

Organické látky ve vodách – část II

Organicky vázané halogeny

Halogenderiváty (halogenové uhlovodíky, v anglické odborné literatuře *haloalkanes*, jde-li o deriváty alkanů) jsou deriváty uhlovodíků, které vznikly substitucí alespoň jednoho atomu vodíku daného uhlovodíku halogenem.

Mnohé z halogenovaných organických látek se ve vodách vyskytují poměrně často, a navíc mnoho z nich patří mezi prioritní polutanty. To vedlo ke snaze o jejich sumární stanovení, aniž by bylo nutné identifikovat jednotlivá individua. Při sumárním stanovení se halogenované organické látky obvykle napřed izolují adsorpcí nebo extrakcí a podle potřeby se rozlišují i těkavé a netěkavé podíly. Rozlišují se následující základní skupiny organicky vázaných halogenů (jako obvykle je pro halogeny použita značka X):

- TOX (*total organic halogens*) – celkové organicky vázané halogeny
- DOX (*dissolved organic halogens*) – celkové rozpuštěné organicky vázané halogeny
- AOX (*adsorbable organic halogens*) – adsorbovatelné organicky vázané halogeny
- EOX (*extractable organic halogens*) – extrahovatelné organicky vázané halogeny
- POX (*purgeable organic halogens*) – těkavé organicky vázané halogeny vytěsnitelné při 60 °C
- VOX (*volatile organic halogens*) – totéž jako POX, ale vytěsnitelné při 95 °C (definice není v literatuře jednotná. Někdy se touto zkratkou rozumí nerozpuštěné organicky vázané halogeny (*particulate organic halogens*))
- TX (*total halogens*) – celkové halogeny, organické i anorganické

Nejčastěji se stanovují AOX. Při standardním provedení analýzy AOX se nerozlišuje mezi sloučeninami chloru, bromu a jodu.

V pitné vodě, k jejímuž hygienickému zabezpečení se používá **chlorace**, jsou AOX vždy prokazatelné v důsledku tvorby THM (trihalogenmethanů), které vznikají chlorací např. huminových látek. V pitných vodách podzemního původu je koncentrace AOX obvykle nižší než 5 µg.l⁻¹, avšak v pitných vodách povrchového původu se může pohybovat i v desítkách µg.l⁻¹.

V čistých povrchových vodách se nacházejí koncentrace AOX v jednotkách µg.l⁻¹, avšak v průmyslově znečištěných vodách mohou tyto koncentrace dosahovat desítek µg.l⁻¹ a pod významnými zdroji znečištění různými chlorderiváty mohou koncentrace dosahovat i 1 000 µg.l⁻¹. **V městských odpadních vodách** se v závislosti na průmyslovém znečištění pohybují koncentrace AOX obvykle v desítkách až stovkách µg.l⁻¹. **V některých průmyslových odpadních vodách** (např. v odpadních vodách z povrchové úpravy kovů, pokud se pro odmašťování používají chlorované uhlovodíky), se mohou hodnoty AOX pohybovat i v jednotkách mg.l⁻¹.

V požadavcích na jakost **pitné, balené kojenecké a pramenité vody** není hodnota AOX uvedena. V požadavcích na jakost surové vody pro přípravu pitné vody závisí hodnota AOX na kategorii surové vody a pohybuje se od 0,01 mg.l⁻¹ do 0,03 mg.l⁻¹.

Pro povrchové vody platí pro AOX obecný imisní standard 35 µg.l⁻¹ (Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.). V ČSN 75 7221 Klasifikace jakosti povrchových vod se u I. třídy (neznečištěná voda) udává mezní hodnota AOX pod 10 µg.l⁻¹ a u poslední třídy (velmi silně znečištěná voda) nad 40 µg.l⁻¹.

Hodnota AOX **nepatří mezi orientační ukazatele pro stanovení míry znečištění průmyslových odpadních vod vypouštěných do kanalizace**, avšak patří mezi ukazatele znečištění odpadních vod pro výpočet poplatku za znečištění vypouštěnými odpadními vodami (limit zpoplatnění je 0,2 mg.l⁻¹).

Pro průmyslové odpadní vody vypouštěné do vod povrchových jsou předepsány např. tyto přípustné hodnoty AOX:

- 0,5 mg.l⁻¹ výroba léčiv, zpracování mléka, výroba piva
- 1,0 mg.l⁻¹ výroba sulfitové a sulfátové buničiny
- 2,0 mg.l⁻¹ barevná metalurgie, povrchová úprava kovů, tepelná úprava kovů, smaltování, lakování, obrábění, elektrotechnické výroby
- 5,0 mg.l⁻¹ výroba papíru, textilní průmysl, bělení buničiny

Na závěr je nutné dodat, že význam interpretace stanovení AOX byl v posledních letech podroben kritice. Ukázalo se např., že řada organických halogenderivátů může být původu přírodního (např. v eutrofizovaných vodách, v říčních sedimentech a kalech), takže výsledky stanovení AOX nemusí být vždy mírou antropogenního znečištění prostředí toxickými organickými halogenderiváty.

Nepolární extrahovatelné látky (NEL)

Nepolární extrahovatelné látky (NEL) jsou alifatické, alicyklické, aromatické a alkylaromatické uhlovodíky s dlouhými nebo rozvětvenými řetězci. Jedná se o látky biologicky obtížně rozložitelné, které se do přírodních vod dostávají s vodami odpadními, zejména při různých haváriích. Dříve byly označovány jako **látky ropné**, protože v ropě a jejích produktech tvoří převažující složku. Ropa však obsahuje kromě uhlovodíků také různé sloučeniny síry, dusíku a kyslíku, které patří rovněž mezi „ropné látky“. Navíc, uhlovodíky, které se nacházejí ve vodách, **nemusejí být vždy ropného původu**, ale mohou vznikat **biologickými pochody**. Mohou tedy být i **původu přírodního**. Proto se od původního názvu „ropné látky“ upustilo a hovoří se o **nepolárních extrahovatelných látkách (NEL)**. Tento název je přesnější i proto, že za daných uzančních podmínek jsou kromě uhlovodíků současně stanoveny i další nepolární látky, např. chlorované organické deriváty neropného původu.

K hlavním zdrojům NEL patří zejména petrochemický průmysl, dále strojírenský a hutní průmysl, odpady z autoopraven, splachy ze silnic a havarijní úniky topných olejů a odpadní vody

splaškové, i průmyslové. Ale jak již bylo uvedeno, zejména velmi nízké koncentrace NEL v přírodních vodách nemusí být vždy důsledkem znečištění ropnými látkami, ale mohou být přírodního původu.

Nepolární extrahovatelné látky (NEL) ve vodě (především ve stojatých, nebo pomalu tekoucích vodách) vytvářejí **emulze**, film nebo **souvislou vrstvu na hladině** a mohou se také ve vodě **rozpouštět**. Zastoupení jednotlivých forem je podmíněno řadou faktorů, např. teplotou, tlakem, chemickým složením vody, druhem znečištění, typem nepolární látky, mícháním nebo prouděním. Každá změna těchto faktorů má za následek změnu v zastoupení jednotlivých forem výskytu, např. v důsledku odparu těkavých složek apod.

Při znečištění tekoucích vod se většinou nevytvářejí ucelené pokryvy na hladině, ale dochází k tvorbě emulze, mechanickému znečištění žaber ryb a ke snížení jejich dýchací kapacity. Navíc, NEL, jejichž značný podíl tvoří obvykle ropné produkty, obsahují různé vysoce toxické a ve vodě rozpustné složky, které pronikají do organismu ryb a vyvolávají přímé otravy. U vodních ptáků dochází při jejich povrchové kontaminaci k narušení vodotěsnosti a tepelně izolačních vlastností peří. Při jejich průniku vaječnou skořápkou dochází k poškození embryí a při perorálním příjmu (při čištění kontaminovaného peří či příjmu kontaminované potravy) k celkovému poškození organismu.

Pokud jde o **toxicitu těchto látek pro vodní organismy**, letální koncentrace ropy a ropných produktů se značně liší. Uvádí se, že lehčí frakce ropy (petrolej, benzín) jsou podstatně toxičtější než těžší frakce (oleje). Dlouhodobé působení ropy (vztaženo na celkové množství uhlovodíků) v koncentraci od $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ nebo krátkodobé působení koncentrací vyšších než 100 mg.l^{-1} může způsobit úhyn ryb. Podstatně citlivější než dospělé ryby jsou potom jikry, larvy a juvenilní jedinci .

Dalším významným negativním důsledkem působení ropných látek je **zhoršení senzorických vlastností** masa ryb, které se projeví v přítomnosti těchto látek ve vodě již od koncentrace $0,02 - 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Ropné produkty se velmi pomalu odbourávají, kumulují se v sedimentech toků a nádrží a přecházejí do potravního řetězce ryb.

Podstatou stanovení NEL je jejich extrakce ze vzorku vody organickým rozpouštědlem s následným odstraněním slabě polárních organických látek sorpcí na silikagelu nebo Florisilu. Pokud se po extrakci vypustí sorpční stupeň a analyzuje se směs látek izolovaných pouhou extrakcí, hovoří se o stanovení **extrahovatelných látek (EL)**. Extrahovatelné látky zahrnují nepolární, slabě polární i silněji polární organické látky (např. oleje a tuky), a proto má toto stanovení význam jako ukazatel přípustného znečištění např. odpadních vod z potravinářského průmyslu (výroby olejů, tuků zpracování masa, mléka, ryb apod.). **Nověji se zavádí metoda stanovení plynovou chromatografií, kdy se jedná o tzv. stanovení uhlovodíků C_{10} až C_{40} .**

V pitné vodě v síti veřejných vodovodů v ČR se v roce 2000 pohybovaly koncentrace NEL asi od $0,001 \text{ mg.l}^{-1}$ do $0,08 \text{ mg.l}^{-1}$ a průměrná koncentrace byla $0,014 \text{ mg.l}^{-1}$. **V povrchových vodách** se běžně

nacházely koncentrace v setinách až desetínách mg.l^{-1} , avšak při havarijním znečištění byly koncentrace podstatně vyšší. To se týká i podzemních vod.

V pitné vodě ČR není limit pro NEL a uhlovodíky C_{10} až C_{40} uveden, a to ani u balené kojené a pramenité vody. U některých vod jsou přípustné koncentrace uváděné dosud jako **NEL** (např. v požadavcích na jakost surové vody určené pro úpravu na vodu pitnou se pohybuje hodnota NEL od $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ do $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ v závislosti na kategorii surové vody). Ve vodě vhodné pro závlahu má být hodnota NEL nejvýše $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

Podle **nové koncepce** je **imisním standardem uhlovodíků C_{10} až C_{40}** pro přípustné znečištění povrchových vod hodnota $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Pokud se povrchová voda užívá pro vodárenské účely, je hodnota přísnější $0,025 \text{ mg.l}^{-1}$. **Přípustné koncentrace uhlovodíků C_{10} až C_{40}** pro průmyslové odpadní vody vypouštěné do povrchových vod např. jsou:

- **1 mg.l^{-1}** teplárny a elektrárny
- **2 mg.l^{-1}** povrchová úprava kovů, tepelná úprava kovů, smaltování, lakování, obrábění, elektrotechnická výroba
- **3 mg.l^{-1}** těžba a zpracování rud, těžba a zpracování kameniva, hutnictví železa, barevná metalurgie
- **5 mg.l^{-1}** zpracování ropy a petrochemie, sklady ropných látek, textilní průmysl

Podle současných názorů lze limity pro NEL v některých dosavadních vodoprávních rozhodnutích ponechat v platnosti s tím, že novou metodou stanovení uhlovodíků C_{10} až C_{40} budou stanovovány spíše nižší hodnoty proti dosavadnímu stanovení NEL. Doporučuje **se časově omezený kombinovaný přístup**, aby bylo možné vyhodnotit souvislosti mezi těmito ukazateli.

Uhlovodíky

Geneze a formy výskytu

Hlavním zdrojem uhlovodíků jsou produkty získávané z ropy: benzín, petrolej, motorová nafta, topné a mazací oleje, mazut a asfalt označované jako ropné látky. Jsou tvořeny především ropnými uhlovodíky, alkany, isoalkany a cykloalifatickými a aromatickými uhlovodíky (areny, a to monocyklickými, polycyklickými, nesubstituovanými i substituovanými). V ropných uhlovodících chybějí alkeny a alkyny. **Benzin** je směs uhlovodíků asi od C_4 do C_{12} , **petrolej** asi od C_{12} do C_{18} , **topné oleje** asi od C_{16} až C_{24} a **mazací oleje** asi od C_{24} do C_{40} . O sumárním stanovení uhlovodíků C_{10} až C_{40} bylo pojednáno v předešlé kapitole.

Monocyklické aromatické uhlovodíky (monocyklické areny) se používají jako rozpouštědla (benzen, toluen, xyleny) a ve vodách se často nacházejí. Z **hlediska karcinogenity** je z nich nejzávadnější **benzen**.

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU, resp. PAH – je zkratka užívaná v zahraniční literatuře – *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* a je tendence převzít tuto zkratku i do české literatury). Jedná se o typické představitele **rezistentních organických prioritních polutantů (POP)**. Z nich přicházejí v úvahu např. naftalen, antracen, fenantren, acenaftylen atd.

Tyto látky nevznikají z konkrétních chemických výrob. Z **antropogenních zdrojů PAH** jsou nejvýznamnějšími zdroji **spalovací procesy**, zvláště při **nedokonalém spalování organické hmoty** (spalování pevných a kapalných paliv, provoz motorových vozidel), některé průmyslové technologie (jako karbonizace uhlí, krakování ropy aj.). Dalším zdrojem mohou být **lesní požáry**, splachy z asfaltových povrchů vozovek, impregnace dřeva, dehtové nátěry aj. Uhlovodíky ze spalovacích procesů je kontaminována především atmosféra, odkud se suchou a mokrou depozicí dostávají do vody a půdy. Voda a půda jsou přímo kontaminovány z průmyslových odpadních vod, především při haváriích, v důsledku technických závad a chyb obsluhy při dopravě, manipulaci a skladování ropy a ropných produktů.

Uhlovodíky (včetně PAH) však mohou vznikat i **přírodními biologickými procesy**, biosyntézou řas, vodních rostlin a bakterií. Mohou vznikat jako produkty metabolismu některých bakterií a fytoplanktonu (při jejich odumírání). Při nadměrném rozvoji a odumírání fytoplanktonu (vodního květu) mohou přírodní pozadí tvořit koncentrace uhlovodíků ve vodě asi kolem $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. Také v jezerních sedimentech byly nalezeny alkany i alkeny biogenního původu (především heptadekan), vzniklé v důsledku produkce fytoplanktonu. Tyto koncentrace v sedimentech se pohybují v jednotkách až desítkách $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Rozlišit ropný původ uhlovodíků od uhlovodíků tvořících přírodní pozadí je možné jen chromatografickými metodami.

Uhlovodíky mohou být přítomné ve vodě v rozpuštěné nebo nerozpuštěné formě (emulgované nebo sorbované na tuhých fázích, popř. tvořící povrchový film různé tloušťky). Tloušťku filmu lze v případě ropných látek odhadnout podle zabarvení filmu. Například při obsahu ropných látek asi 70 mg.m^{-2} se vytvoří film přibližné tloušťky 0,08 mm, při obsahu 140 mg.m^{-2} film tloušťky 0,15 mm. První z nich se projeví stříbrným leskem, druhý prvním barevným příznakem na hladině /duhovými kruhy/. Uvedené údaje se však liší podle druhu ropného produktu). Olejový film se počíná tvořit na hladině při koncentraci volných olejů asi od $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$, resp. $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$.

Výskyt ve vodách

V **pitných vodách** se nacházejí koncentrace PAH obvykle v jednotkách až desítkách ng.l^{-1} . V **podzemních a povrchových vodách** se obvykle nacházejí koncentrace vyšší, v desítkách, stovkách i tisících ng.l^{-1} .

Koncentrace uhlovodíků se může výrazně měnit po délce toku, a také v závislosti na zdroji původu znečištění a na pochodech, které ve vodním prostředí probíhají (viz následující odstavec Vlastnosti a význam). Vzhledem k významné adsorpci uhlovodíků na nerozpuštěných látkách mohou být jejich koncentrace v sedimentech řek a nádrží značné a často právě tyto složky prokazují nadměrnou kontaminaci vodního prostředí. Na tento problém již bylo poukázáno u kovů a je aktuální i v případě organických halogenderivátů a pesticidů. To znamená, že aktuální koncentrace těchto látek zjištěná pouze ve vodě obvykle nevyjadřuje objektivně zatížení vodního prostředí. Například koncentrace PAH přírodního původu v sušině sedimentů se odhaduje na jednotky $\mu\text{g.kg}^{-1}$, avšak v kontaminovaných oblastech může jít o desítky a výjimečně až o stovky $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

Vlastnosti a význam

Při styku uhlovodíků s vodou může docházet k jejich rozpouštění, těkání (odvětrávání), emulgaci, sorpci na tuhých fázích, fotooxidaci a biochemickému rozkladu. Uhlovodíky ve vodách zhoršují jejich organoleptické vlastnosti a mohou působit toxicky na vodní organismy. Povrchové filmy omezují přístup vzdušného kyslíku do vody, čímž je nepřímo negativně ovlivněna její samočisticí schopnost.

Rozpustnost uhlovodíků se velmi různí v závislosti na velikosti molekuly a dalších faktorech. **Údaje v literatuře** o rozpustnosti uhlovodíků je nutno brát jen jako **orientační**, neboť tyto hodnoty závisejí také na složení vody a teplotě. Například v odpadních vodách obsahujících povrchově aktivní látky (tenzidy) se může rozpustnost některých PAH zvýšit i řádově. Naopak, snižující se teplota ovlivňuje rozpustnost uhlovodíků negativně.

Odvětrání uhlovodíků z vody závisí na jejich tenzi par: čím vyšší je tenze par, tím uhlovodíky snáze těkají. V úvahu přichází především odvětrávání emulgovaných a sorbovaných uhlovodíků na suspendovaných látkách a z povrchových filmů zejména při ropných haváriích. Rychlost tohoto procesu závisí především na teplotě, na turbulenci vody v toku, na rychlosti větru a na tloušťce filmu na povrchu vody. Odvětrávání uhlovodíků je jednou z příčin, proč se časem postupně mění poměrné zastoupení uhlovodíků ve vodě ve prospěch látek s nižší tenzí par.

Emulgate uhlovodíků v povrchových vodách není příliš výrazná, ve větší míře se uplatňuje pouze při větším poklesu povrchového napětí za turbulentních podmínek. Při likvidaci ropných havárií na moři se někdy k **rozrušení ropného filmu** používají **povrchově aktivní látky (tenzidy)**, protože **emulgovaná ropa podléhá snáze biologické degradaci**.

Při znečištění vod uhlovodíky je nutné brát v úvahu i jejich **sorpci na nerozpuštěných látkách a sedimentech** (mohou to být suspendované jílové minerály, hydratované oxidy a sedimenty), jejichž sorpční schopnost závisí na obsahu organického uhlíku. Schopnost uhlovodíků sorbovat se na tuhých fázích patří mezi hlavní faktory ovlivňující **migraci uhlovodíků v prostředí**. Kromě adsorpce může dojít

i k inkorporaci do biomasy. O **pohyblivosti uhlovodíků** v prostředí rozhoduje jejich rozpustnost, distribuční koeficient oktanol-voda a tlak nasycených par. Tyto vlastnosti závisejí na relativní molekulové hmotnosti.

Přítomnost uhlovodíků ve vodě **zhoršuje její organoleptické vlastnosti**. Projevují se především pachem, jehož prahová koncentrace je nižší než prahová koncentrace chuti. **Prahové koncentrace pachu** se u různých ropných látek (benzinů, petroleje, nafty a olejů) pohybují v rozmezí asi od 0,05 mg.l⁻¹ až do 10 mg.l⁻¹. Protože škodlivost různých uhlovodíků pro vodní organismy se často projevuje teprve ve vyšších koncentracích, než odpovídá prahovým koncentracím pachu, přihlíží se při určování limitních koncentrací uhlovodíků ve vodách také k jejich **organoleptickým vlastnostem**. To se týká i jakosti pitné vody. Některé příklady jsou uvedeny v tabulce 1. Průměrná prahová koncentrace pachu automobilových benzinů je asi 0,2 mg.l⁻¹ a motorové nafty asi 0,07 mg.l⁻¹.

Tab. 1: Příklady prahových koncentrací pachu (A) a prahových koncentrací chuti (B).

Uhlovodík	A (40 °C) (μg.l ⁻¹)	B (25 °C) (μg.l ⁻¹)
benzen	190	-
ethylbenzen	150	390
isopropylbenzen	10	60
naftalen	2,5	25
styren	37	94
toluen	960	960

Polycyklické uhlovodíky se čtyřmi až šesti kondenzovanými kruhy mají **karcinogenní vlastnosti**¹. Tyto uhlovodíky představují největší skupinu karcinogenů a vznikají při spalování a pyrolýze organické hmoty spolu se svými deriváty, především nitroderiváty. Většina PAH patří mezi prioritní škodliviny. Vyznačují se akutní i chronickou toxicitou.

Uhlovodíky mohou podléhat ve vodách **fotochemickým, chemickým a biochemickým transformacím**, kterými se na jedné straně postupně odstraňují z prostředí, na druhé straně se ale mohou tvořit poměrně **stabilní meziprodukty tohoto rozkladu**, které mohou být i **toxičtější** než původní uhlovodíky (např. peroxidy). **Fotolýze**² podléhají především aromatické uhlovodíky absorbující UV-záření.

¹ Karcinogenita závisí velmi značně na malých strukturních rozdílech v molekule PAH.

² Fotolýza je soubor fotochemických reakcí vyvolaných absorpcí světla látkou, jejíž molekuly se vlivem absorbované energie rozkládají na radikály, ionty nebo atomy.

Pokud se týká požadavků na **jakost povrchových vod**, je imisním standardem pro přípustné znečištění pro sumu šesti PAH (tj. benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[ghi]perylene, indeno[1,2,3-cd]pyren, benzo[a]pyren a benzen) hodnota $0,2 \mu\text{g.l}^{-1}$, je-li voda používána pro vodárenské účely, platí hodnota $0,03 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Organické halogenderiváty

Obecně se tato skupina látek označuje jako **organické halogenderiváty**, i když jde převážně o **chlorderiváty** nebo **bromderiváty**. Jodderiváty a fluorderiváty bývají zastoupeny jen malým počtem sloučenin a v malých koncentracích.

Původně se předpokládalo, že přírodní cestou se prakticky netvoří žádné halogenové organické látky. Ukázalo se však, že **existuje řada enzymů (halogenas) schopná syntetizovat různé alifatické i aromatické organické halogenderiváty**. Různé alifatické a aromatické halogenderiváty tvoří zejména **mořské řasy a cyanobakterie**. Kromě toho se různé halogenderiváty tvoří v přírodě i **abiotickou cestou**, např. při **lesních požárech a při vulkanických procesech**. Řada organohalogenů byla při těchto procesech zadržena v různých horninách a minerálech. Organické halogenderiváty byly nalezeny i v **meteoritech**. Koncentrace halogenderivátů vznikajících přírodní cestou (izolováno jich bylo něco přes 3 500) je však poměrně nízká (výjimkou je chlormethan), takže **se přírodní původ halogenderivátů bere v úvahu dosud jen výjimečně**.

Halogenderiváty antropogenního původu pocházejí především z komunální, průmyslové a zemědělské sféry (**rozpouštěcí a odmašťovací prostředky** ve strojírenském průmyslu, výroba některých chemických látek, **konzervační prostředky, bělicí prostředky při výrobě papíru, pesticidy**). Jako **průmyslová rozpouštědla** se uplatnily především tetrachlorethen a trichlorethen. Některé halogenderiváty vznikají při **spalování nebo skládkování odpadů** obsahujících chlor (např. PVC). Sem patří např. polychlorované **dibenzodioxiny** a polychlorované **dibenzofurany**. Zdrojem polychlorovaných bifenylů (PCB) může být spalování odpadů obsahujících staré barvy, oleje a plasty, neboť PCB se při běžných teplotách ve spalovnách nerozkládají a přecházejí přímo do exhalací. Nežádoucí organické halogenderiváty vznikají také jako vedlejší produkty při **chloraci vody**.

Halogenované organické látky jsou velmi často součástí starých **ekologických zátěží**³. V této souvislosti se hovoří o tzv. **atenuaci**, čímž se rozumí procesy, které vedou ke **snížení koncentrace znečišťujících látek v horninovém prostředí**. Atenuace může být buď **přírozená**, nebo **umělá**. **Procesy probíhající při atenuaci** mohou být fyzikálně chemické (např. odvětrání), chemické (oxidace, redukce, srážení), nebo biologické (aerobní či anaerobní rozklad).

³ Ekologickou zátěží se zpravidla rozumí znečištění horninového prostředí a podzemní vody cizorodými látkami (xenobiotiky) v úrovni, která představuje riziko ohrožení lidského zdraví a dalších složek životního prostředí (např. vodních ekosystémů).

Chloralkany, chloralkeny, chlorcykloalkany a chlorcykloalkeny se v technické praxi, průmyslu a domácnostech používají jako **odmašťovací a čisticí prostředky, extrakční činidla a rozpouštědla**. V zemědělství nalezl uplatnění jako pesticid, např. methylbromid, hexachlorcyklohexan (HCH lindan) či chlorcyklopolyalkeny (např. heptachlor, Aldrin, chlordan).

Zvláštní skupinu alifatických halogenderivátů tvoří **trihalogenmethany** (trihalomethany; **THM**), které vznikají při hygienickém zabezpečování vody chlorací. THM byly poprvé ve vodě zjištěny v sedmdesátých letech minulého století. Jde především o **trichlormethan** (chloroform, CHCl_3), **bromdichlormethan** (CHBrCl_2), **dibromchlormethan** (CHBr_2Cl) a **tribrommethan** (bromoform, CHBr_3). K tvorbě bromderivátů stačí již velmi nízké koncentrace bromidů ve vodách, protože brom uvolněný při chloraci vody reaguje podstatně snáze s organickými prekurzory než chlor⁴.

Kromě majoritních **THM** se tvoří i další halogenované organické látky, např. halogenoctové kyseliny a také halogenované acetonitrily, aldehydy a ketony. **Prekurzorem THM** jsou především fulvokyseliny a huminové kyseliny běžně přítomné ve vodách. Nemusí být však prekurzorem jediným. Dalšími prekurzory mohou být některé **organické dusíkaté látky, metabolity sinic a řas** aj. Sloučeniny THM vznikají **při chloraci vody** a jejich tvorba závisí také na materiálu potrubí.

Mechanismus tvorby THM není dosud jednoznačně vysvětlen. Zdá se, že vznik trihalogenmethanu lze vysvětlit reakcí chloru při štěpení aromatického jádra mezi hydroxylovými skupinami, které jsou v poloze 1,3.

Chlorované aromatické uhlovodíky mají široké spektrum **použití**. Jedná se např. o **mono-, di- a trichlorbenzeny**, které jsou rozsáhle používány v průmyslu (rozpouštědla, výchozí suroviny při výrobě některých pesticidů, součásti syntetických převodových olejů aj.) a jsou obsaženy i v některých přípravcích pro domácnost (některé deodoranty). Vznikají také jako vedlejší produkty určitých chemických výrob. **Hexachlorbenzen** se výjimečně používá jako pesticid. Různé **aromatické chlorderiváty** jsou běžně dokazovány ve znečištěných vodách. V říčních sedimentech ČR byly v letech 2005 a 2006 zjištěny obsahy pěti chlorbenzenů asi od $14 \mu\text{g.kg}^{-1}$ do $500 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Další vodohospodářsky významnou skupinou jsou chlorfenoly vznikající druhotně při chloraci vod, které obsahují různé fenoly. V průmyslových odpadních vodách z organických výrob se často vyskytují mono-, di-, a trichlorfenoly. Pentachlorfenol (PCP) má výrazné fungicidní a baktericidní vlastnosti a nachází dosud uplatnění jako konzervační prostředek na dřevo, textil a kůži. Od jeho aplikace se však postupně upouští a v některých zemích je zakázán. I ostatní chlorfenoly se používají jako konzervační prostředky.

⁴ Za určitých podmínek a při dostatečné koncentraci jodidů ve vodě mohou vznikat i jododeriváty, např. trijodmethan, chlordinjodmethan, bromdijodmethan, bromchlorjodmethan. Tvorba trijodmethanu může být příčinou organoleptických závad, protože tato sloučenina má ze všech THM nejnižší prahové koncentrace pachu a chuti, které se pohybují v rozmezí asi od $0,03 \mu\text{g.l}^{-1}$ do $1 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Od šedesátých let se věnuje pozornost **polychlorovaným bifenylym** (PCB), které se dodávaly pod řadou obchodních názvů⁵. Koncem 80. let minulého století byla **výroba PCB** ve světě sice **ukončena**, ale vzhledem ke své chemické i biologické stabilitě se dostávají do prostředí z bývalých provozů, odpadů a skládek. Vznikají chlorací bifenyly, přičemž může teoreticky vzniknout 209 derivátů s jedním až deseti atomy chloru v molekule. Chemické a biologické vlastnosti PCB závisí nejen na počtu atomů chloru v molekule, ale i na jejich poloze. Z chemického hlediska to jsou látky velmi stabilní, termicky se rozkládají až při teplotách 1200 °C a vyšších.

PCB mají některé výhodné technické vlastnosti, např. nízkou tenzi par, vysokou relativní permitivitu, ohnivzdornost, velký elektrický odpor a jsou chemicky a biochemicky stabilní. Proto našly široké uplatnění v elektrotechnickém a strojírenském průmyslu (např. jako náplň transformátorů a kondenzátorů), při výrobě laků a nátěrových hmot, jako změkčovadla plastů, nehořlavé teplosměnné kapaliny aj. Jejich škodlivost však byla zprvu podceněna. PCB jsou karcinogenní, toxicita závisí na počtu atomů chloru a jejich poloze v molekule a může se lišit i o několik řádů. Z uvedených důvodů byla v roce 1984 výroba PCB v ČR ukončena a byly nahrazeny jinými, méně toxickými látkami. Vzhledem k jejich chemické a biologické stabilitě je však stále nebezpečí kontaminace prostředí z bodových zdrojů, např. ze starých skládek, odkud mohou být transportovány i do relativně odlehlých míst. PCB bývají v prostředí také často doprovázeny polychlorovanými dibenzodioxiny a dibenzofurany, které jsou z toxikologického hlediska ještě nebezpečnější.

Vzhledem ke své **vysoké lipofilitě** se PCB významně sorbují na různých tuhých fázích a v biomase. Např. v roce 2005 byla v sušině říčních sedimentů v ČR zjištěna přítomnost osmi kongenerů PCB asi od 20 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ do 900 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ a v rybích tkáních asi od 230 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ do 864 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Lze tedy konstatovat, že přítomnost PCB v životním prostředí je stále ještě aktuálním problémem.

Za anaerobních podmínek mohou PCB v **sedimentech podléhat reduktivní dechloraci**. V povrchových vodách se uplatňuje také fotochemický rozklad.

Samostatnou skupinou nebezpečných organických chlorderivátů jsou **polychlorované dibenzo-p-dioxiny** (PCDD) a **polychlorované dibenzofurany** (PCDF) s různým počtem atomů chloru v molekule. Souhrnně se v literatuře označují jako **dioxiny**. Jsou to tricyklické aromatické sloučeniny, směsi různých derivátů (kongenerů). Do prostředí se dostávají jako vedlejší produkty při výrobě aromatických chlorderivátů (např. PCP, PCB, chlorfenolů, kyseliny trichlorfenoxyoctové aj.), při chlorovém bělení papíru, při tepelných procesech v metalurgii a zejména jako produkty spalování organických odpadů obsahujících chlor (PVC) (např. ze spaloven průmyslových i komunálních odpadů). Mohou vznikat i následnou samovolnou syntézou ze složek spalin. Mohou však být i **původu**

⁵ V bývalé ČSR byly polychlorované bifenyly vyráběny pod obchodním názvem DELOR 103 a výše chlorované pod názvem DELOR 106 (šlo o směsi kongenerů převážně trichlorbifenyly či hexachlorbifenyly).

přírodního: vznikají **při lesních požárech** hořením dřeva a bývají obsaženy i ve **vulkanických exhalacích**. Proto jsou dioxiny v přírodě poměrně všudypřítomné, byť často jen ve stopových koncentracích. Jsou **chemicky i biochemicky inertní** a zvláště **odolné vůči vysokým teplotám** (termicky se rozkládají teprve při teplotách nad 1200 °C). Do organismu pronikají nejvíce potravou, která je kontaminována především z mokrých a suchých atmosférických depozic, které jsou také hlavním zdrojem tohoto znečištění ostatních složek prostředí, vody a půdy.

Nejtoxikější z dioxinů je 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD), který patří mezi látky s vůbec nejvyšší známou mírou akutní a chronické toxicity. **Dioxiny** patří mezi nejjedovatější látky. Snižují imunitu organismu a mají teratogenní, embryotoxické, mutagenní a karcinogenní účinky. Biologicky a chemicky jsou poměrně stabilní. Mezi nejvýznamnější degradační procesy v přírodě patří jejich **fotolýza**, při které dochází především k částečné dehalogenaci polychlorovaných dioxinů. Přípustná koncentrace sumy dioxinů a furanů v odpadních vodách z praní plynů při spalování odpadů je 0,3 ng.l⁻¹.

Stále více pozornosti se věnuje také **přísadám zpomalujícím hoření** (retardérům hoření, samozhášecím přísadám), které jsou přidávány např. do plastů, syntetických polymerů, textilních výrobků, čalounění, balicích a izolačních materiálů aj. Většina je založena na organických bromderivátech, které se dostávají do prostředí jednak s emisemi, jednak s odpadními vodami z jejich výroby. Vzhledem ke svému silně hydrofobnímu vlastnostem se však tyto látky značně sorbují na dnových sedimentech a v zamořených oblastech lze nalézt koncentrace i v tisících ng na 1 g sušiny sedimentu. Při spalování odpadů se rozkládají a tvoří se již zmíněné toxické halogenované dibenzodioxiny a dibenzofurany.

Výskyt ve vodách

Vzhledem k širokému používání jsou různé organické chlorderiváty v nízkých koncentracích přítomny ve většině užitkových přírodních vod. Podle očekávání dominuje přítomnost THM v důsledku chlorace pitné vody a je prokázáno, že chlorací pitné vody se obsah jednotlivých chlorderivátů zvyšuje. Pokud jde o Σ PCB, její koncentrace ve vodě jsou velmi nízké, ale v poměrně vysokých koncentracích se nacházejí v sedimentovatelných plaveninách a také ve vodních organismech.

Trihalogenmethany (THM) jsou přítomné ve všech vodách, které byly chlorovány. V pitné vodě se koncentrace běžně pohybují v rozmezí asi od 5 µg.l⁻¹ do 100 µg.l⁻¹, ve výjimečných případech však lze pozorovat i koncentrace ve stovkách µg.l⁻¹.

Koncentrace **polychlorovaných bifenylovů** (PCB) ve **vodách, kalech a sedimentech** se obvykle udává jako suma přítomných kongenerů. Většinou se hodnotí obsah PCB podle několika **indikátorových kongenerů**, vybraných podle toxicity či majoritního zastoupení (podrobněji ČSN EN ISO 6468). Suma PCB je obvykle vyšší než suma jednotlivých vybraných kongenerů. Při porovnávání údajů

je nezbytné brát v úvahu, co se v daném případě rozumí celkovou hmotnostní koncentrací PCB. **V pitných vodách** se koncentrace PCB pohybují řádově v jednotkách až desítkách ng.l^{-1} . V osmdesátých letech minulého století byly v některých tocích a nádržích jižní Moravy nalezeny koncentrace PCB od 1 ng.l^{-1} do 900 ng.l^{-1} , postupně se však snižují. Podle očekávání lze vyšší koncentrace PCB najít v sedimentech povrchových vod, ale např. v Labi v místech bez přímého zatížení jsou obsahy PCB 15 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ až 40 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

Polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a **polychlorované dibenzofurany (PCDF)** se běžně ve vodách nestanovují. Nacházejí se v atmosférických vodách a odtud kontaminují ostatní složky životního prostředí (v ovzduší průmyslových oblastí jsou koncentrace v jednotkách pg.m^{-3}). Dalším zdrojem v odpadních vodách z domácností je především kontaminovaný textilní materiál a povrch lidského těla z mokrých a suchých atmosférických depozic (odpady z praní a sprchování). Koncentrace jednotlivých kongenerů v různých odpadních vodách se pohybují v pg.l^{-1} až ng.l^{-1} . Vzhledem k lipofilitě těchto látek lze očekávat jejich vyšší koncentrace v čistírenských kalech a sedimentech, kde se koncentrace jednotlivých kongenerů pohybují v rozsahu od pg.kg^{-1} do ng.kg^{-1} .

Vlastnosti

Z chemického hlediska jsou u chlorovaných uhlovodíků nejdůležitější údaje o rozpustnosti, těkavosti a lipofilním charakteru (rozdělovacím koeficientu oktanol – voda). Rozpustnost chlorovaných uhlovodíků ve vodě je poměrně značná a pohybuje se od 0,006 g.l^{-1} (1,3,5-trichlorbenzen) do 16,7 g.l^{-1} (dichlorethan).

Chlorované uhlovodíky podléhají rovněž adsorpci na tuhých fázích ve vodách (na jílovitých minerálech, hydratovaných oxidech, plaveninách, sedimentech), která se však projevuje především u emulgovaných forem. Naproti tomu je sorpce při odstraňování rozpuštěných forem poměrně malá, s výjimkou vysokomolekulárních látek. Poněkud větší je adsorpce na sedimentech obsahujících organické podíly (humínové látky). To znamená, že při odstraňování chlorovaných **uhlovodíků s větší tenzí par** z povrchových vod hraje **největší roli odvětrávání**. **Odstraňování adsorpcí** se uplatňuje jen u velmi **málo rozpustných látek** a na **sedimentech s vyšším obsahem organického uhlíku** (zejména huminových látek). Z chemického hlediska je většina chlorovaných uhlovodíků **značně chemicky stálá**. Ve vodách, sedimentech a v půdě však může probíhat řada **abiotických a biotických dehalogenačních reakcí**, jako jsou **hydrolýza, dehydrogenhalogenace, oxidace a redukce**.

Ačkoliv **abiotické transformace** probíhají ve vodách poměrně pomalu, mohou být významné ve stagnujících vodách. Rychlosti závisejí na struktuře sloučeniny a na počtu atomů halogenů v molekule. Poločasy abiotických transformací se pohybují od několika dní až po mnoho let (odlišit abiotické procesy od biotických je poměrně obtížné). **Oxidační a redukční reakce** jsou obvykle **biologického původu**.

Z **biologického hlediska** má většina chlorderivátů **negativní účinky**. Vzhledem ke svému lipofilnímu charakteru mají tendenci hromadit se v sedimentech, půdě, biomase vodních organismů a v tukových tkáních, a **kontaminovat potravní řetězec**. **Bioakumulace** závisí na hodnotě $\log K_{ow}$ a na **obsahu tuku v tkáni daného organismu**. Čím je hodnota $\log K_{ow}$ a obsah tuku vyšší, tím vyšší je i hodnota bioakumulačního koeficientu. Z vodohospodářského hlediska jsou tedy **nejzávadnější ty halogenderiváty**, které jsou málo těkavé, jsou chemicky a biochemicky stabilní a mají velké hodnoty rozdělovacího koeficientu oktanol – voda. Tyto halogenderiváty mohou proto setrvávat v prostředí po dlouhou dobu.

Mimořádně chemicky a biologicky stálé jsou polychlorované bifenyly (PCB). Jejich stabilita roste s počtem atomů chloru v molekule. Jejich tepelný rozklad probíhá až při teplotách nad 1000 °C. Při spalování za nižších teplot mohou být prekurzorem chlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů. Fotochemický a biologický rozklad probíhá jen zvolna, i když byly popsány bakteriální kmeny schopné metabolizovat specifické kongenery.

Význam

Požadavky na jakost pitné vody z hlediska organických chlorderivátů jsou shrnuty v tabulce 2. Chlorované pesticidy nejsou v tabulce uvedeny. Průkaz trichlormethanu indikuje přítomnost ostatních THM včetně dalších chlorovaných organických vedlejších zplodin dezinfekce chlorem, jako jsou chlorderiváty octové kyseliny, chlorpropanony, chloralhydrát aj. Polychlorované bifenyly jsou limitovány v požadavcích na jakost vody pro závlahu, kde je uvedena nejvýše přípustná hodnota směsi PCB 0,050 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Tab. 2: Požadavky na jakost pitné vody z hlediska organických chlorderivátů (**MH** – mezní hodnota, **NMH** – nejvyšší mezní hodnota; údaje jsou uvedeny v $\mu\text{g.l}^{-1}$).

Ukazatel	Pitná voda
1,2 dichlorethan	3 (NMH)
1-chlor-2,3-epoxypropan (epichlorhydrin)	0,1 (NMH)
chlorethen (vinylchlorid)	0,5 (NMH)
Tetrachlorethen	10 (NMH)
THM	100 (NMH)
1,1,2-trichloethen	10 (NMH)
Trichlormethan	30 (MH)

Vzhledem k vysoké toxicitě halogenderivátů se jejich výroba i použití omezuje, ale díky jejich **vysoké stabilitě** v prostředí patří stále mezi globální kontaminanty. Tak je tomu i v případě PCB, jejichž

Převzato a zestručněno z knihy Hydrochemie (Pitter, 2015, Vysoká škola chemicko-technologická) s komentářem

aplikace byla sice zakázána, ale jejich rezidua v prostředí se stále ještě nacházejí. Z těchto důvodů bylo rovněž upuštěno od bělení buničiny a papíru chlorem a omezuje se též používání chlorovaných rozpouštědel i konzervačních prostředků na dřevo na bázi pentachlorfenolu a hexachlorcyklohexanu.