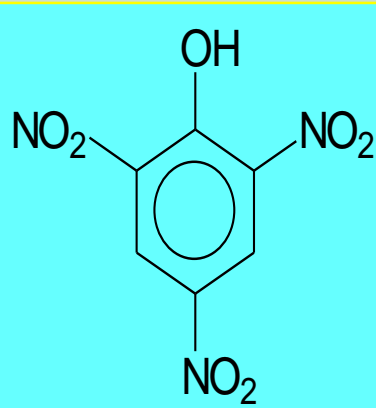


# DEEP WATER HORIZON (BP) – 22. DUBNA 2010

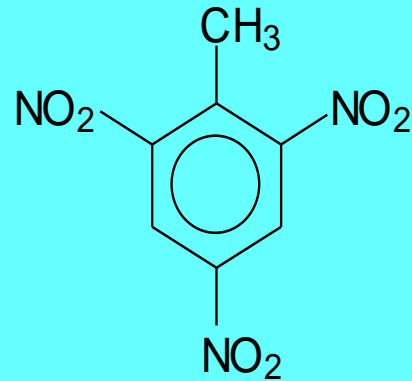




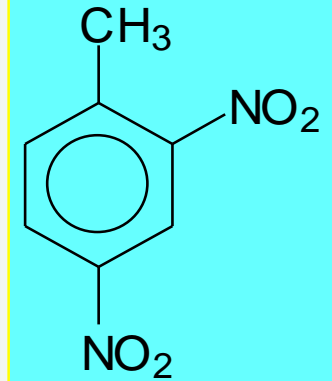
# EXPLOSIVA



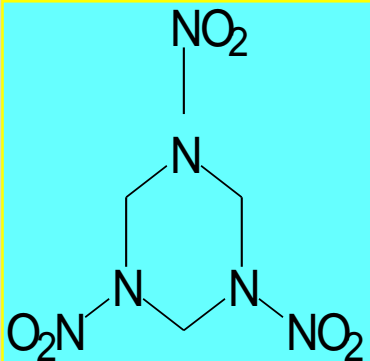
2,4,6-trinitrofenol  
(kys. pikrová, TNF)



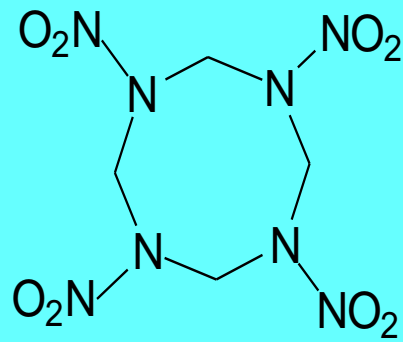
2,4,6-trinitrotoluen  
(tritol, TNT)



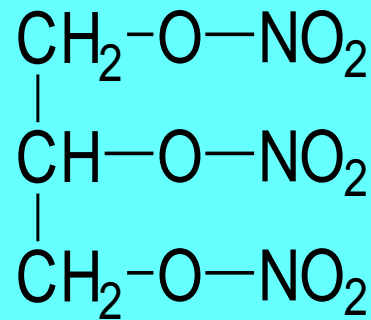
2,4-dinitrotoluen  
(DNT)



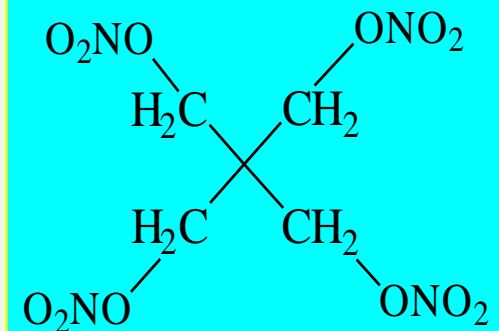
1,3,5-trinitro-  
1,3,5-triazin  
(RDX)



1,3,5,7-tetranitro-  
1,3,5,7-tetrazocin  
(HMX)



Glycerol trinitrat  
(GTN)

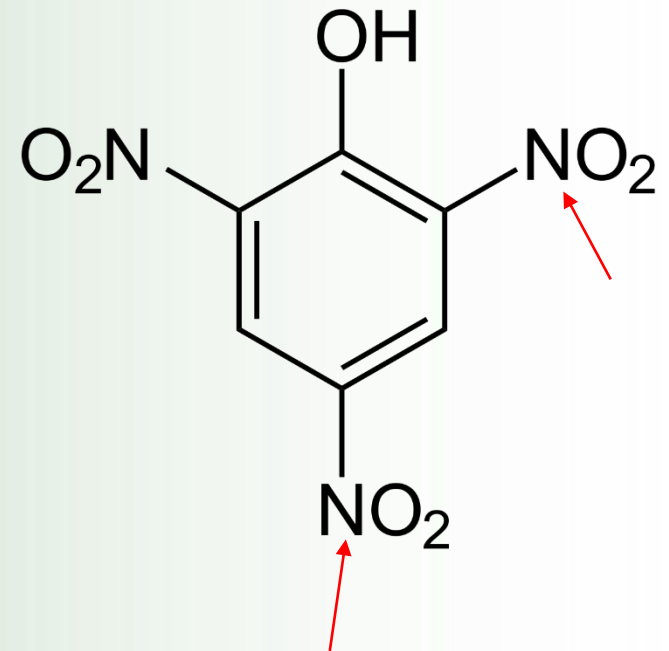
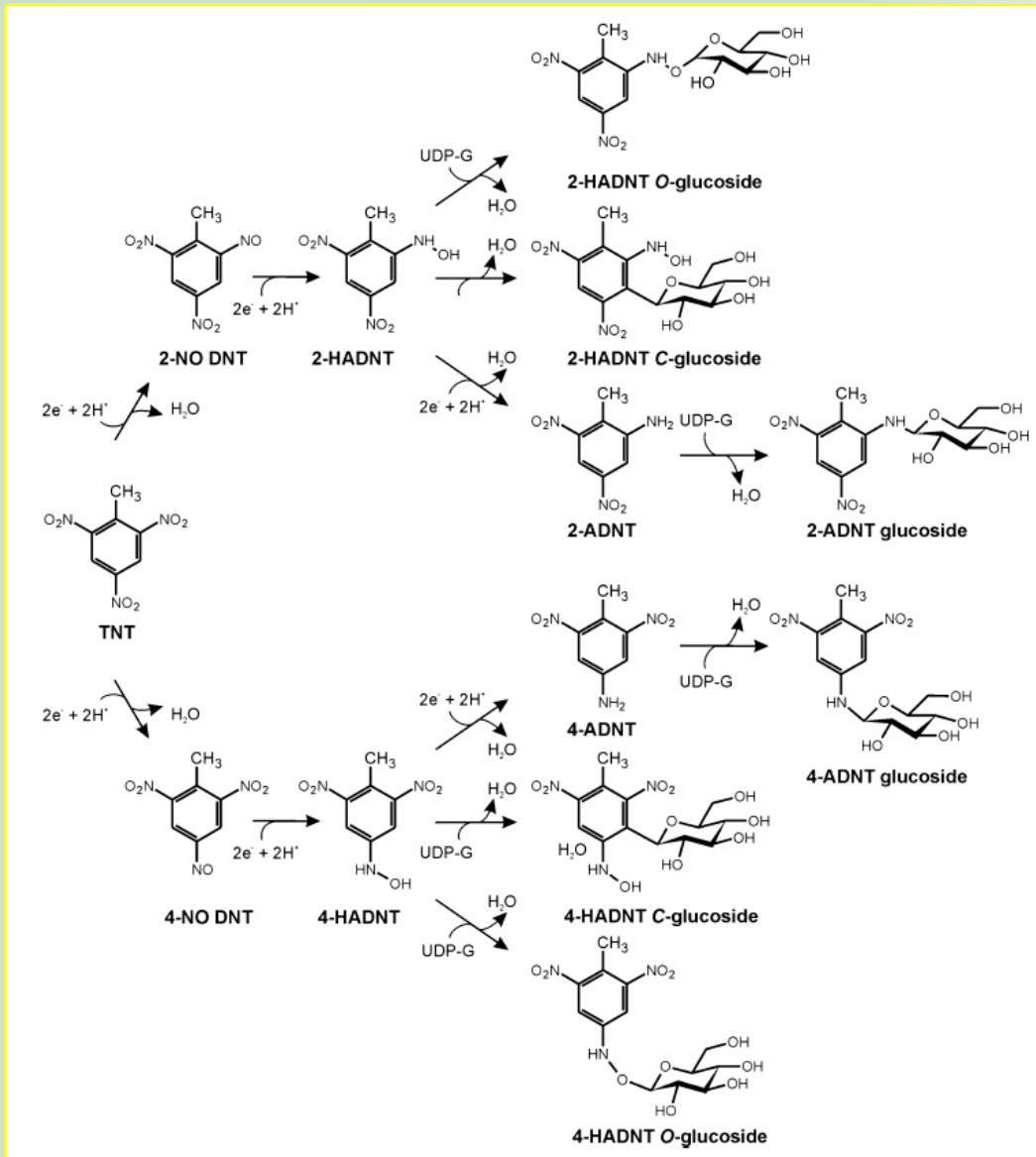


Pentaerythritol  
tetranitrat  
(pentrit, PETN)

- Vojenské prostory (Libavá, Doupov, Boletice, Milotice, Ralsko-Mladá)
- Muniční sklady
- Továrny (Semtín, Vsetín, Vlašim, Polička)
- nejčastěji se vyskytující -
  - ✓ TNT
    - způsobuje anémii
    - poškozuje jaterní tkáň
    - dráždí pokožku
    - způsobuje šedý zákal
    - potenciální lidský karcinogen
  - ✓ RDX
    - ovlivňuje nervový systém
    - potenciální lidský karcinogen
  - ✓ NG
    - vazodilatační účinky



# DEGRADACE TNT V ARABIDOPSIS

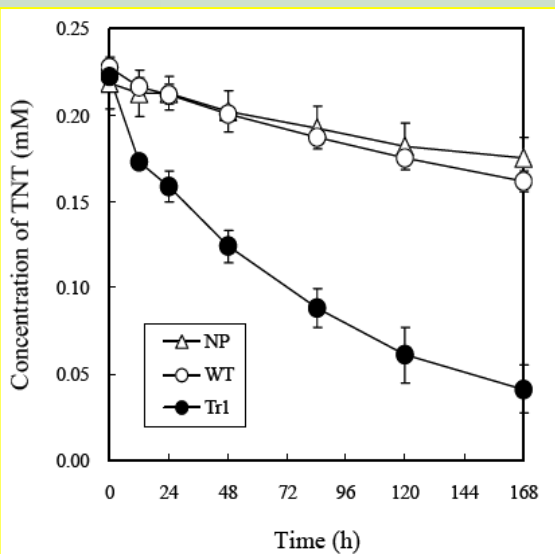


# DEGRADACE TNT POMOCÍ ARABIDOPSIS

## Experiment

- Srovnání tolerance k TNT mezi „wild-type“ (WT) a transgenní linií (Tr1) s nitrát reduktasou. Deset semen z každé linie bylo kultivováno v přítomnosti (A) a bez přítomnosti (B) 0.1 mM TNT po 21 dnech.
- Deset dní staré semenáčky rostoucí asepticky byly inkubovány v mediu obsahujícím 0.25 mM TNT po 7 dní. Koncentrace TNT v mediu vynesena proti času inkubace v přítomnosti „wild-type“ (WT) nebo transgenních (Tr1) rostlin a bez přítomnosti rostlin (NP).

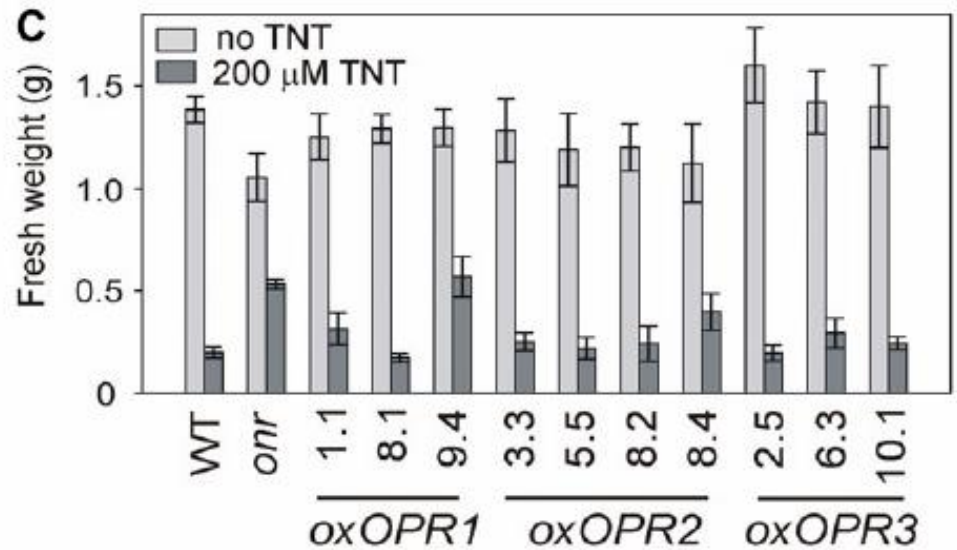
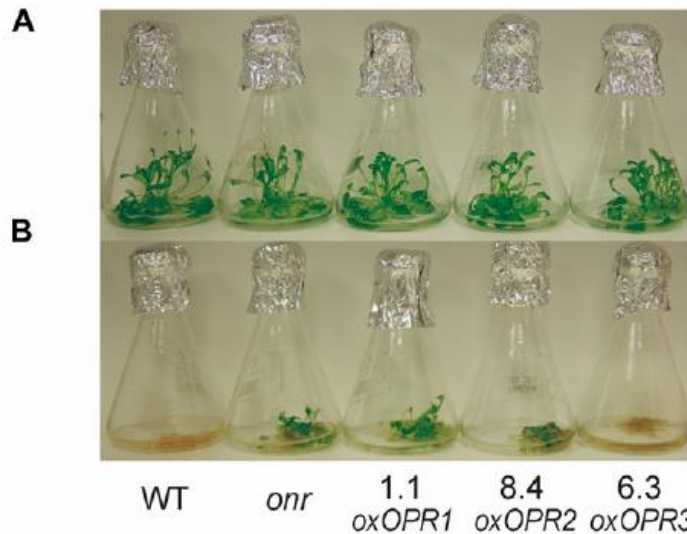
Kurumata et al., Z. Naturforsch. (2005) 60c, 272-278



# DEGRADACE TNT POMOCÍ ARABIDOPSIS

## Experiment

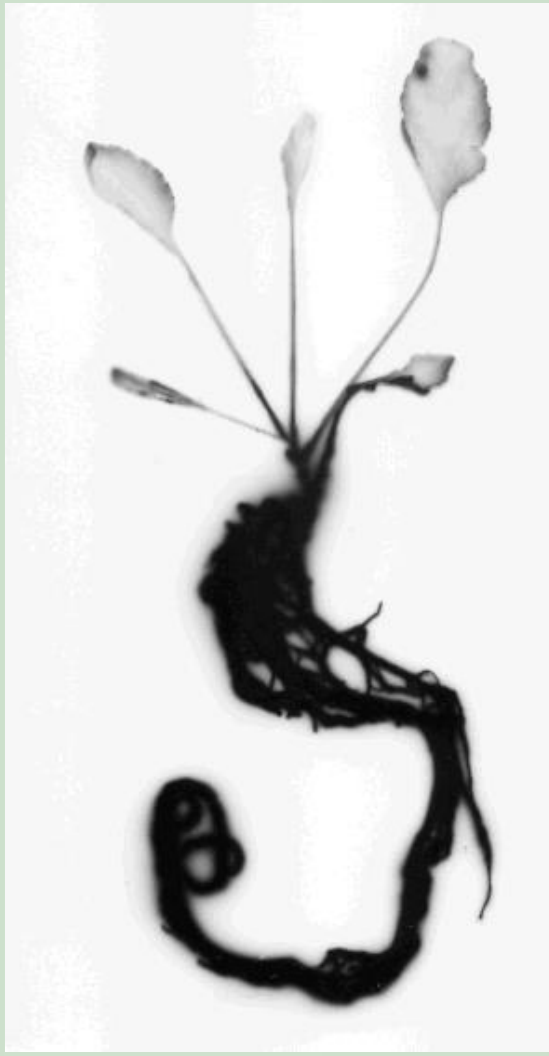
- Morfologie a biomasa linií s exprimovaným OPR (oxOPR) vystavených TNT.
  - A. Tři týdny stará kultura *Arabidopsis* rostoucí bez TNT
  - B. Vzhled kultury po 7 dnech od vystavení 200  $\mu$ M TNT.
  - C. Čerstvá váha biomasy po 2 týdnech.
- oxOPR - oxophytodienoat reductasa linie
- onr - pentaerythritol tetranitrat reduktasa linie
- WT - divoká forma



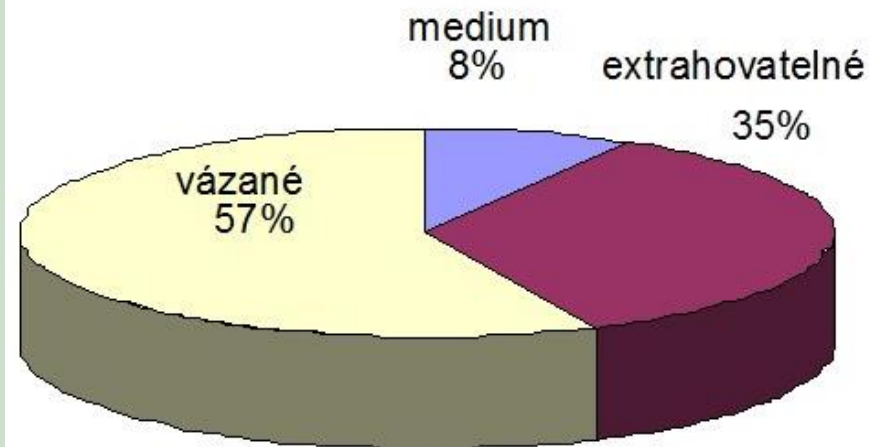
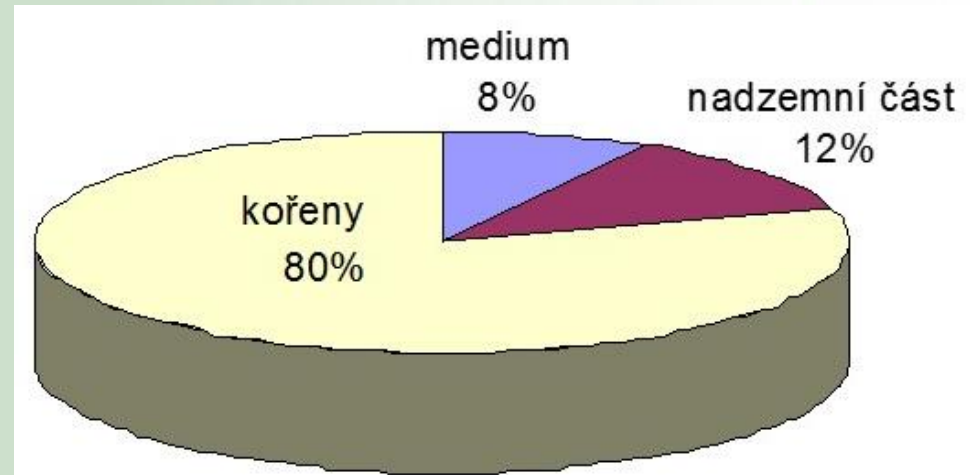
# DISTRIBUCE TNT V ROSTLINÁCH



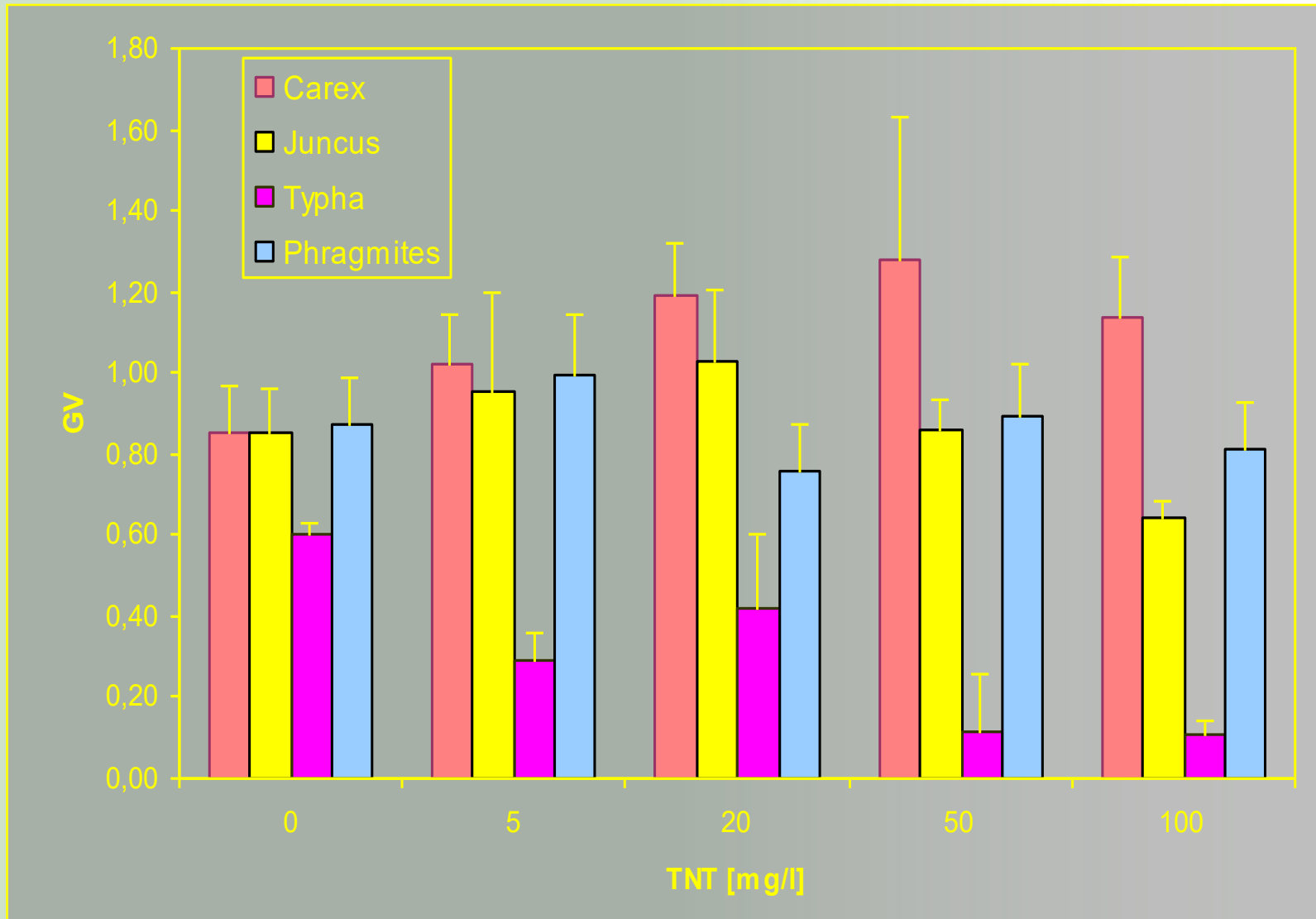
Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.



$^{14}\text{C}$ [ring] TNT  
*Senecio jacobeeae* L.



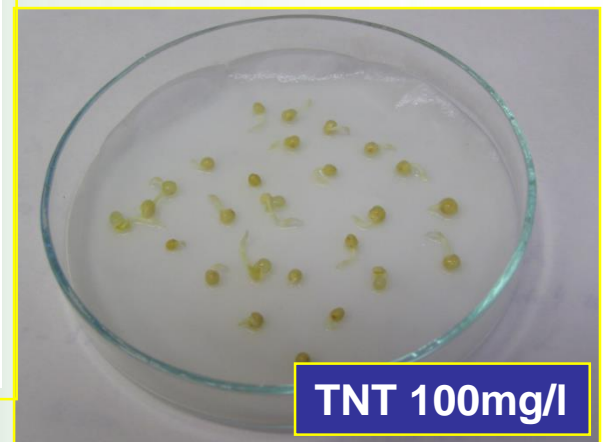
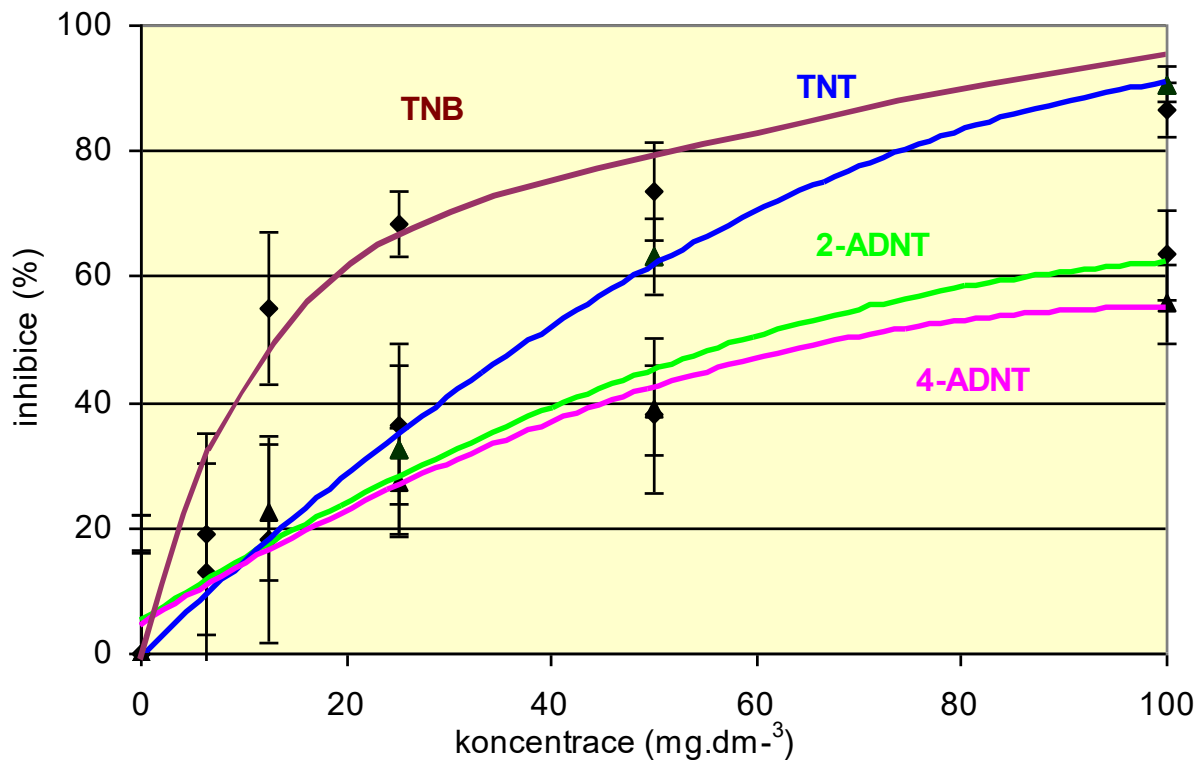
# FYTOTOXICITA TNT



# FYTOTOXICITA NITROSLOUČENIN

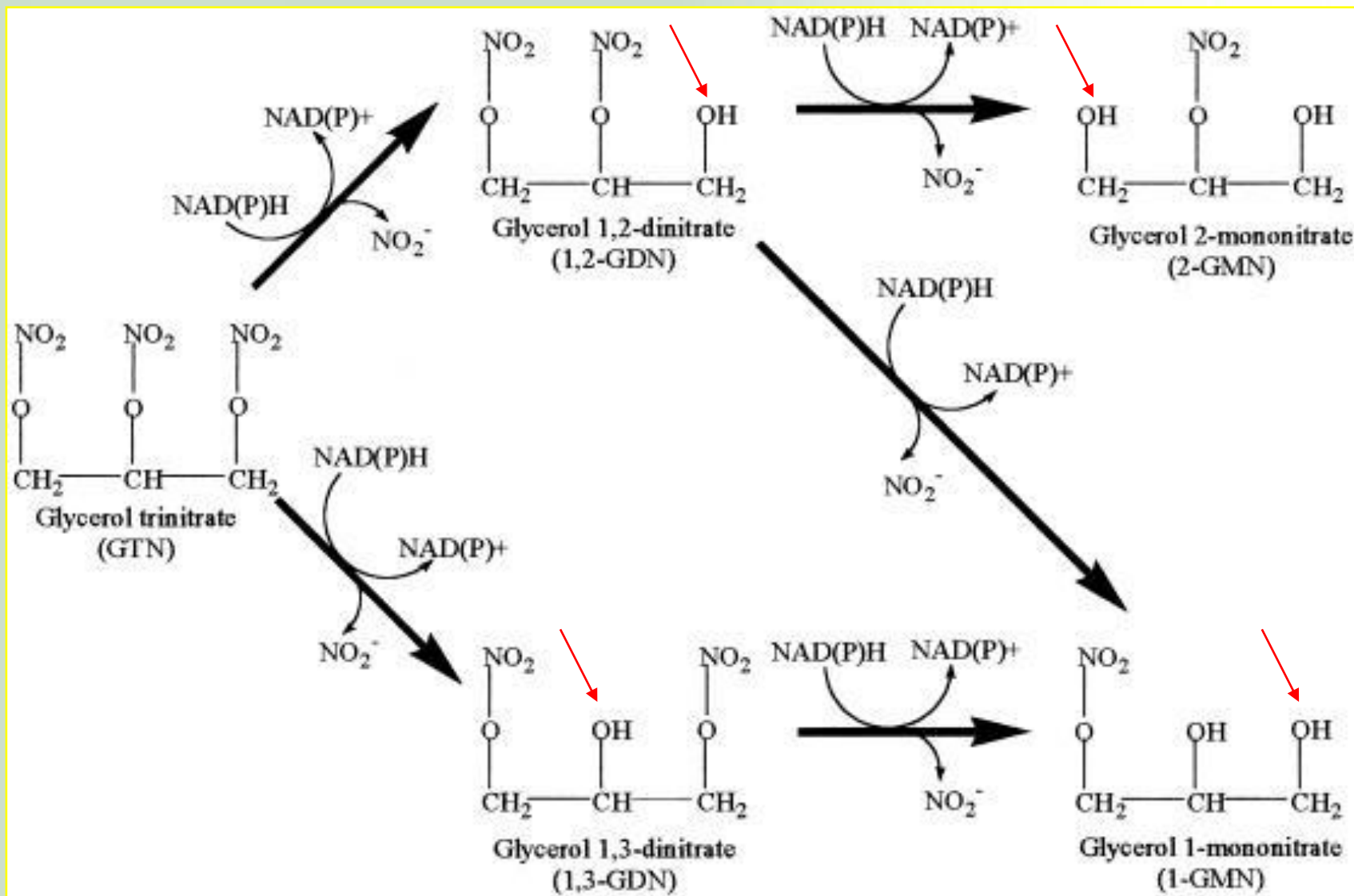
## Experiment

- Dle normy ISO 7346 jako inhibice růstu primárního kořene klíčících rostlin *Sinapis alba*

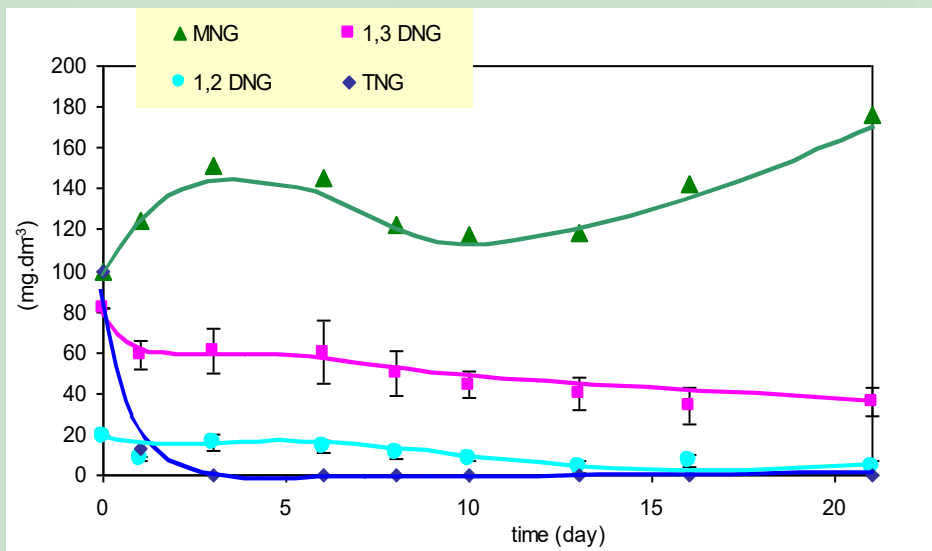
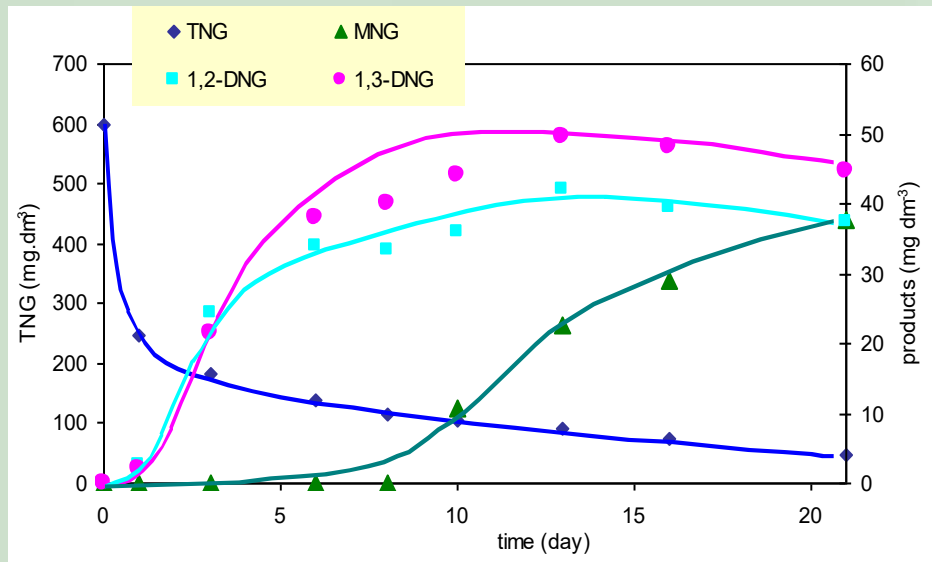




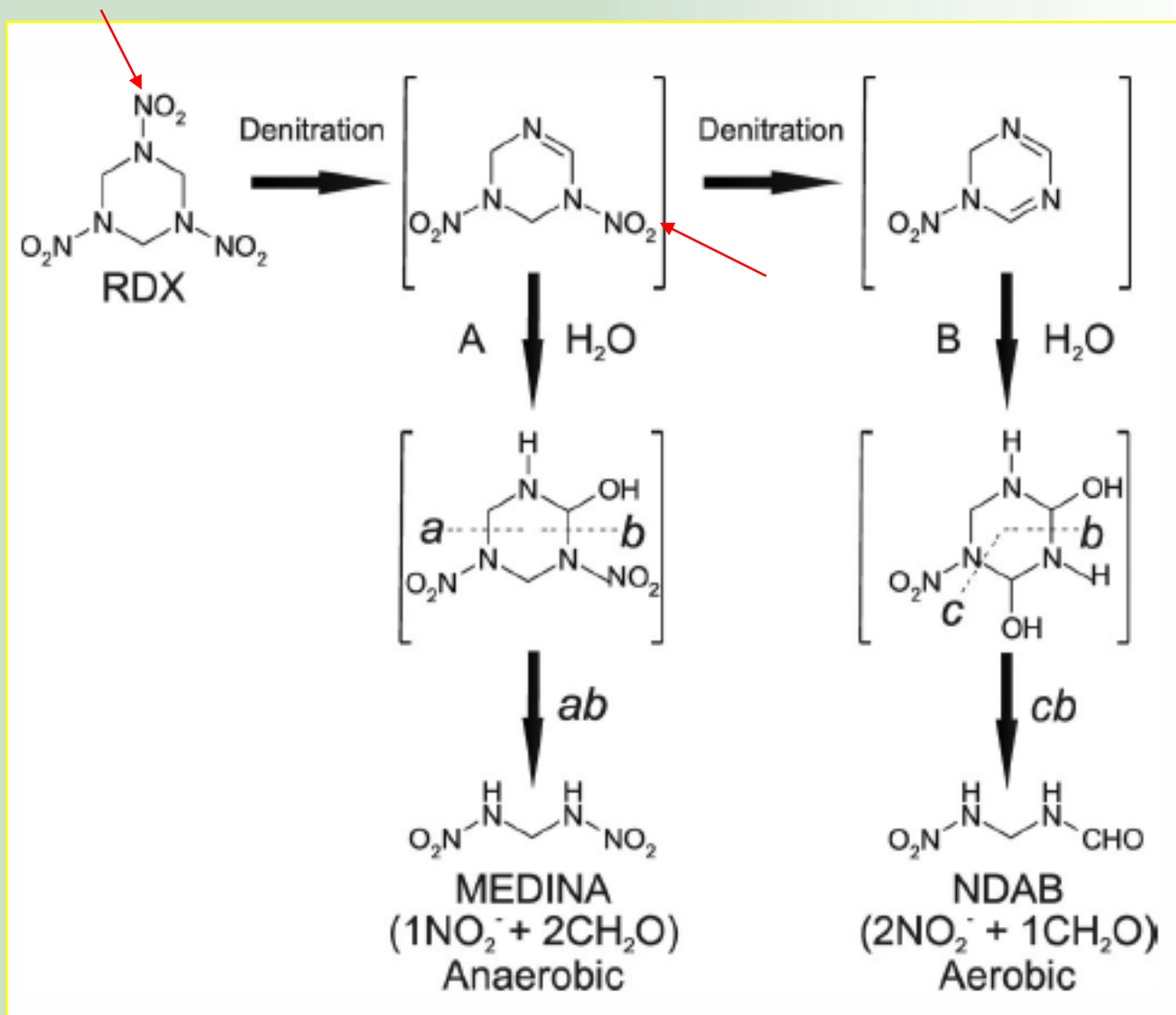
# DEGRADACE TNG



# DEGRADACE TNG



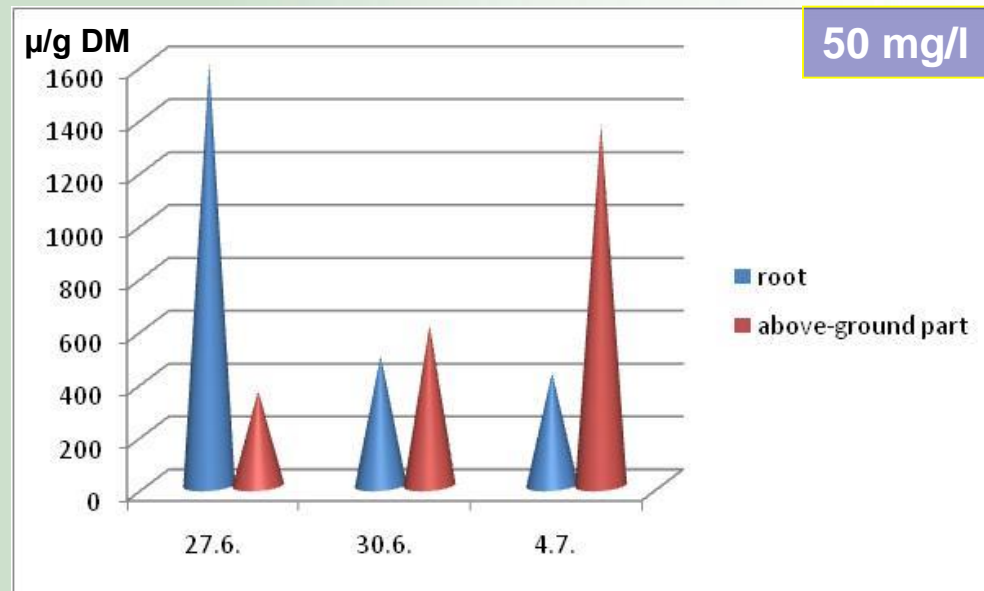
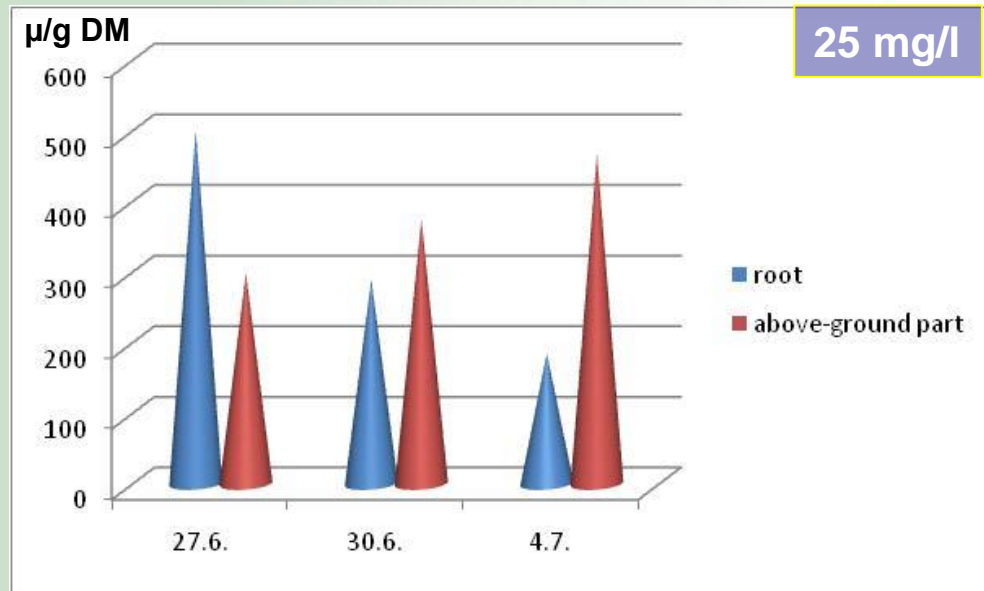
# DEGRADACE RDX



# DEGRADACE RDX



*Cannabis sativa* L. cv. Beniko



# SILVERTOWN (UK) – 19. ledna 1917



# NOVÉ KONTAMINANTY

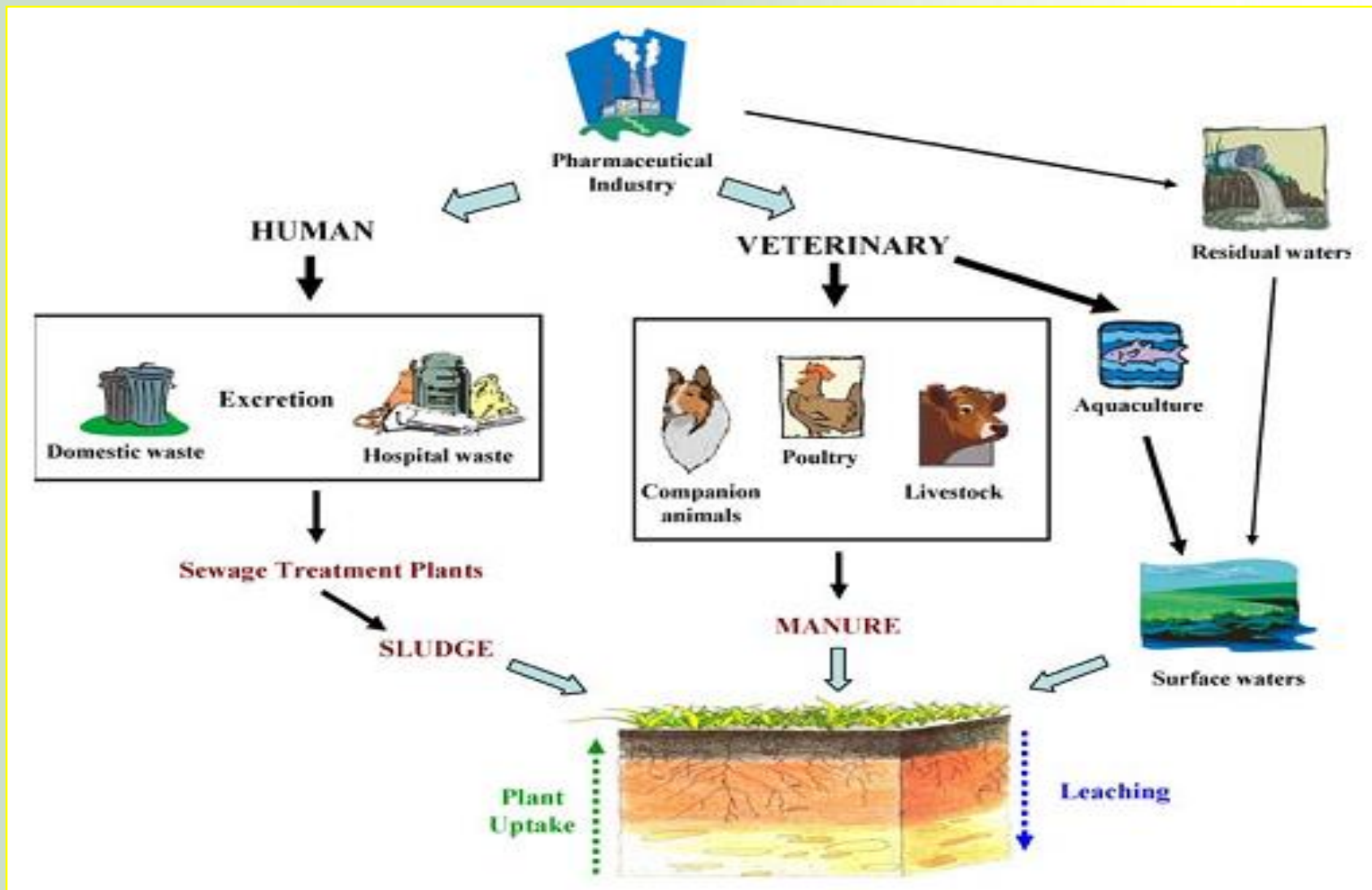
## Druhy

- Farmaceutika
- Retardanty hoření
- Antikoncepce
- Parfémy
- Prací prostředky
- Osobní kosmetika

## Zdroje



# DISTRIBUČNÍ MECHANIZMUS



# PŘÍČINY KONTAMINACE ŽP LÉČIVY



Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.

- Stárnutí populace
- Zvýšený počet cílových receptorů
- Individualizovaná terapie
- Nutraceutika (např. vitamíny)
- Kosmetika
- Citlivější analytické techniky
- Vývoj v oblasti toxikologie a ekotoxikologie





# SPOTŘEBA LÉČIV V ČR



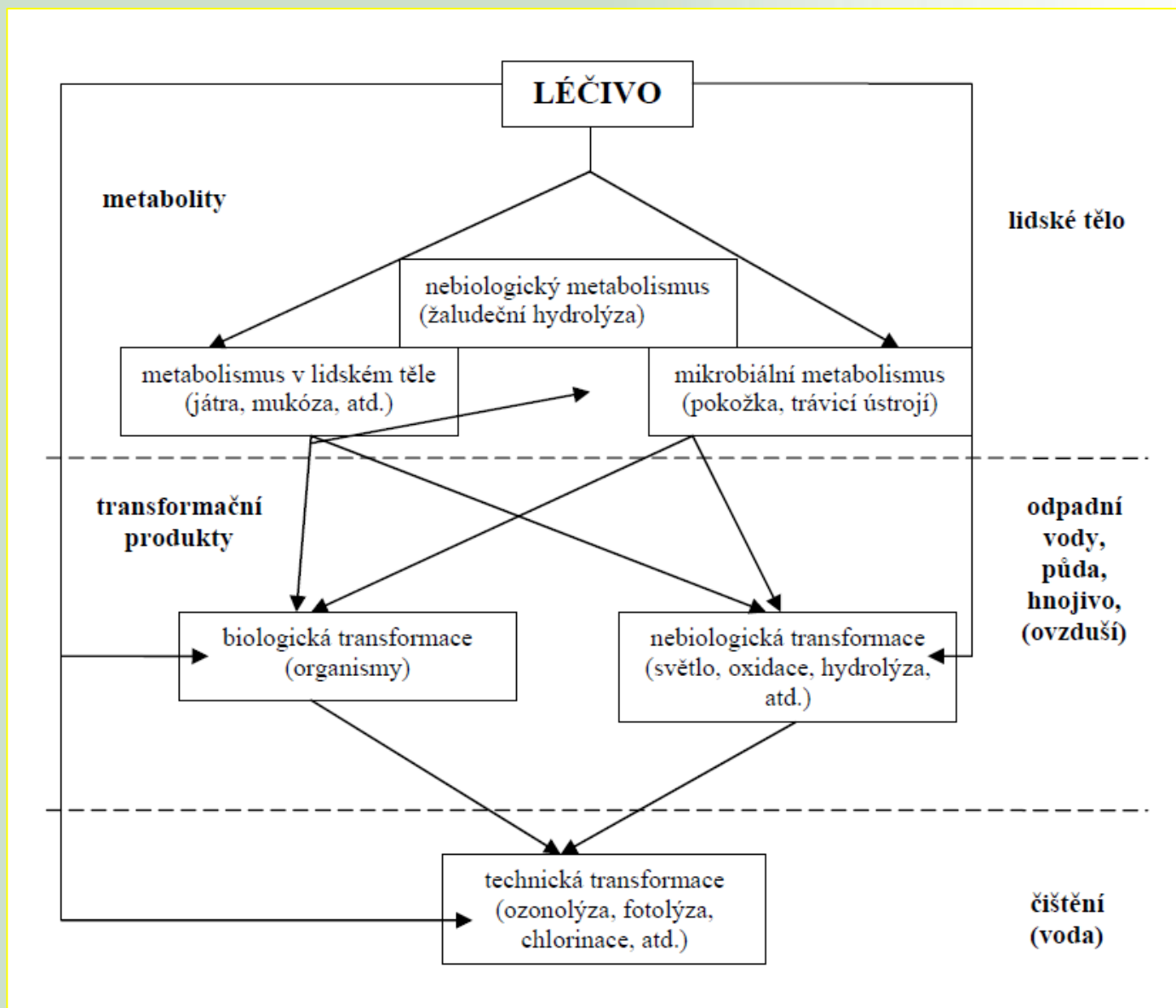
Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.

- Léčiva s největším objemem distribuce v počtu balení v roce 2007

**Kotyza J., Soudek P., Kafka Z., Vaněk T., Chemické Listy 103, 540-547 (2009)**

	Léčivá látka	Balení [mil]
1.	paracetamol	15,38
2.	elektrolyty parenterální	10,94
3.	ibuprofen	10,49
4.	kyselina acetylsalicylová (antikoagulancia, antitrombotika)	5,47
5.	paracetamol, kombinace mimo psycholeptik	4,69
6.	kyselina acetylsalicylová (analgetika, antipyretika)	4,08
7.	ambroxol	3,66
8.	xylometazolin	3,58
9.	atorvastatin	3,54
10.	metoprolol	3,54

# MOŽNOSTI ELIMINACE Z ŽP



# LÉČIVA V PŘÍRODĚ

- uvolňována postupně (od 50. let)
- zvýšený zájem v polovině 90. let
- různorodé látky (různé vlastnosti)
- těžko odhadnutelná toxicita
- prokázaný vliv na vodní organismy (střevle, žáby)
- úměrné prodeji léčiv na daném území
- široké koncentrační rozmezí (ng/l – mg/l)
- prakticky ve všech složkách (voda, půda)
- v ČR zatím nedostatek průzkumů
- nalezeny pouze estrogény v řádu ng/l



A normalní samec

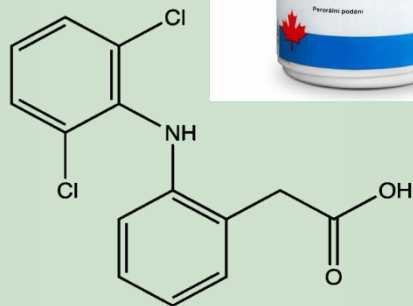
B samec exponovaný ženskými hormony

C normalní samička

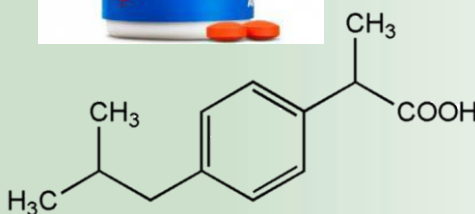
# TŘI NEJPOUŽÍVANEJŠÍ LÉČIVA A JEJICH VLASTNOSTI

## Základní informace

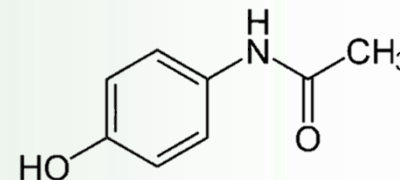
Účinná látka	log K <sub>ow</sub>	Rozpustnost (mg/ml)	Mr	Spotřeba (mil. ks. balení)
Diklofenak	0,7	2,43	312,15	3,91
Ibuprofen	3,97	0,021	206,28	10,49
Acetaminofen	0,46	14	151,16	15,38



diklofenak



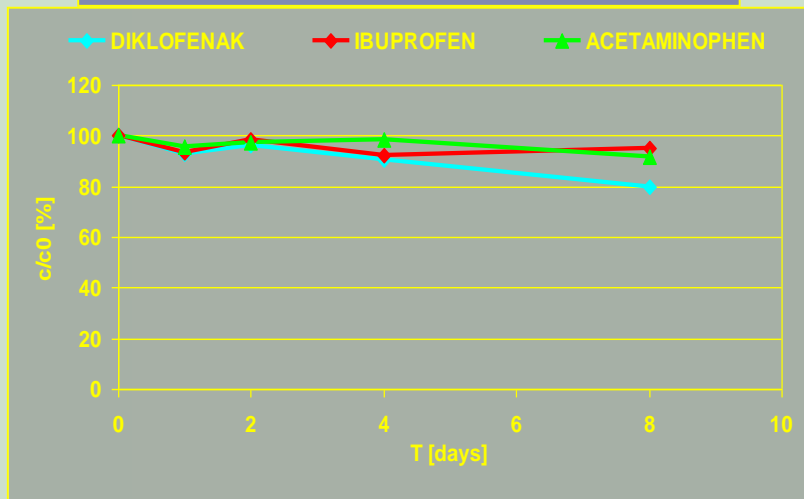
ibuprofen



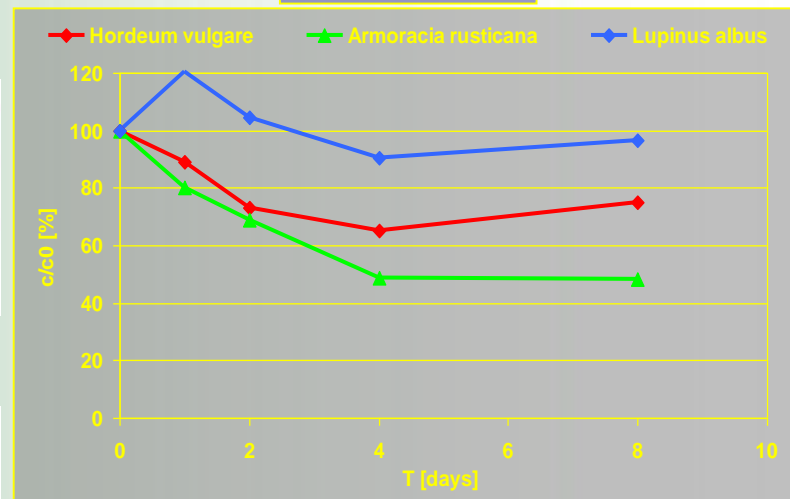
acetaminofen

# DEGRADACE FARMAK

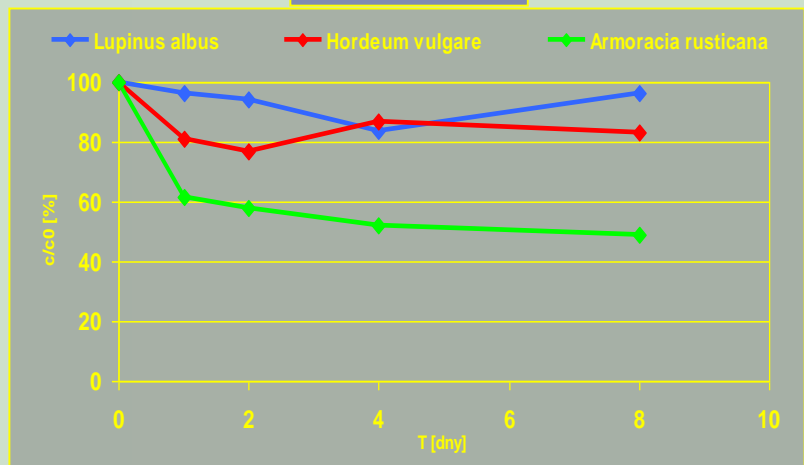
## Degradace v mediu bez rostlin



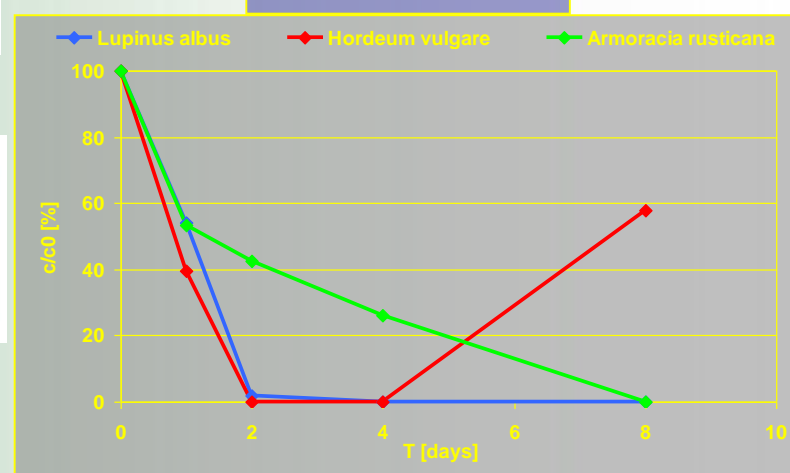
## Diklofenak



## Ibuprofen



## Acetaminofen



# TRANSLOKACE FARMAK

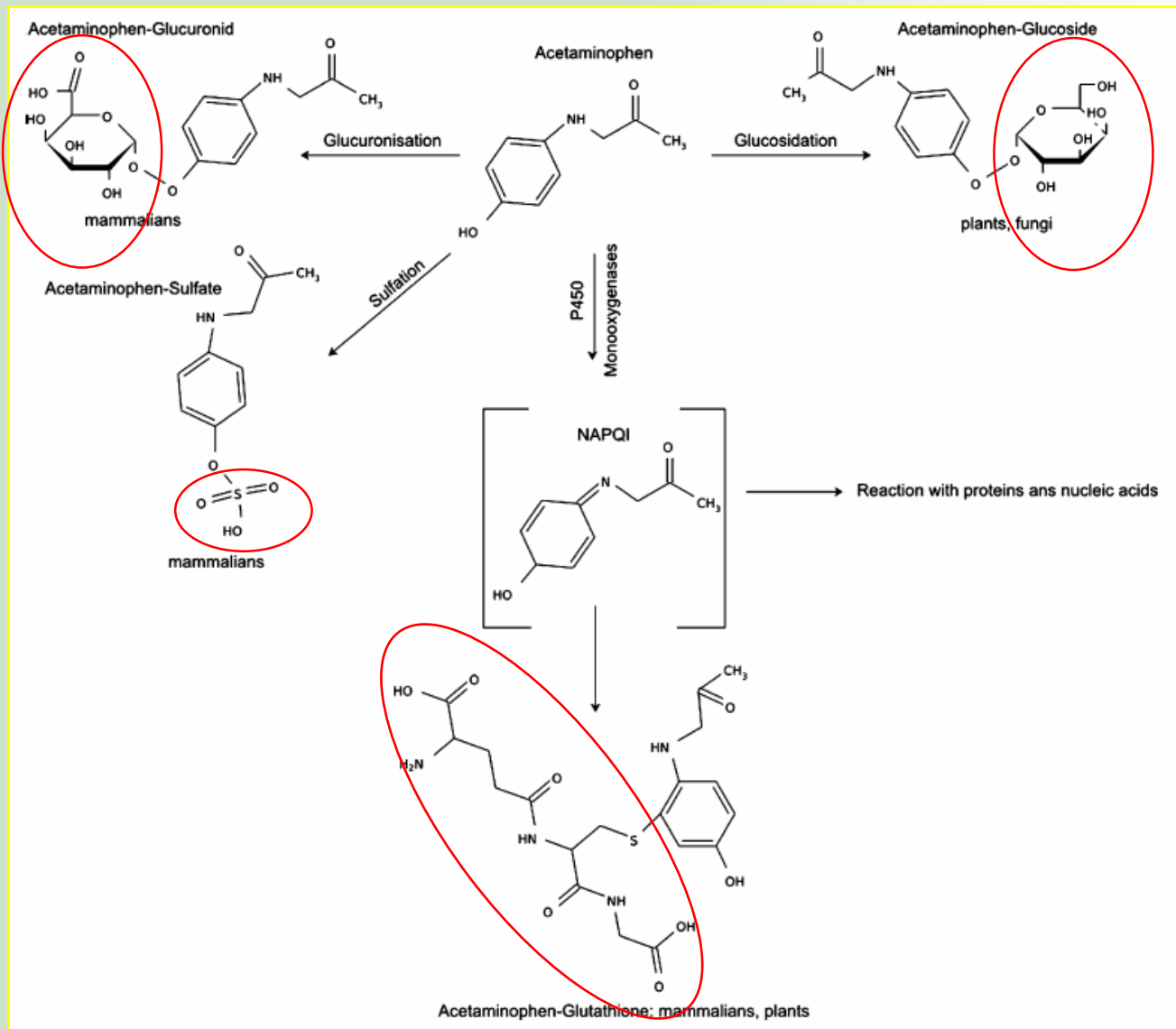


Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.

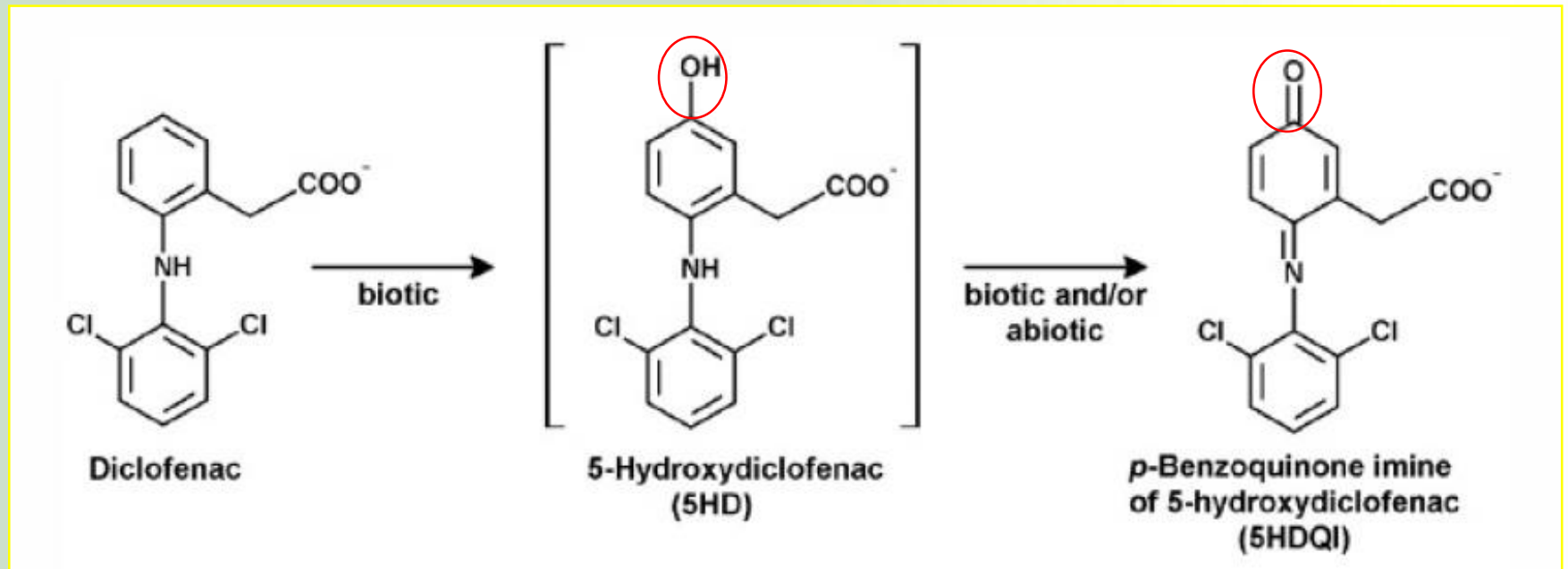


<sup>14</sup>C[ring] acetaminofen  
*Armoracia rusticana* L.

# DEGRADACE ACETAMINOFENU

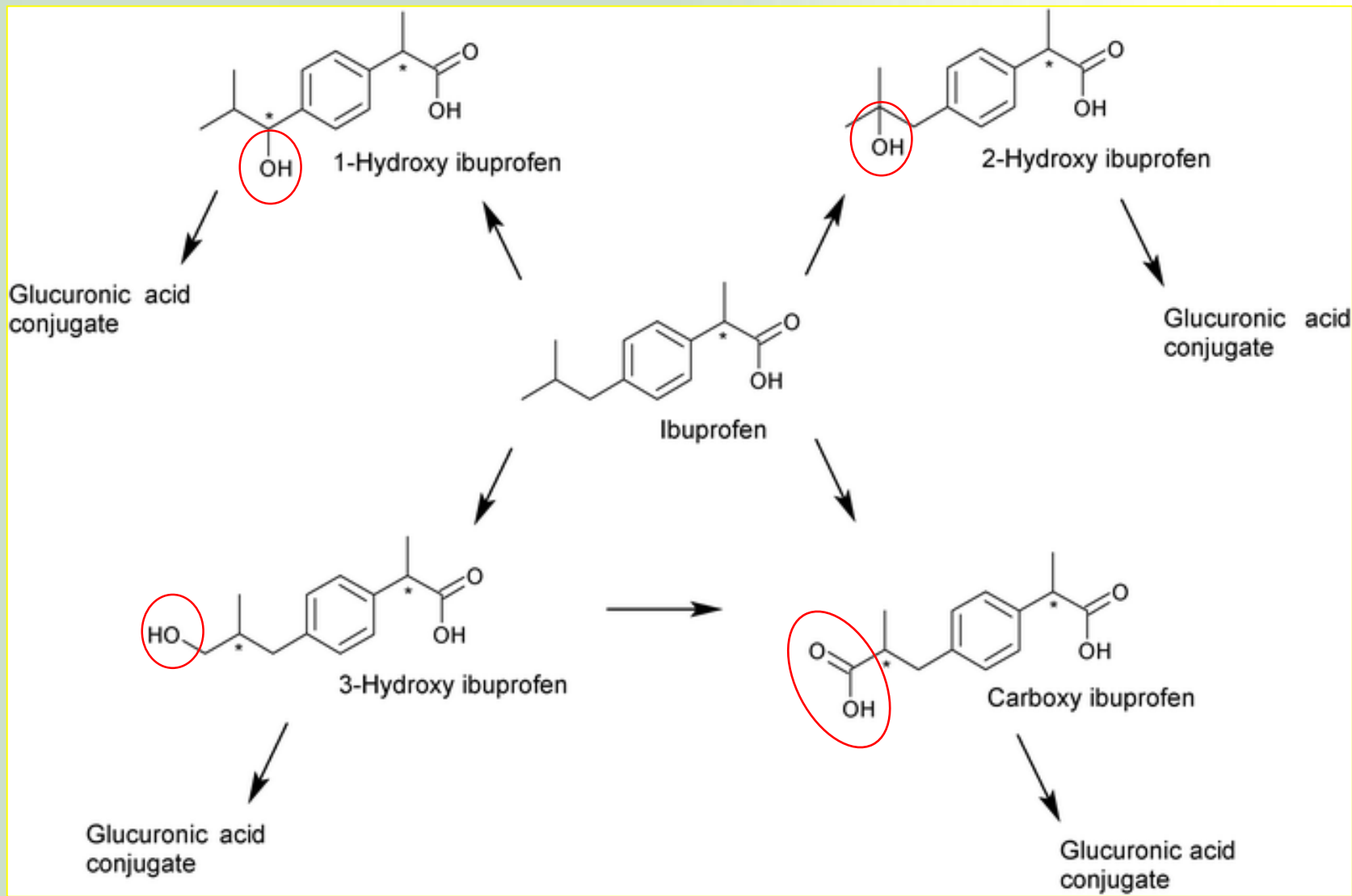


# DEGRADACE DIKLOFENAKU



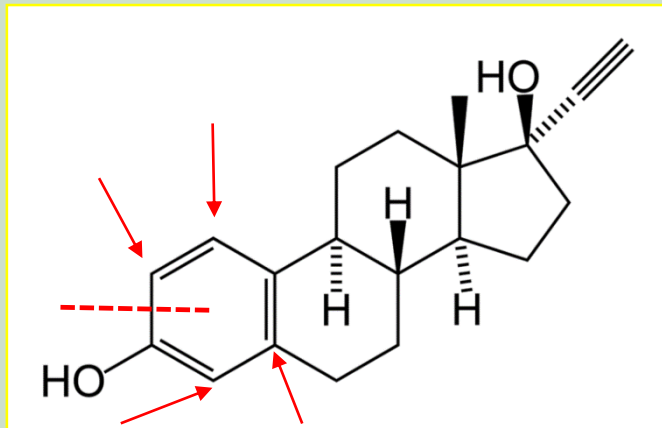


# DEGRADACE IBUPROFENU



# HORMONÁLNÍ ANTIKONCEPCE

- Přírodní estrogeny, estron (E1) a estradiol (E2), a syntetický estrogen ethinylestradiol (EE2) vylučovány ženami v moči a stolici do odpadních vod.
- Hormony odcházejí přes čističky odpadních vod do životního prostředí.
- V prostředí způsobují endokrinní disrupci, která zahrnuje ovlivnění sexuálního vývoje a reprodukce u rybí populace.
- Průměrné odstranění estrogenů v aktivovaném kalu se pohybuje okolo 78% pro estron, 91% pro estradiol a 76% pro ethinylestradiol.

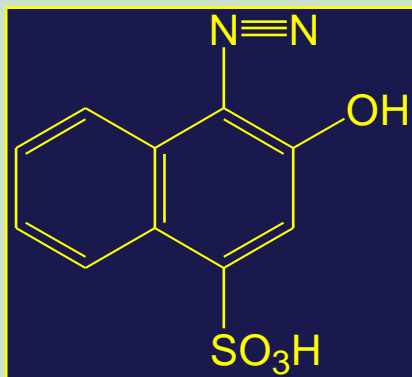


**Ethinylestradiol**

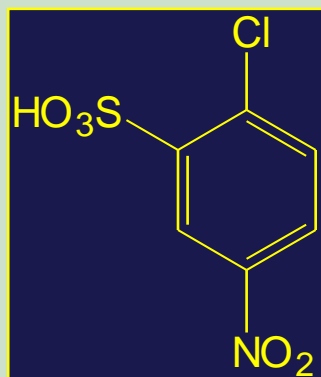


# PREKURZORY SYNTETICKÝCH BARVIV

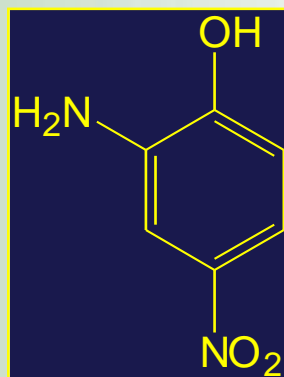
- Naftalen sulfonové kyseliny jsou důležitými prekurzory pro meziprodukty barev, smáčedel a dispersantů.
- Prvním krokem biodegradace je vnesení kyslíku proti dvojné vazbě nesoucí sulfonovou skupinu vedoucí k její eliminaci, které je katalyzováno dioxygenasami.
- Degradace se účastní také ligninasy a peroxidasy.



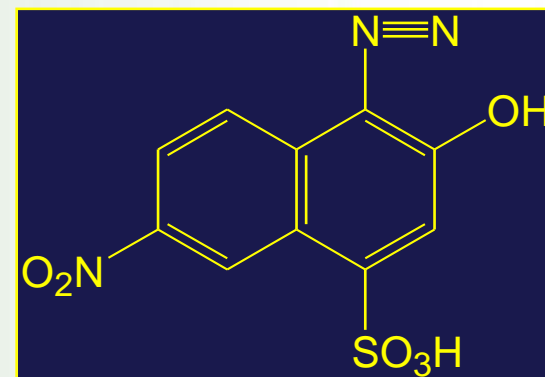
1-diazo-2-naftol-4-sulfonová kyselina



4-nitrochlorbenzen-6-sulfonová kyselina



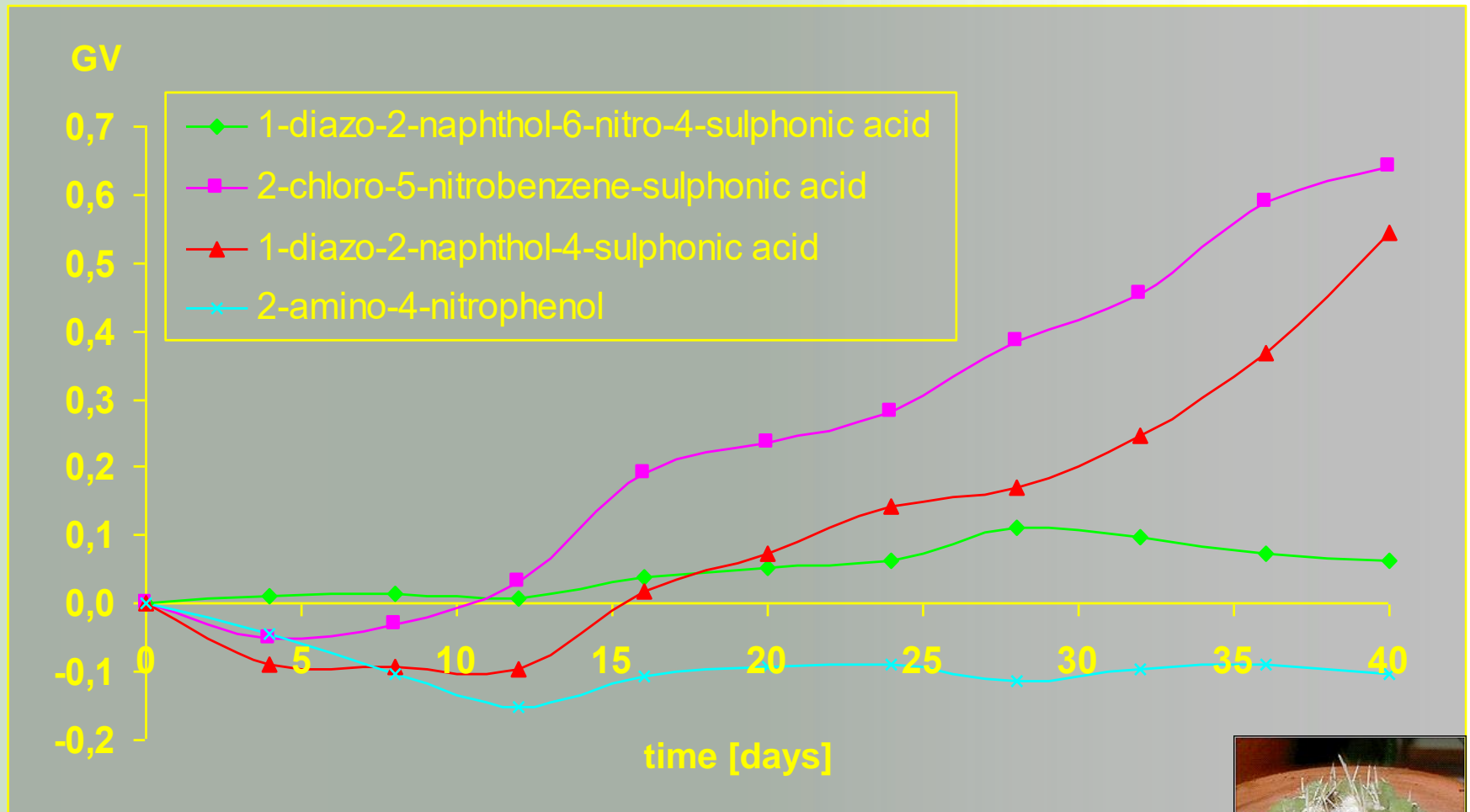
4-nitro-2-aminofenol



6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfonová kyselina



# RŮST *IN VITRO* KULTURY

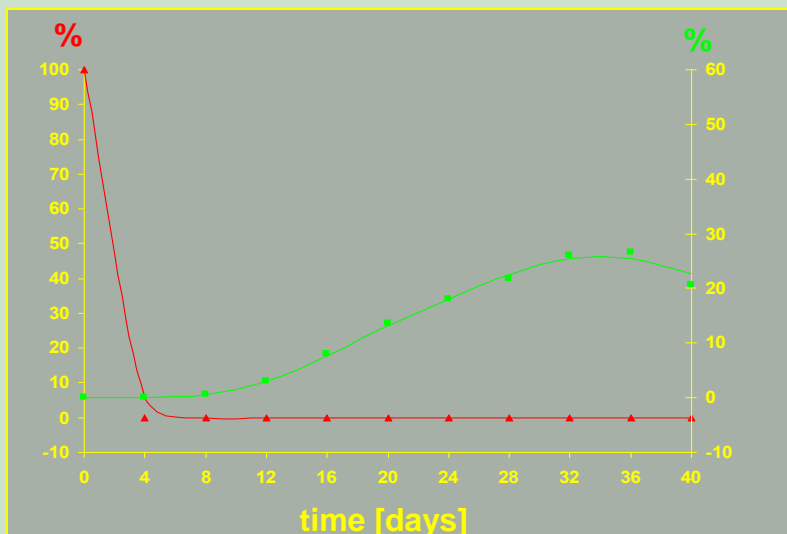


*Strombocactus disciformis*

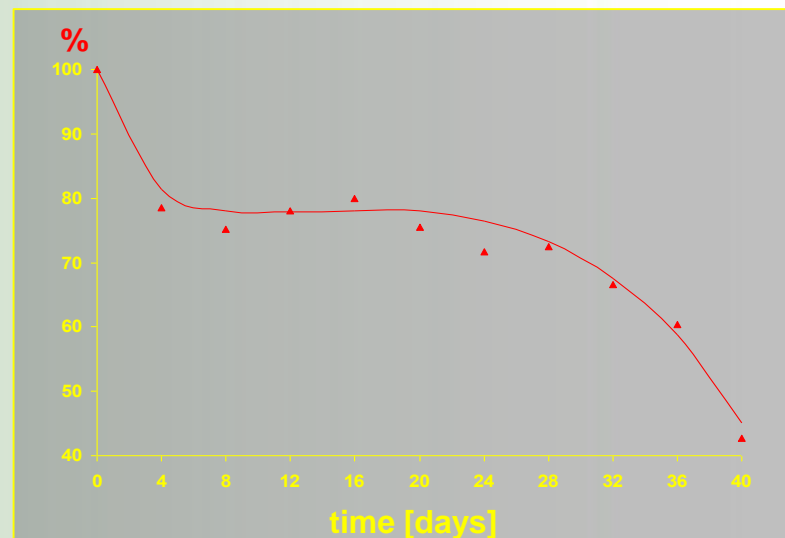




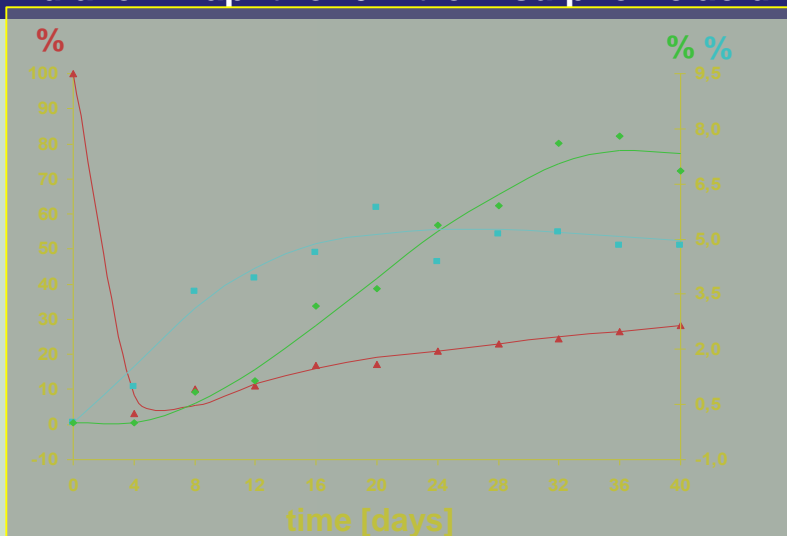
# DEGRADACE NSA



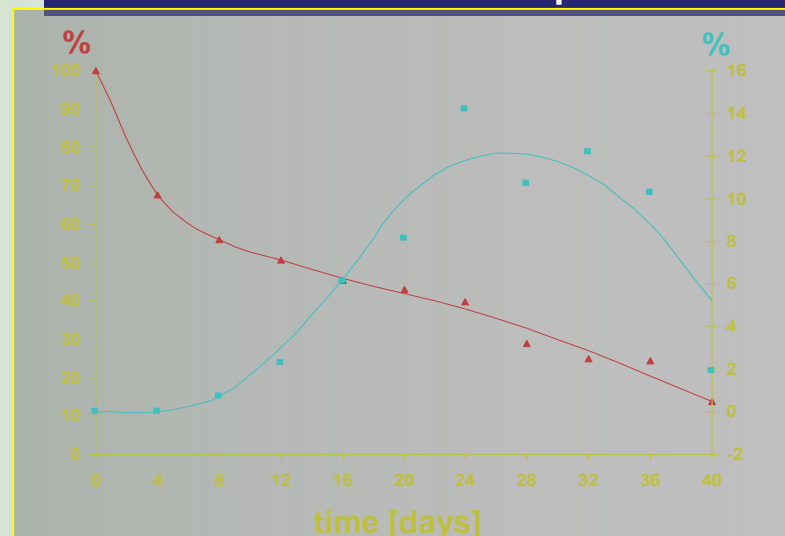
1-diazo-2-naphthol-6-nitro-4-sulphonic acid



2-chloro-5-nitrobenzene-sulphonic acid



1-diazo-2-naphthol-4-sulphonic acid



2-amino-4-nitro phenol

# BROMOVANÉ RETARDANTY HOŘENÍ



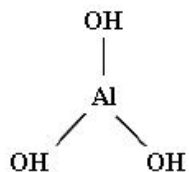
Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.

- Bromované retardanty hoření jsou v rámci této skupiny nejvíce zastoupeny. Jsou velmi efektivní při výrobě plastů a textilií. Aplikují se jako prevence požárů elektroniky, oblečení a nábytku.

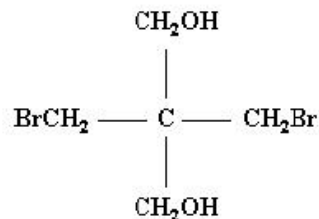
Polymer	Obsah[%]	Substance
Polystyrenová pěna	0,8–4	HBCD
Tvrzený polystyren	11–15	DecaBDE, bromovaný polystyren
Epoxydové pryskyřice	0-0,1	TBBPA
Polyamidy	13–16	DecaBDE, bromovaný polystyren
Polyolefiny	5–8	DecaBDE, propylen dibromo styren
Polyurethany	n/a	nejsou dostupné BRH
Polyterephthalaty	8–11	bromovaný polystyren
Nenasycené polyestery	13–28	TBBPA
Polycarbonaty	4–6	bromovaný polystyren
Styrenové kopolymery	12–15	bromovaný polystyren

# RETARDANTY HOŘENÍ

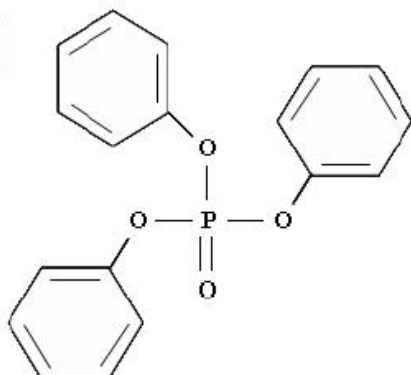
A



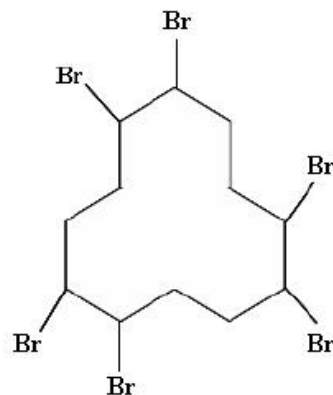
D



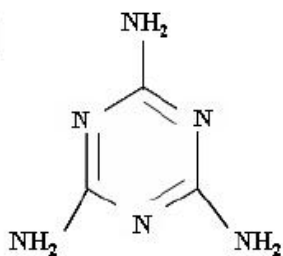
B



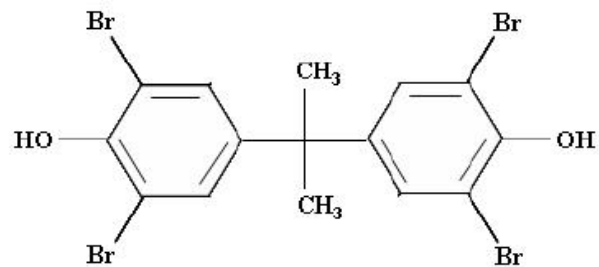
E



C

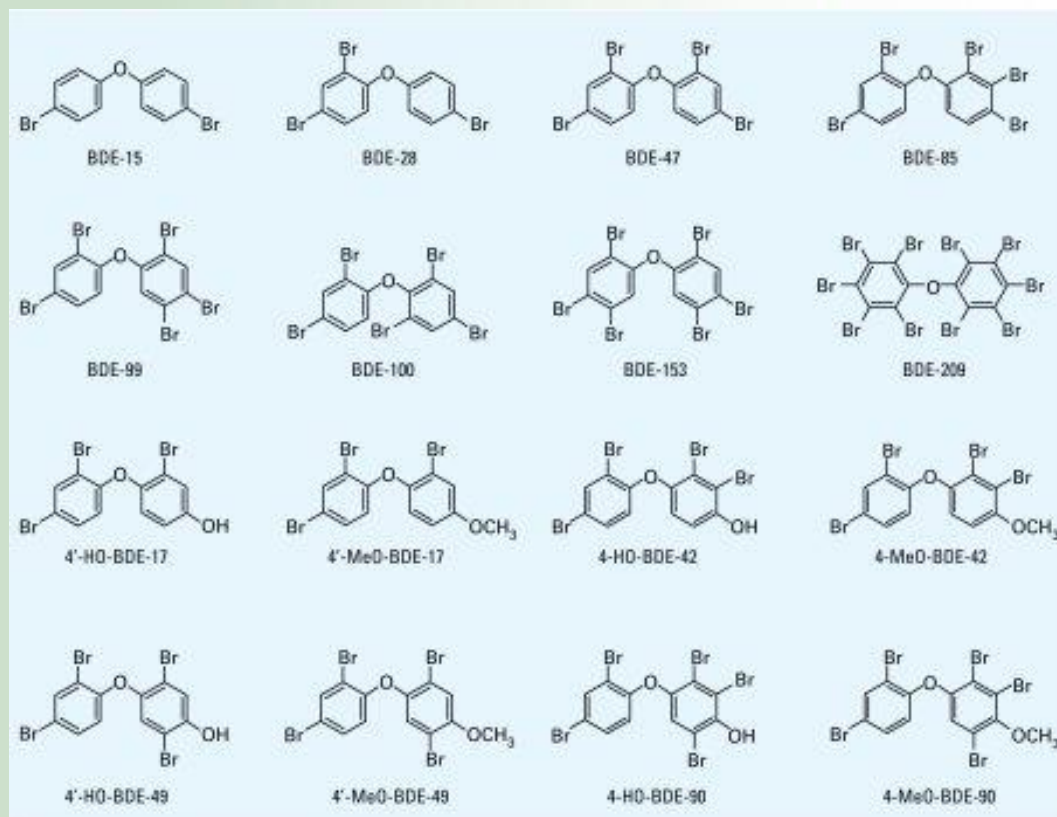
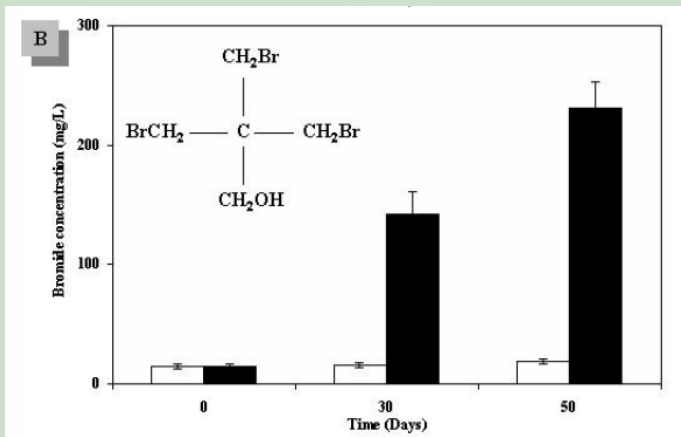
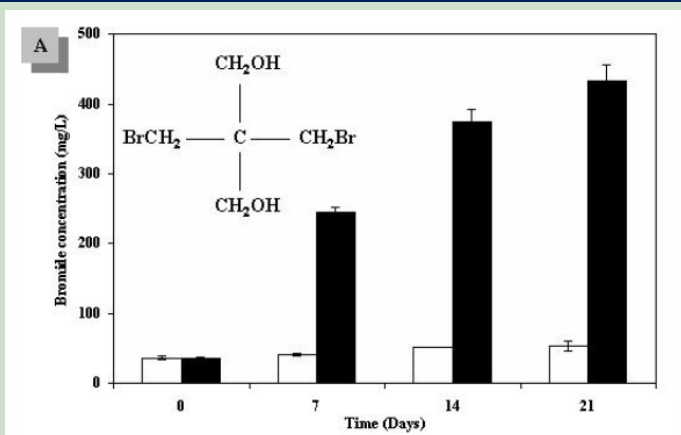


F



# BROMOVANÉ RETARDANTY HOŘENÍ

- Debromace DBNPG a TBNPA pomocí bakteriálního konsorcia. Nárůst koncentrace bromu v obou kulturách

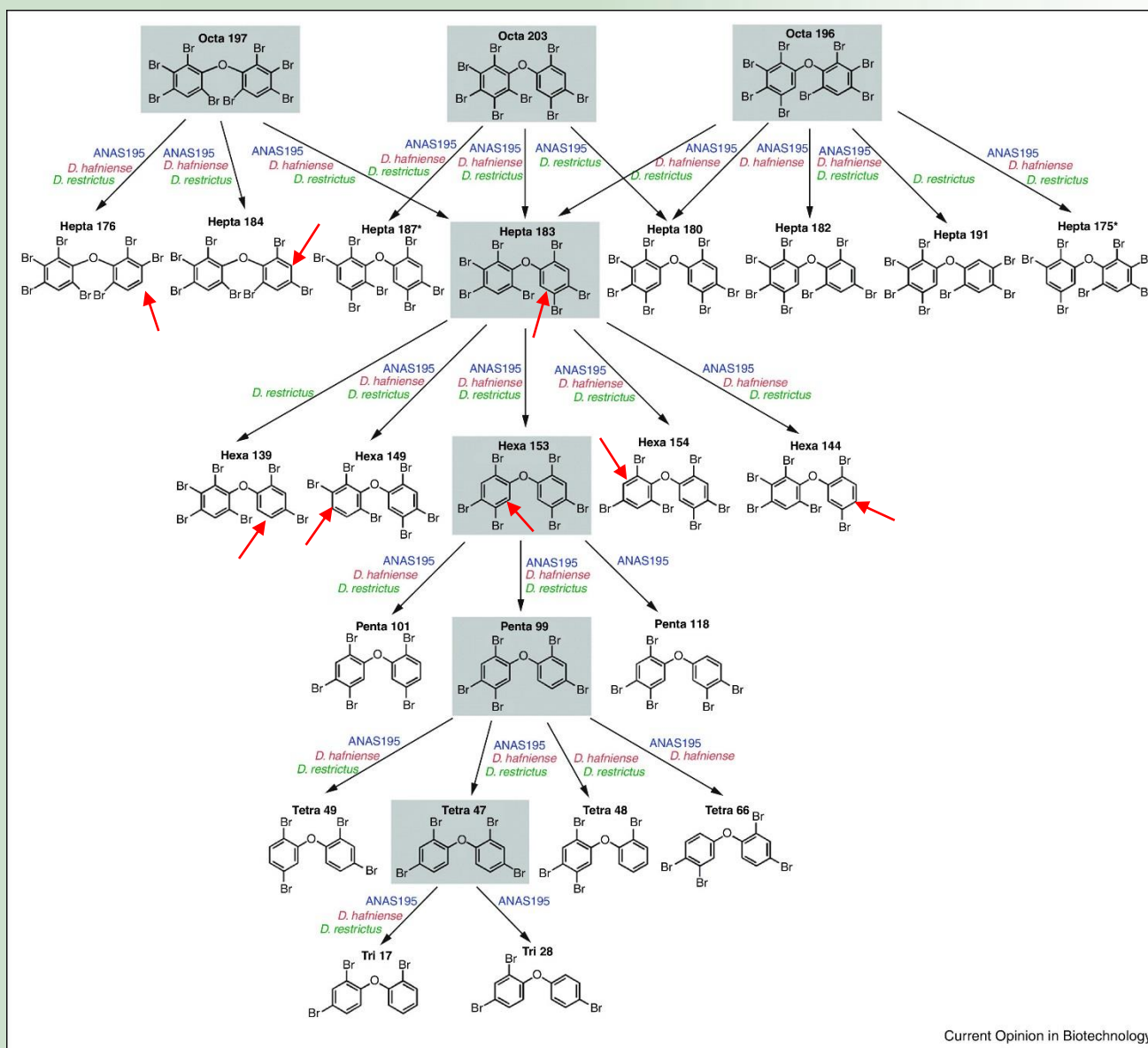




# MIKROB. DEGRADACE BROMOVANÝCH RETARDANTŮ HOŘENÍ

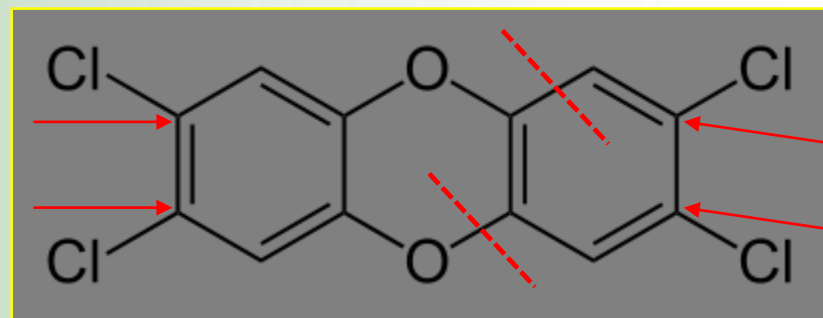


Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.



# DIOXINY

- Jako dioxiny je souhrnně označováno 210 chemických látek ze dvou skupin - polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDDs) a polychlorované dibenzofurany (PCDFs).
- Jako vedlejší produkt při výrobě herbicidů, resp. jejich polotovarů jako 2,4,5-trichlorofenolu a 2(2,4,5-trichlorofenoxy)propionové kyseliny.
- Byl například významnou nežádoucí příměsí postřiku Agent Orange, Dioxin také zamořil v 60. letech 20. století areál podniku Spolana Neratovice, který vyráběl a dodával dioxinem kontaminovanou složku pro výrobu Agent Orange.
- Dioxin je prakticky nerozpustný ve vodě. Přijat potravou se hromadí v tukových tkáních živočichů včetně člověka.



# VIETNAMSKÁ VÁLKA – 1964-1975



Ústav experimentální  
botaniky AV ČR, v. v. i.



