

Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie

<http://aplchem.upol.cz>

CZ.1.07/2.2.00/15.0247

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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

ZÁKLADY EKOTOXIKOLOGIE



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

Sylabus

1. Obecná toxikologie

- Úvod
- Historie toxikologie
- Vymezení pojmů
 - jed, toxicita, toxický účinek, toxické indexy
- Interakce toxické látky s biologickým systémem – vstup do organismu, transport, vstřebávání, biotransformace, vylučování....
- Hodnocení toxicity
- Toxikologické testy – testy akutní a chronické toxicity, testy lokální toxicity na kůži, reprodukční toxicita, testy na zvířatech

2. Ekotoxikologie

- Úvod
- Historie ekotoxikologie
- Znečišťující látky v životním prostředí – v ovzduší, ve vodě, v půdě
- Biologický monitoring
- Ekotoxikologické testy
 - testy na bakteriích, rybách, korýších, řasách, rostlinách, ptácích...
- Toxické látky v životním prostředí
 - Organické látky – aromatické uhlovodíky, polychlorované bifenoly, pesticidy, ropné látky...
 - Anorganické látky – rizikové prvky

3. Toxikologie „nano“ produktů



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

Literatura

- Tichý M. a kol.: *Toxikologie pro chemiky*, UK Praha, Karolinum, 2003
- Prokeš J. a kol.: *Základy toxikologie - Obecná toxikologie a ekotoxikologie*, UK Praha, Karolinum, 2005
- Pavlíková D. a kol.: *Ekotoxikologie*, Zemědělská Univerzita v Praze, 2006
- Komínková D.: *Ekotoxikologie*, ČVUT v Praze, 2008



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



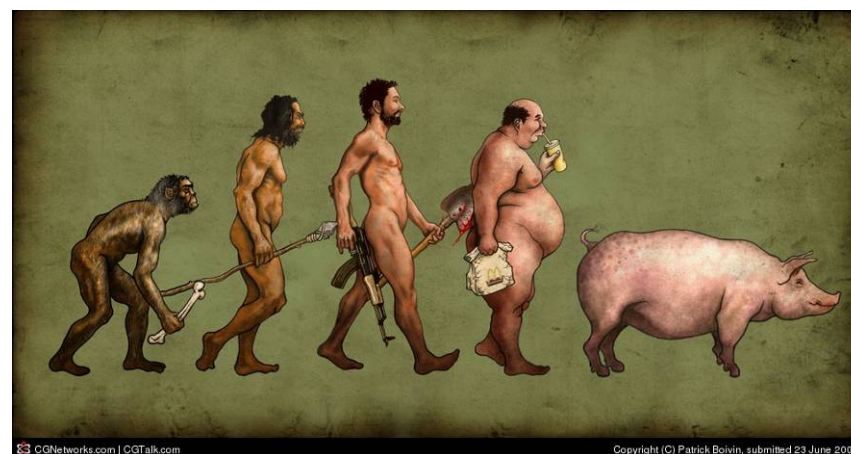
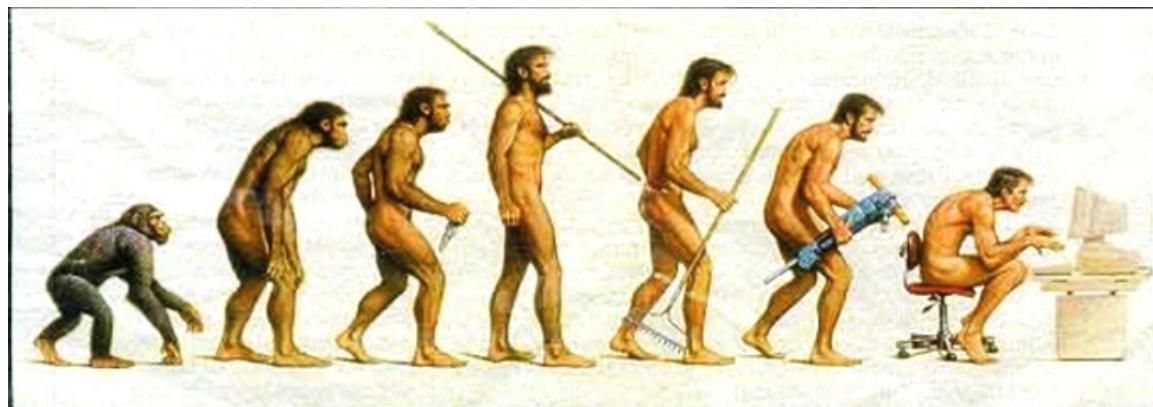
OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

Historie toxikologie

..... od pravěku až po současnost



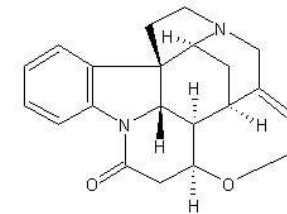
Historie toxikologie

- účinky rostlinných a živočišných jedů znali už předchůdci člověka (znají je i někteří živočichové) – poznávání metodou pokus X omyl
- použití jedů k lovu a k válčení – kurare - šířový jed jihoamerických indiánů, účinnou látkou je strychnin a brucin, křečový jed způsobí ochrnutí svalstva, udušení



Strychnos toxifera

Kulčiba jedovatá



strychnin

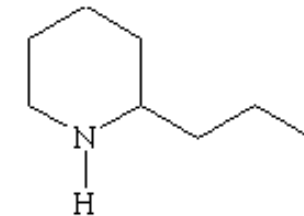
Historie toxikologie

STAROVĚK

- 1500 př.K. – Ebersův papyrus nejstarší lékařské záznamy pro přípravu jedů – arsen, antimon, bolehlav (Koniin)
- Staří Egypťané – destilace kyanovodíku z jader broskvových pecek
- Starověká Čína a Indie – Šen-Nung, (Rudý císař) legenda - skleněný žaludek, vše mohl ochutnat, kniha o léčivých bylinách
- Starověké Řecko – **Hippokrates** – znalost jedů a mechanismu jejich účinků (dílo *Corpus Hippocraticum*)
 - **Nikander Kolofonský** – jedy testoval na odsouzcích – příprava jedů a mnoho protijedů vůči účinkům např. hadích jedů
 - **Mithridates** – zabýval se protijedy na odsouzcích – „mithridatismus“ odolnost proti jedům – používaný termín v toxikologii
 - **Sokrates** – poprava, otráven bolehlavem, Bolehlav plamatý (*Conium maculatum*), obsahuje alkaloid koniin, který působí obrnu svalstva a smrt zadušením za plného vědomí.
- Starověký Řím - Nero zaměstnával profesionálního traviče, který používal arsenik.



Jacques-Louis David (1787) - Smrt Sokratova



Bolehlav plamatý

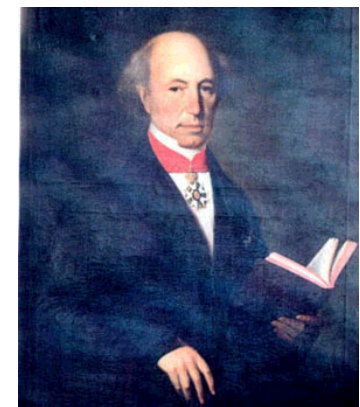
Historie toxikologie

STŘEDOVĚK po konec 20. stol.

- jedy sloužily k politickým a osobním cílům
- rostlinné alkaloidy – bolehav, durman
- anorganické látky – sloučeniny arsenu, olova, rtuti
- aplikace jedů – v jídle či nápoji, impregnace košil a paruk, otrava rohů stránek v knihách (Jméno růže)
- **Paracelsus – 1492 – 1541, (Philippus Aureolus Theoprathus Bombastus von Hohenheim)** – první významný toxikolog. Systematicky studoval účinky jedů na vědecké úrovni. Jako první zavedl fakt, že léčivé či toxikologické vlastnosti dané látky závisí na dávce a není možné je určit dopředu. „*Rozdíl mezi lékem a jedem tvoří dávka*“
- **Kateřina Medicejská** - (1519–1589) fr. královna a travička, sama si jedy připravovala, jedy testovala na chudých a nemocných, kromě skříňky s líčidly měla i skříňku s jedy
- **Bernardin Ramazzini** (1633–1714) chronické otravy
- **Matthieu Joseph Bonaventure Orfila** (1787–1853) toxikologie samostatným oborem, mechanismus toxických látek, kvantifikace účinků v testech na zvířata



Paracelsus

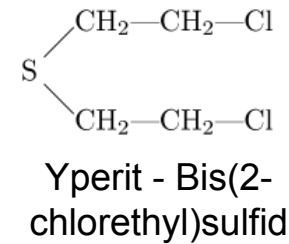


Orfila

Historie toxikologie

20. století

- použití jedů ve válečných konfliktech
 - **I. a II. světová válka** – bojové plyny (yperit – 1988 Irák-Kurdové, sarin 1995 Tokyo), kyanidy (Cyklon B)
 - Heydrich – (operace Anthropoid), bomba s botulotoxinem (klobásový jed, neurotoxin)?, LD50 100pg/kg
- otravy v nedávné době
 - Litviněnko - polonium
 - Juščenko – dioxin
- Rozvoj průmyslu
 - zemědělství – výroba kdejakých „-cidů“ (pesti-, herbi-, insekti-....)
 - výroba chemikálií pro další průmyslová odvětví
 - 7 mil. tun v r. 1950, 300 mil. tun v r. 2000
 - rostou nároky na energie – těžba a přeprava ropy – havárie tankerů
 - elektrická energie – jaderné elektrárny - Černobyl
- Rozvoj průmyslové chemie
 - průmyslové havárie, úniky toxických látek do živ. prostředí
 - ekologické havárie
 - www.katastrofy.com



Viktor Juščenko před a po

Historie toxikologie

Průmyslové havárie

- **Bhópál** – 1984, Union Carbide, únik 40 tun kyanosloučenin, 8000 obětí okamžitě, 20 000 celkem, zasaženo 520 000 lidí
 - odškodnění – 470 mil. dolarů, což je 300-500 dolarů na osobu (nepokryje ani léčebné výdaje)
 - 1999 – spojení Union Carbide s DOW Chemicals bez převzetí odpovědnosti za katastrofu, lidé bez odškodnění
 - v Bhópálu ukončen provoz, továrna opuštěna bez dekontaminace, toxické látky se postupně uvolňují do Živ. Prostředí
 - 2010 odsouzeno 7 manažerů



- **Černobyl** – 1986, havárie jaderné elektrárny
 - příčinou byl experiment na turbíně, nedostatečné zabezpečení, špatná konstrukce reaktoru, neprofesionalita pracovníků
 - následky – 30 mrtvých ihned
 - horší jsou dlouhodobé následky – častější výskyt rakoviny, mutagenese (změny v genetické informaci – DNA), teratogeneze (změna v průběhu prenatálního období, která resultuje narozením defektního jedince)



Obecná toxikologie

Vymezení pojmů

- Xenobiotikum
- Jed
- Toxicita
- Toxikologie
- Exposice
- Účinek a účinnost
- Toxické indexy

Obecná toxikologie

Toxikologie

nauka o jedech a jejich působení na biologické systémy (organismus), ekosystémy.

Studuje mechanismus účinku škodlivých látek, zabývá se analýzou škodlivin, prevencí a léčbou otrav.

- *toxicon* – (řeč.) jedovatá substance

Xenobiotikum

biologickému systému (organismus, prostředí) cizorodá látka, za normálních okolností se v něm nevyskytuje. Vykazuje nežádoucí vliv na organismus či prostředí. Od určité dávky se stává jedem.

Jed

- každá látka, která vyvolává poruchu biologických rovnováh, které jsou charakteristické pro zdraví organismus
- jedem může být v podstatě každá látka, rozhodující je dávka látky účinkující na/v organismu a způsob vstupu do organismu.
- např. vysoce toxické organofosfáty či botulotoxin v malých, jednorázových dávkách nevyvolají žádné patologické změny, zatímco NaCl či glukóza (látky potřebné pro život) ve vysoké koncentraci jednorázově podané vyvolají smrt.

Následek mírné otravy lihem

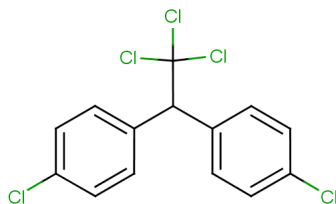


Obecná toxikologie

Toxicita (škodlivost)

- toxický (škodlivý) – takto je slovo chápáno všeobecně, ovšem látka škodlivá pro člověka nemusí být škodlivá pro jiný organismus a naopak. Vždy se musí uvést podmínky a mechanismus toxického účinku.
- Toxický účinek látky může být okamžitý či dlouhodobý (více v samostatné kapitole)

- akutní
- chronická



DDT – dichlordifenyltrichlormethylmethan

*insekticid používaný zejména pro likvidaci komárů a moskytů v tropech, DDT zachránil mnoho lidských životů před malárií. Je však **vysoce toxický při dlouhodobé expozici**, stopová množství v životním prostředí, potravě. Významně se chronické účinky tohoto jedu projevily u dravých ptáků (jsou na vrcholu potravního řetězce).*

rostlina → hlodavec → dravec

Přítomnost DDT vedla ke snížení reprodukce, vylíhnutá mláďata byla degenerovaná – vymírání druhu

- Výroba a užívání DDT je regulováno tzv. Stockholmskou úmluvou z roku 23.5.2001
- LD50 – 1500mg/kg pro člověka a 135 mg/kg pro myši
- DDT – zvyšuje riziko vzniku gynekologických karcinomů u žen, působí neurologické poruchy

Obecná toxikologie

Členění toxikologie

Obecná toxikologie – zaměřena na obecné poznatky, zákonitosti, teorie a souvislosti týkající se interakcí jedů s živými organismy. Zabývá se mechanismy vstupu jedu do organismu, jeho přeměny a vylučování. Xenobiochemie – chemie cizorodých látek – xenobiotik.

Speciální toxikologie – studuje konkrétní toxické vlastnosti jedů na živé organismy

Experimentální toxikologie – zkoumá účinky jedů na základě výsledků získaných při pokusech na zvířatech *in vivo* a *in vitro*. Jejím úkolem je stanovit toxické dávky na studovaný organismus, popsat projevy otravy, metabolismus chemické látky.

Klinická toxikologie – zabývá se mechanismem interakce škodlivé látky s organismem s cílem vyvíjet protijedy a navrhnout postupy léčení při otravě.

Veterinární toxikologie

Farmaceutická toxikologie

Ekotoxikologie – zkoumá účinky škodlivých látek na přírodu, přírodní ekosystémy. Sleduje pohyb kontaminantů v přírodě, studuje prevenci a možnosti odstranění škodlivin z životního prostředí.

Analytická toxikologie – stanovení toxických chemikálií v biologickém (živočišné či rostlinné tkáni) či přírodním materiálu (voda, půda) za použití metod analytické chemie.

Průmyslová toxikologie – zabývá se toxickými účinky průmyslových surovin, meziproductů a odpadů průmyslové výroby

Soudní (kriminalistická) toxikologie, Vojenská toxikologie, Epidemiologická toxikologie, Predikční toxikologie, Neurotoxikologie....



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

Obecná toxikologie

CHEMICKÉ LÁTKY A TOXICITA

- Toxický účinek a expozice
- Typy toxických účinků
- Toxické indexy
- Účinek v závislosti na dávce
- Účinek a jeho závislost na čase
- Vybrané toxické účinky

Obecná toxikologie

CHEMICKÉ LÁTKY A TOXICITA

- při kontaktu chemické sloučeniny s biologickým systémem dochází k jejich vzájemné **interakci**
- následkem interakce je **účinek** chemikálie působící na organismus
- interakce s organismem a účinek chemikálie se projevuje při různých procesech, kterým je působící látka vystavena:
 - vstup - absorpce, vstřebávání látky
 - transport a distribuce
 - Metabolismus (biotransformace)
 - vylučování
 - interakce s místem účinku
 - fyziologické procesy nezávislé na chemikálii

Obecná toxikologie

CHEMICKÉ LÁTKY A TOXICITA

TOXICKÝ ÚČINEK

- Toxický účinek je následek interakce toxické látky s biologickým systémem.
 - toxická látka působící v organismu vyvolává účinek, určitým způsobem působí na organismus
- Zároveň však organismus působí na látku. Dochází k její transformaci pomocí biologických pochodů
 - **Biotransformace** – metabolismus, odbourávání, vylučování chemické látky z organismu
 - Při biotransformaci se mohou objevovat další účinky, které však nejsou vyvolány původní toxickou látkou, ale metabolity, které vznikají při biotransformaci toxické látky
- Každá látka účinkuje jinak – látky se liší svými chemickými a fyzikálními vlastnostmi
- **Specifické působení** - specifické účinky jsou vyvolány pouze látkami s určitou strukturou či konfigurací, která odpovídá specifickému receptoru. V porovnání s nescifickým účinkem je v případě vyvolání specifického účinku zapotřebí daleko menších dávek účinkující látky.
- **Nescifické působení** - Nescifické účinky jsou následkem fyzikálně-chemického působení látky a typickým příkladem takového účinku je destrukce biologických membrán či poleptání působením Žíravín či oxidačních činidel.

Obecná toxikologie

CHEMICKÉ LÁTKY A TOXICITA

TOXICKÝ ÚČINEK A EXPOSICE

- Účinek toxické látky závisí na mnoha faktorech a vykazuje řadu **kvalitativních a kvantitativních** charakteristik. Ty jsou dány místem účinku a charakterem odpovědi organismu, velikostí účinku, časovým průběhem a podmínkami působení.
- **Toxický účinek a jeho velikost závisí především na:**
 1. fyzikálně-chemických vlastnostech látky (chemická stavba)
 2. expozici – **exposice** je vystavení organismu chemické látce. Toxický účinek závisí na podmínkách vystavení toxické látky organismu – dávka, místo kontaktu, doba trvání kontaktu, způsob vstřebávání a fyzikální podmínky jako je teplota, vlhkost atd.
 - Míra expozice je dána dávkou a dobou působení chemické látky na organismus.
Expozici lze označovat podle časového kritéria na *akutní, chronickou, přetržitou a průměrnou* podle vstupu chemické látky do organismu na *orální (po, or, o), nitrožilní (iv. intravenózně), inhalační (inh.), dermální, a subkutánní (podkožní)*.
 3. na druhu a populaci zasaženého organismu – kmen, rod, pohlaví, stáří, zdravotní stav, dispozice
 4. další činitelé – spolupůsobení dalších látek či faktorů



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

Obecná toxikologie

CHEMICKÉ LÁTKY A TOXICITA

TYPY TOXICKÝCH ÚČINKŮ

Toxické účinky rozlišujeme podle **rychlosti** a **typu** projevů, které jsou vyvolány působením toxické látky, dále podle **doby expozice** a **místa (orgánu) působení** toxické látky.

1. **Akutní toxický účinek** – okamžitý či velmi rychle působící toxický účinek látky na organismus většinou při velkých dávkách toxické látky
2. **Chronický toxický účinek** – jde o vystavení škodlivině při nízké dávce a po dlouhou dobu. Akutní a chronická toxicita se liší také v projevech otravy či mechanismu poškození organismu
3. **Pozdní účinky** – jsou účinky, které se dlouho dobu neprojevují, jsou skryté. Mezi pozdní účinky patří karcinogenní a mutagenní účinky, které patří mezi nejnebezpečnější a nejsledovanější toxické účinky.

Je-li zasaženým místem v organismu specifický orgán, hovoříme o **orgánové toxicitě**. Nejčastějším místem účinku toxické látky v živočišném organismu jsou játra – **hepatotoxický účinek**, ledviny – **nefrotoxický účinek**, nervová soustava – **neurotoxický účinek**, krevtvorba – **hematotoxický účinek**.

Žíraviny a silná oxidační činidla působí přímo v místě kontaktu s tkání – jedná se **přímý toxický účinek**.

Biochemický toxický účinek vyvolá jed ovlivňující biochemické procesy v organismu. Jedná se především o inhibici enzymů.

Podle druhu organismu zasaženého toxickou látkou lze účinek toxické látky označit jako **baktericidní** (bakterie), **insekticidní** (hmyz), **akaricidní** (roztoci), **herbicidní** (rostliny), **fungicidní** (houby) a další.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

Obecná toxikologie

Toxické indexy

- Pro kvantitativní popis toxického účinku užíváme tzv. **toxické indexy**, které obsahují údaje o toxické dávce společně s dalšími údaji, jako je charakter účinku (smrtný, inhibiční), množství organismů, u nichž byl vyvolán sledovaný účinek a doba expozice.
- Toxický index - závisí na druhu exponovaného organismu škodlivině, na způsobu a podmínkách expozice.
- Každý toxický index má svou jednotku, která se liší podle způsobu hodnocení toxicity.
 - Je-li toxická látka podána **nitrožilně či orálně**, její toxický index je vyjádřen **jednotkou dávky**. Dávka bývá vyjádřena hmotnostní jednotkou – nejčastěji v gramech či jeho násobcích a dílech (kg, mg, μ g). Při vyjadřování toxicity jednotkou dávky musí být uváděna hmotnost organismu, na kterou se dávka vztahuje – např. mg/kg či g/kg. Správnější je však vyjadřování toxicity v jednotkách mol/kg váhy těla a to zejména při vytváření obecných modelů popisující toxicitu. Užívání jednotky látkového množství pro vyjádření toxicity je vhodnější, jelikož tato jednotka zahrnuje množství působících molekul toxické látky.
 - Toxicitu lze vyjadřovat i v jiných jednotkách, které jsou vzhledem k charakteru a způsobu účinku toxické látky vhodnější. Tak např. při **inhalační expozici** toxické látky je jednotkou toxického indexu **koncentrace plynné směsi**, při vyjadřování toxicity **vodním živočichům** se užívá **koncentrace látky v roztoku**.

Obecná toxikologie

Toxické indexy

Toxickými indexy vyjadřujeme závislost účinku na dávce (koncentraci) toxické látky. Nejčastěji užívanými toxickými indexy jsou:

- **LD50 a LD100 (LC50 a LC100)** – indexy akutní toxicity, které vyjadřují letální (smrtnou) dávku (LD – lethal dose) či letální koncentraci (LC – lethal concentration). Číslicí je pak vyjádřeno procentické zastoupení usmrčených organismů z celkového počtu jedinců v testovaném souboru. Jednotkou letální dávky je obvykle mg či g/kg hmotnosti organismu. Tyto indexy slouží ke klasifikaci látek na zdraví škodlivé, netoxické, toxické a vysoce toxické.
- **ED50, ED100, ED0 (EC50, EC100, EC0)** – efektivní dávka (effective dose) či koncentrace (effective concentration), při které reaguje daný počet jedinců (polovina, všichni nebo žádný jedinec) na nějaký obecný, předem sledovaný účinek (hepatotoxický, inhibiční, smrtelný atd.).
- **LT50, LT100** – (lethal time) doba stanovená od počátku působení toxické látky do okamžiku úhynu 50% sledovaných jedinců
- **MIC a MBC** – minimální inhibiční a minimální baktericidní koncentrace jsou indexy, které se užívají v mikrobiologii při určování bakteristického, resp. baktericidního účinku
- **NOEL** – No Observable Effect – koncentrace, při níž nejsou pozorovatelné žádné jakékoli účinky látky
- **NOAEL** - No Observable Adverse Effect – koncentrace, při níž nejsou pozorovatelné žádné nežádoucí účinky látky

U indexů musí být vždy uvedeny podmínky jejich určování. Např. LD50 iv.-2hod. potkan.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

Obecná toxikologie

Toxické indexy

Rozdělení toxicity látek podle LD50 pro potkana

klasifikace	LD50 (mg/kg)	příklad
Supertoxická látka	< 5	botulotoxin, nikotin, As ³⁺ , strychnin
Extrémě toxická látka	5 - 50	BaCO ₃ ,
Silně toxická látka	50 - 500	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , methanol, DDT,
Mírně toxická látka	500 - 5000	morfin, NaCl, CuSO ₄
Málo toxická látka	5000 - 15000	ethanol
Prakticky netoxická látka	> 15000	BaSO ₄

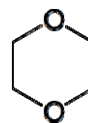
LD50 pro člověka pro vybrané látky perorálně podané (Patočka J. 2003)

látka	LD50 (mg/kg)
Ethanol	7000
NaCl	3000
DDT	100
Strychnin	2
Nikotin	1
Dioxin	0,001
Botulotoxin	0,00001

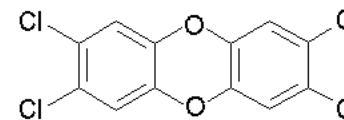
Botulotoxin – (neurotoxin), produkt bakterie *Clostridium Botulinum*, pohých 36 g stačí pro usmrcení celého lidstva

Dioxin – TCDD - 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo(b,e)(1,4)dioxin,

Havárie a otravy - Agent Orange, Spolana Neratovice, Viktor Juščenko



1,4 - Dioxan



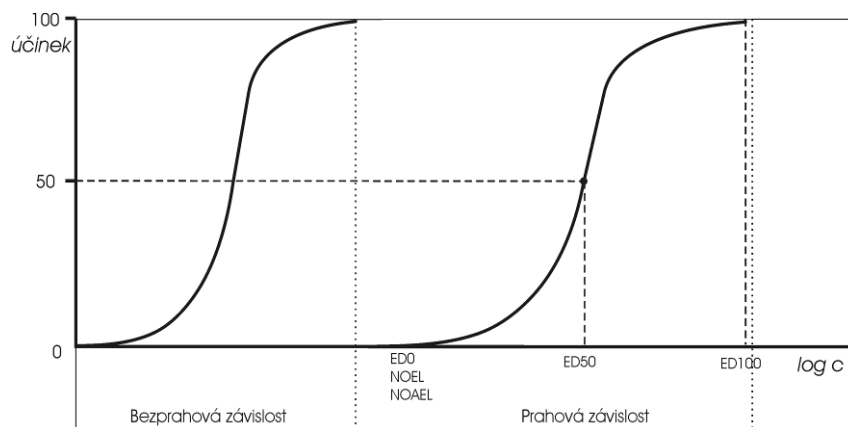
TCDD

Obecná toxikologie

ZÁVISLOST ÚČINKU NA DÁVCE

Závislost účinku na dávce toxické látky popisujeme logaritmickou křivkou, která vyjadřuje počet reagujících jedinců v závislosti na logaritmu koncentrace toxické látky.

- dvě různé křivky - popisují **bezprahový a prahový účinek**.



Bezprahová závislost - je typická pro chemikálie s chronickým či pozdním účinkem - mutagenní či karcinogenní látky. Díky bezprahového účinku se předpokládá, že již jediná molekula vyvolává toxický účinek. To je také důvodem velmi přísné legislativy upravující manipulaci s těmito látkami.

Oblast bezprahové závislosti účinku na dávce je velmi neznámá a diskutabilní a často se o ní vedou spory.

Určit bezprahovou závislost účinku toxické látky na dávce je velmi obtížné, nejsou zde vykazovány žádné akutní projevy působení toxické látky.

Prahová závislost - jedinci na přítomnost toxické látky reagují až od určité koncentrace. Od nulové do počáteční (prahové) koncentrace účinnost toxické látky na dávce nezávisí a takováto koncentrace je označována jako **ED0, NOEL či NOAEL**.

Za prahovou koncentrací se již začíná projevovat logaritmická závislost účinku na dávce, na níž můžeme vidět další bod, kdy na dávku reaguje 50% sledovaných jedinců – **ED50**.

Závislost účinku na dávce končí, pokud již reagovali všichni jedinci z testovaného souboru – **ED100**. Za touto koncentrací je opět účinek na dávce nezávislý.

Dalším důležitým parametrem je strmost logaritmické křivky. Vysoce toxické látky vykazují výraznou strmost logaritmické závislosti akutní toxicity na dávce, naopak strmost logaritmické závislosti chronické toxicity na dávce bude nižší.

Obecná toxikologie

ZÁVISLOST ÚČINKU NA DÁVCE

Kromě koncentrace c (dávky) je toxický účinek U závislý na době působení t a charakterem vazby toxické látky na receptor n (reverzibilní/nereverzibilní)

$$U = f(c.t^n)$$

$n = 0$ – dokonale vratná expozice, U závisí na koncentraci, po ukončení expozice odezní toxické účinky (inhalační anestetika)

$n = 1$ – nevratná vazba na receptor



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

Obecná toxikologie

Vybrané toxické účinky

Podráždění kůže a sliznic (místní účinek)

- kyseliny a zásady (žíraviny). Při vyšších koncentracích působí až poleptání.
- silná oxidační činidla (dichromany, chlornany a chlorečnany).
- těkavé organické látky.
- žíraviny a silná oxidační činidla se řadí mezi jedy s přímým toxickým účinkem.

Narkotický účinek (celkové působení)

- Narkotické látky se rozpouští v tukových strukturách buněčné membrány a blokuji přenos nervového vzruchu a celkově potlačují nervový systém.
- Narkotický účinek je vratný
- Př. - inhalačně narkotické látky oxid dusný (rajský plyn), diethylether, toluen či chloroform.

Inhibice přenosu kyslíku

- reakce toxické látky přímo s molekulou kyslíku (snižují tak jeho dostupnost) nebo je blokováno vazebné místo na transportním proteinu kyslíku (např. hemoglobin).
- CO - Inhibice vazebného místa pro kyslík na hemoglobinu (CO se lépe váže), vznik karboxylhemoglobinu. V tomto případě se jedná o tzv. kompetitivní inhibici, kdy molekuly kyslíku a oxidu uhelnatého soutěží o vazebné místo na hemoglobinu.

Saturace Hb oxidem uhelnatým COHb/Hb



Poleptání kys. sírovou (www.epomed.cz)



Rajský plyn



Obecná toxikologie

Vybrané toxické účinky

Mutagenita

Mutagenní látky – mutageny – vyvolávají změnu v genetické informaci buněk na třech úrovních:

1. *genová mutace* – je změna v jednotlivých genech. Jedná se o změny samotných basí či jejich pořadí v DNA
2. *chromosomová mutace* – představuje změnu ve struktuře chromosomů
3. *genomová mutace* – jde o změny v počtu chromosomů

Mutageny poškozují jak *zárodečné – pohlavní* – buňky, tak i *somatické - buňky tkání a orgánů*.

Mutagenní změny pohlavních buněk vedou buď přímo k jejich smrti nebo ke snížení až ztrátě plodnosti. Při početí plodu pak často dochází k potratům či abnormálnímu vývoji plodu s následkem vzniku vrozených vad.

Mutageny poškozené somatické buňky v době embryonálního vývoje mají za následek vadný vývoj orgánů.

V průběhu života pak mutageny vyvolají odumření buňky (bez hrozivých následků pro organismus), metabolické poruchy či předčasné stárnutí.

Mutagenita vede z 80% ke vzniku nádorového bujení (karcinogenita). Postižení mutagenních a karcinogenních účinků představuje dlouhodobé toxikologické sledování a testování na pokusných zvířatech po téměř celou dobu jejich života.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

Obecná toxikologie

Karcinogenita

Karcinogeny vyvolávají zhoubné bujení tkání buněk. Příčinou je většinou mutagenita, ale není to pravidlem či nutností. Karcinogenní účinek mají i látky bez mutagenních účinků.

Nádorové bujení - je následkem selhání mechanismů mezibuněčné komunikace nutné pro kontrolu růstu, diferenciaci a správnou funkci buněk.

Teratogenita

Teratogeny působí na jedince v období jeho prenatálního vývoje (vývoj plodu) a vyvolávají vrozené vady v postnatálním vývoji (po porodu). Změny vyvolané teratogeny nejsou dědičné, postihují pouze daný fenotyp. Období citlivé na působení teratogenů je 17. až do 90. dne těhotenství, kdy se vyvíjí tělní orgány. Teratogeny tak v prenatálním období způsobí vady při vývoji vnitřních orgánů, které po narození neplní svou funkci nebo ji plní vadně. Negativně proslulým teratogenem je dříve masivně užívaný sedativní lék s účinnou látkou Thalidomid, při jehož užívání v těhotenství se rodily těžce deformované děti.

Thalidomid

- V roce 1957 – uvedení na trh firmou Grünenthal Chemie pod názvem Contergan, bezpečný lék bez vedlejších účinků
- srpen 1958 byly hlášeny první výskyty než. účinků
- rok 1959 – ohlášeny první vrozené vady narozených dětí
- V dubnu 1960 bylo vydáno přes 250 tisíc letáčků, tvrdících že se jedná o absolutně bezpečné léčivo.
- Prosinec 1960 - hlášeno již 1600 případů nežádoucích účinků, z toho 100 bylo s vážnými a trvalými následky.
- V září 1961 obdržela firma přes 2400 hlášení toxicity.
- Na podzim 1961 byl thalidomid ještě stále volně prodejným léčivem, které nemá toxické účinky
- V listopadu 1961 však bylo léčivo výrobcem staženo z trhu kvůli „neoprávněné a značné panice a hysterii“.
- V roce 1962 bylo po celém světě hlášeno přes 40 tisíc případů než. účinků



Obecná toxikologie

HODNOCENÍ TOXICITY

- Experimentálně pomocí testů na laboratorních zvířatech
- Testuje se každá látka předtím, než se vydá povolení nakládat a používat danou látku
- Z výsledků se formulují nejvyšší přípustné koncentrace, bezpečnostní a hygienická opatření, toxické limity atd.
- Testy zahrnují
 - akutní toxicitu (LD50, NOAEL)
 - subakutní toxicitu (NOAEL, LOAEL)
 - subchronickou a chronickou toxicitu (karcinogenita, teratogenita, mutagenita)

Obecná toxikologie

HODNOCENÍ TOXICITY

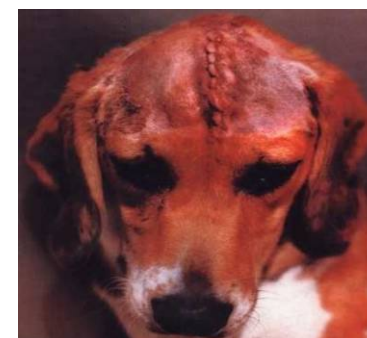
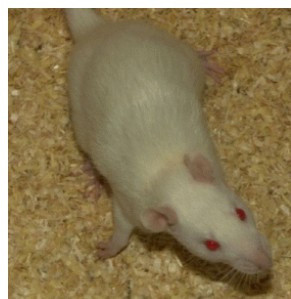
TESTY NA LABORATORNÍCH ZVÍŘATECH

- Většina testů toxicity se provádí na laboratorních zvířatech
- Volba zvířete je dána konvencí a charakterem toxických účinků
- Testování probíhá podle pravidel, norem a zákonů – Český lékopis a doporučení OECD (Organization for Economical Cooperation and Development)
- Testují se skupinky zvířat o určitém počtu jedinců
- Každé zvíře je přesně definováno – chovem (ustájení, potrava..), stářím, zdravotním stavem aj.
- Zastoupení samic a samců 1:1 (s výjimkou teratogenity)
- Toxická látka většinou podávána orálně (přímo, v potravě, sondou), dermálně a inhalačně (inhalační komory)
- Pokusná zvířata
 - myš, potkan, morče, králík, křeček, pes (Beagle), kočka, slepice, opice
 - Speciálně vyšlechtěný druh malého prasete – je nejbliže člověku

Obecná toxikologie

TESTY NA LABORATORNÍCH ZVÍŘATECH

Pokusné zvíře	Sledovaný toxický účinek
Myš, potkan	Akutní orální toxicita, karcinogenita, teratogenita
Morče	Alergické účinky
Králík	Lokální účinky (dermální, oční)
Křeček	Karcinogenní účinky
Slepice	Neurotoxicita
Pes	Karcinogenní účinky



Obecná toxikologie

TESTY AKUTNÍ TOXICITY

- Cílem je zhodnocení krátkodobých účinků toxické látky. Zjišťují se LD50.
- Důležitý je zejména způsob aplikace jedu, doba expozice, doba trvání testu a druh pokusného zvířete.
- Většinou se testuje 3-6 dávek s rostoucím množstvím toxické látky.
- Akutní toxicita zahrnuje podle způsobu expozice
 - akutní orální toxicitu
 - akutní inhalační toxicitu
 - akutní dermální toxicitu
 - akutní dermální dráždivost
 - akutní podráždění oka

Akutní orální toxicita

- stanovuje se přímý škodlivý účinek po krátkodobé expozici při orální aplikaci jedné či opakované dávky za stanovenou dobu (obvykle 24 hodin).
- Důležitým parametrem akutního orálního testu je **dávkování** – množství, frekvence a doba trvání podávání dávky.

Obecná toxikologie

TESTY AKUTNÍ TOXICITY

Akutní dermální toxicita

- Sleduje se škodlivý účinek při krátkodobé dermální aplikaci určité dávky. Nejčastěji používaným zvířetem je bílý novozélandský králík (po depilaci), méně často se využívá potkan či morče.
- Většinou se testují kapalné látky, občas i látky v práškové podobě.

Akutní inhalační toxicita

- pro plynné látky, aplikovány kontinuálně po krátkou časovou periodu inhalační cestou – 4 hod.
- Stanovovaným toxickým indexem je LC50, jejíž jednotkou je molární či hmotnostní koncentrace plynu ve vzduchu

Akutní dermální dráždivost

- testují se účinky látek vyvolávající **reverzibilní** zánětlivé poškození na pokožce. Netestují se látky s hodnotou pH nižší než 2 a vyšší než 11,5 – žíraviny
- K testování se nejčastěji používá albinotický králík. Škodlivina se aplikuje na plochu cca 6x6 cm po dobu 4 hodin.

Obecná toxikologie

TESTY AKUTNÍ TOXICITY

Akutní podráždění oka

- sledují se reverzibilní (podráždění) i ireverzibilní změny (poleptání). Současně lze sledovat vliv škodliviny na okolní sliznice.
- Pokusným zvířetem je opět albinotický králik.
- Testovaná látka se aplikuje do spojivkového vaku jednoho oka, druhé slouží jako kontrola.
- Vliv testované látky se sleduje v průběhu testu v daných intervalech a vyhodnocuje se po 24 hodinách.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

Obecná toxikologie

TESTY SUBAKUTNÍ TOXICITY

- trvají zpravidla 28 – 90 dní. Nejobvyklejším testem je subakutní 28 denní test.
- Každému subakutnímu testu předchází test akutní toxicity – zjištění LD50.
- Toxická látka je obvykle podávána jednou denně.
- Subakutní toxicita zahrnuje testy
 - subakutní orální toxicity
 - subakutní dermální toxicity
 - subakutní inhalační toxicity
- Teratogenní testy – zahrnují se mezi subakutní testy vzhledem k délce testu. Např. u myší a potkanů podávána škodlivina v období organogeneze (5-15 den). Jako subakutní testy jsou prováděny i testy na neurotoxicitu, které se provádějí na slepicích starých 12-14 měsíců.
- Testy bývají ukončeny usmrcením pokusných zvířat a zjišťováním vlivu toxické látky na organismus pokusného zvířete.
- Makroskopicky se ohledává povrch těla, všechny tělní otvory a dutiny. Zjišťuje se vliv toxické látky na jednotlivé orgány pokusného zvířete včetně popsání základních příznaků otravy.
- Z testů subakutní toxicity se někdy zvláště vyčleňují testy tzv. **subchronické toxicity**,
- Trvají 90 dní, průběh a vyhodnocení jako u testů subakutní toxicity. Mezi testy subchronické toxicity lze zahrnout např. test neurotoxicity na slepicích.

Obecná toxikologie

TESTY SUBAKUTNÍ TOXICITY

Subakutní orální toxicita

- Testu předchází pětidenní aklimatizace pokusných zvířat
- poté následuje nejčastěji 28 denní test subakutní toxicity
- Nejčastěji využívání potkani v deseti členných skupinách
- Toxická látka je aplikována většinou v potravě
- V průběhu testu se provádí některá biochemická vyšetření, jako např. vyšetření krve, kontrola funkce vnitřních orgánů, aktivita enzymů aj.

Subakutní dermální toxicita

- nejčastěji 28 denní subakutní test toxicity.
- stanovuje se jednak NOAEL (dávka, při které se nevyskytují žádné nežádoucí účinky) a dále pak tzv. **kumulativní kapacita**, což představuje škodlivý účinek opakovaně podávané dávky škodlivé látky jako výsledek prodlouženého působení.

Subakutní inhalační toxicita

- Provádí se obdobně jako u testů akutní inhalační toxicity, avšak expozice je prodloužena ze 4 hodin na 14 – 28 dní.
- K testům jsou používáni potkani, kteří bývají často fixováni tak, aby pouze hlava byla vystavena toxické látce v expoziční komoře.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

Obecná toxikologie

TESTY CHRONICKÉ TOXICITY

- testy vychází a jsou plánovány na základě výsledků testů subakutní toxicity
- Zvířata jsou exponována toxické látky většinou po celou délku jejich života v období dospělosti.
- Je nutné zajistit bezproblémový chov pokusných zvířat
 - pravidelný přísun potravy a ochrana před infekcemi
- Experimenty se obvykle provádí na dvou druzích zvířat – např. myš a potkan.
 - V každé testované skupině je 50 samic a 50 samců, kontrolní skupina čítá 50 jedinců s počtem samic a samců v poměru 1:1
- Dávky se aplikují kontinuálně a na třech úrovních – intoxikační, na prahu nulového účinku a třetí bývá zhruba uprostřed
- Toxická látka se aplikuje orálně, dermálně či inhalačně.
- V průběhu testu jsou sledovány všechny patologické změny na pokusných zvířatech
 - Sleduje se úbytek hmotnosti, sleduje se stav jater, ledvin atp.
- Po ukončení testu jsou zvířata usmrcena a stejně jako v případě subakutních testů toxicity je zjišťován vliv toxické látky na povrch těla, na jednotlivé orgány a dutiny pokusného zvířete. Výsledkem testů chronické toxicity jsou NOAEL a LOAEL.

Obecná toxikologie

TESTY CHRONICKÉ TOXICITY

Testy na karcinogenitu

- nejčastěji jsou bráni potkani a myši vzhledem k jejich délce života, která je pro takovýto test optimální.
- Pro testování vzniku kožních nádorů se používají králíci
- V případě karcinogenního účinku močových cest a orgánů se k testů používá pes
- V případě vyvolání vzniku nádoru močového měchýře pak syrský křeček.

Testy na mutagenitu

- Známým testem na mutagenitu je test Amesův, který se provádí na bakteriích *Salmonella typhimurium*.
- Test spočívá v kultivaci mutantní bakterie, která má nedostatek histidinu. Tento kmen v nepřítomnosti histidinu neroste, avšak přítomnost mutagenních látek může vyvolat takovou mutaci, která povede ke vzniku kmene schopného samostatné syntézy histidinu.

Testy na teratogenitu

- testuje se většinou na potkanech, myších, křečcích a králících.
- Škodlivá látka je většinou podávána gravidním samicím perorálně v období 5.-15. dne gravidity (potkan). Těsně před porodem jsou samice usmrceny a jejich plody vyňaty. Sleduje se počet uhynulých a živých plodů. Dále se sledují změny na mláďatech.

Obecná toxikologie

Modely pro odhad toxicity výpočtem (in silico)

Analýza QSAR – Quantitative Structure-Activity Relationships

(kvantitativní vztahy mezi chemickou strukturou a biologickou účinností chemické látky).

- Biologické účinek chemické látky lze odhadnout na základě jejich chemické konstituce a jejich fyzikálně-chemických vlastností. Uvažují se hydrofobní interakce, reaktivita a velikost a geometrie molekuly a další vlastnosti.

Matematicko-statistické techniky

- provádějí se výpočty na osobních počítačích.
- Existují komerčně dostupné programy pro určení toxických indexů LD50 pro potkany při orálním podání toxické látky nebo programy pro určení kožní dráždivosti apod.
- Vysoce specializované programy, které zahrnují podrobnější informace a chemické struktury a vlastnostech chemické látky předpovídají pozdní účinky jako jsou karcinogení, mutagenní či teratogenní účinky.

Další modely

- fyziologické kinetické simulační modely
- modely biologické podobnosti
- molekulové modelování či modely pracující s umělou neuronovou sítí (umělá inteligence).



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

- **Interdisciplinární obor**
 - ekologie a toxikologie, vliv chemických látek na ekosystémy
 - studuje toxické vlivy v přírodě, v organismech, v populacích a společnostech
- **Cíle:**
 - studium, monitoring a vliv cizorodých látek v prostředí
 - studium interakcí mezi živými organismy a chemickými látkami v prostředí
 - předpovídat osud chemických látek v prostředí, využití poznatků pro racionální ochranu živých organismů, jejich populací, společností a ekosystémů před chemickým znečištěním



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

• Historie

- Počátky ve 13. století – Edward I., nařízení o zákazu spalovat uhlí
 - **Ekotoxikologie vodních ekosystémů** – historicky nejnámější
 - **Forbes** – 1887 navrhl klasifikaci znečištění řek dle přítomnosti či absence organismů
 - V ČR: Sylvestr Prát – 1947 navrhl a publikoval metodu klíčivosti semen v kontaminovaných vodách, dále rozpracována na VŠCHT
 - 20. STOLETÍ – masivní průnik chemických látek do životního prostředí
 - Agrochemikálie – pesticidy, insekticidy,... (DDT)
 - THE SILENT SPRING – RACHEL CARSON – vliv pesticidu na životní prostředí
- V posledních 10 letech – větší důraz na posuzování toxicity látek a odpadů, vyžadovány testy, zpřísnění legislativy (úmluvy, úpravy, zákony, nařízení...)
- Cílem je omezovat, snižovat či zcela vyloučit vypouštění a emise především perzistentních organických znečišťujících látek.



EKOTOXIKOLOGIE

Základní pojmy

- **Ekotoxicita** – nepříznivý účinek látek na Životní prostředí spočívající v **bioakumulaci** či **přímé toxicitě** na živé systémy.
- **Polutant** – látka **znečišťující** či **kontaminující** Životní prostředí, jde zejména o odpadní produkty lidské činnosti.
- **Látka nebezpečná pro Životní prostředí** – látka, která vyvolává v prostředí **toxický** účinek. Může být nebezpečná již při nízkých koncentracích, je odolná vůči rozkladu a má tendence se akumulovat jak v živých, tak i v neživých složkách Životního prostředí.
- **Látka perzistentní v Životním prostředí** – látka **odolná proti rozkladu** a dlouhodobě se **udržující** v prostředí. Látka je charakterizována dobou, po kterou setrvává v prostředí. Nejčastěji pomocí poločasu života – tj. doba, kdy koncentrace látky klesne na polovinu původní hodnoty.
- **Bioindikátor** – organismus (od bakterie přes prvoky, rostliny až po vyšší živočichy), který slouží k posouzení toxicity látek nebo působení vnějších podmínek
- **Biotest** – test, při němž je vybraný biologický systém (organismus, populace) exponován za přesně definovaných podmínek různým koncentracím zkoumané látky
- **Bioakumulace** – schopnost či vlastnost složky biosystému (organismus, půda) akumulovat (shromažďovat) koncentraci chemické látky
- **Biodegradace** – schopnost biosystému rozkládat (většinou organismus – bakterie) rozkládat škodlivé látky na méně škodlivé či neškodlivé. Biodegradace je důležitý proces – samočištění. Řízené biodegradční procesy – rekultivace a remediacce znečištěného prostředí.
- **Imise** – znečišťující příměsi v atmosféře, ovlivňují příjemce (organismus, půda, stavební materiál). Imise vznikají z emisí (vypouštění látek do ovzduší) po následné distribuci v ovzduší

EKOTOXIKOLOGIE

Znečišťující látky v prostředí

- **Znečišťující látky** - produkty přirozených procesů, **především však pochází z oblastí lidské činnosti**
 - Prvky, sloučeniny, směsi látek svým charakterem, původem, množstvím škodlivé pro životní prostředí
- **Prostředí** – vzduch, voda a půda
 - Voda a vzduch – prostředí, které škodlivinu v prostředí velmi rychle transportují
 - Půda – pomalý transport látek, působí spíše jako rezervoár škodlivin (akumulace)
- **Provázanost prostředí** – díky propojení a návaznosti biochemických procesů, škodlivina se tak dostane i do jiného prostředí, než které původně kontaminovala



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



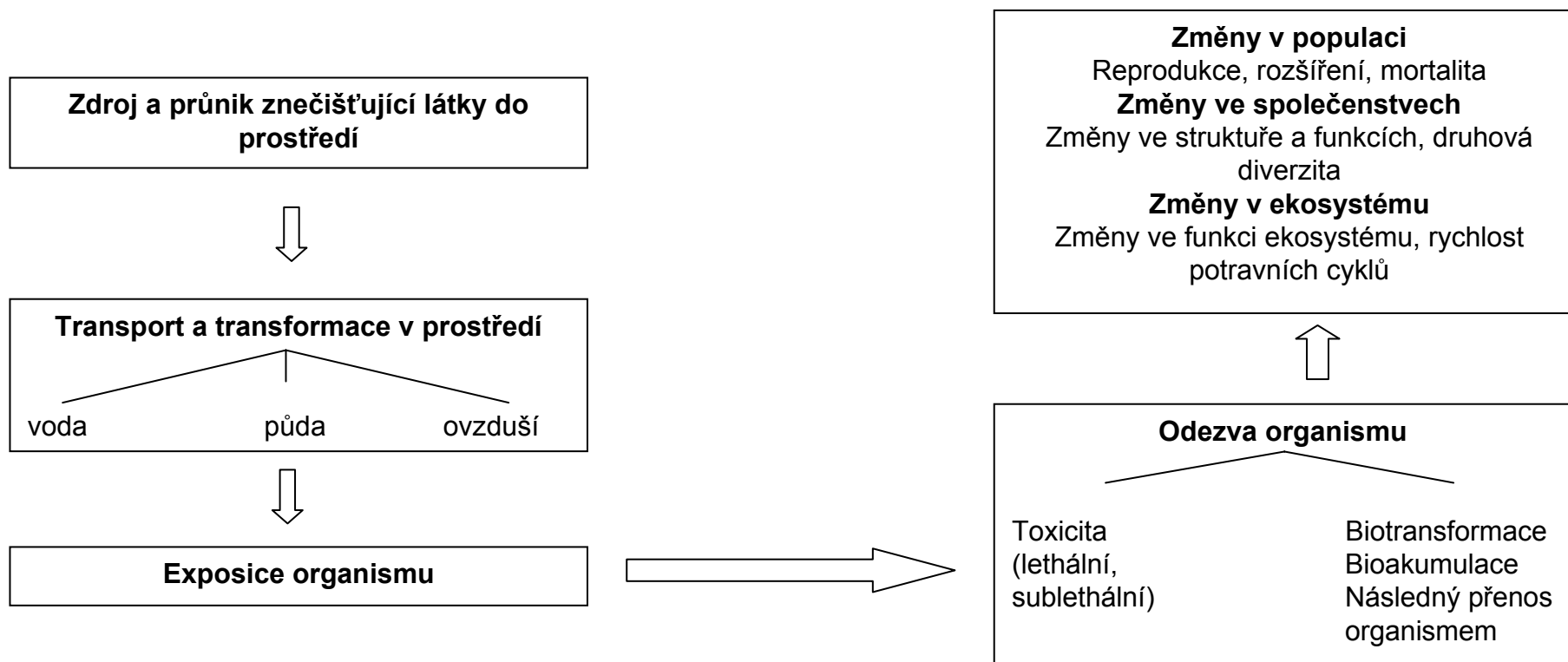
OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

Působení znečišťující látky v prostředí



EKOTOXIKOLOGIE

PRTR registry - *Pollution Release and Transfer Register (dříve EPER)*

- sledují úniky a přenosy znečišťujících látek
- v ČR - 2002 byl přijat zákon č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování. **Zákon č. 76/2002 Sb. založil integrovaný registr znečišťování životního prostředí (dále jen integrovaný registr znečišťování – IRZ) jako veřejně přístupný informační systém emisí a přenosů znečišťujících látek.**
- Od roku 2008 upravuje fungování IRZ (v návaznosti na evropské nařízení č. 166/2006/ES) samostatný právní předpis – zákon č. 25/2008 Sb., o integrovaném registru znečišťování a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí a změně některých zákonů, a prováděcí nařízení vlády č. 145/2008 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí.
- Dne 4.2.2006 bylo v Ústředním věstníku Evropské unie publikováno nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 166/2006 ze dne 18.ledna 2006, kterým se zřizuje evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek E-PRTR (European Pollutant Releases and Transfer Register).

WWW.IRZ.CZ



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

IRZ

Počet látek dle typu úniku/přenosu
(<http://www.irz.cz/vyhledavani-v-registru/statistiky>, 2009)

Typ úniku/přenosu	2004	2005	2006	2007
Úniky do ovzduší	36	36	38	36
Úniky do vody	24	24	25	31
Úniky do půdy	10	10	0	0
Přenosy v odp. vodách	32	22	25	28
Přenosy v odpadech	34	38	40	39

Nejčastěji hlášené látky dle typu úniku za rok 2007
(<http://www.irz.cz/vyhledavani-v-registru/statistiky>, 2009)

Typ úniku/látka

» Úniky do ovzduší	Počet	Množství [kg/rok]
amoniak (NH ₃)	572	11600000
» oxidy dusíku (NO _x /NO ₂)	140	134000000
» oxidy síry (SO _x /SO ₂)	120	179000000
» oxid uhličitý (CO ₂)	81	8630000000 0
» oxid uhelnatý (CO)	62	168000000
» styren	59	113000
» rtuť a sloučeniny (jako Hg)	47	3360
» nemethanové těkavé organické sloučeniny (NMVOC)	45	6040000
» polétavý prach (PM ₁₀)	44	6530000
» chlor a anorganické sloučeniny (jako HCl)	44	2000000



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Znečišťující látky v ovzduší

Složení atmosféry – 21% kyslíku, 78% dusíku, argon, CO₂ po 1%, další plyny a aerosoly, příměsi

- **Příměsi** – lidskou činností, mnohdy v obrovských množstvích

Znečištění ovzduší – přítomnost příměsí či aerosolů v jistém množství, složení či kombinaci látek

Nejčastější zdroje:

- Spalování fosilních paliv – výroba energií, spalovací motory
- Metalurgie, chemický průmysl

Nejčastější látky:

- Plyny – SO₂, NO_x, CO, uhlovodíky, NH₃
- Aerosoly – adsorbenty aromatických uhlovodíků, sloučenin těžkých kovů, anorg. solí, mikroby, roztoči



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

Znečišťující látky v ovzduší

Emise – vypouštění či průnik znečišťujících látek do prostředí - primární znečištění

Zdroje emisí:

1. *Stacionární* – (průmysl), emise SO₂, CO, tuhé látky

2. *Mobilní* – (doprava), emise NO_x, CO, C_xH_y

- **Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší (REZZO)** – monitoring znečišťujících látek v ovzduší, spravuje ČHMÚ

REZZO sleduje vypouštění a úniky SO₂, NO_x, CO, VOC (těkavé organické sloučeniny), NH₃ a TZL (látky pocházející z chovů hospodářských zvířat – ze steliva, krmiva a exkrementů)

REZZO – 4 skupiny, 1-3 stacionární zdroje dle velikosti, REZZO 4 - mobilní zdroje



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

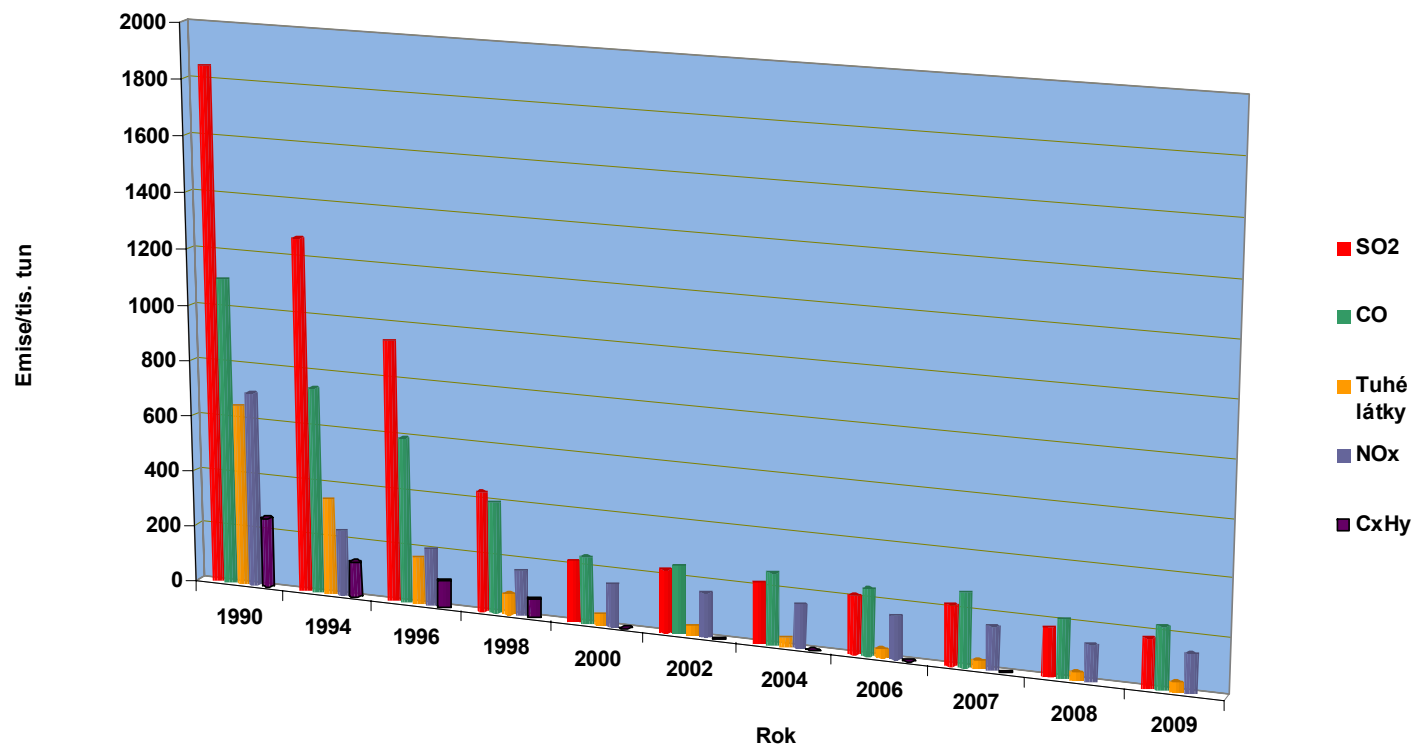
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

Znečišťující látky v ovzduší

V letech 1990 – 1998 – pokles emise SO_2 o 78%, restrukturalizace průmyslu, zavedení emisních limitů, odsiřování

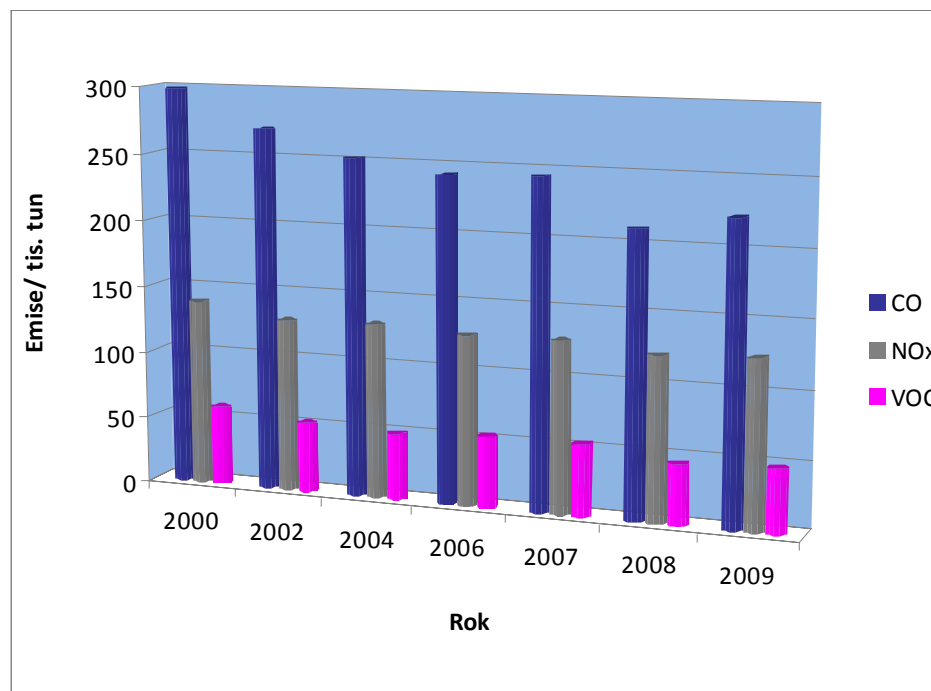


Emise (v kilotunách) v ČR ze stacionárních zdrojů v letech 1994 – 2009

EKOTOXIKOLOGIE

Znečišťující látky v ovzduší

Emise (v kilotunách) v ČR z mobilních zdrojů v letech 2000 – 2009



EKOTOXIKOLOGIE

Znečišťující látky v ovzduší

Imise – přítomnost znečišťujících látek v ovzduší nebo jejich vznik v ovzduší

- Množství se vyjadřuje jako koncentrace v mg/m^3

Množství látek se monitoruje (SO_2 , CO, ox. dusíku, prašný aerosol) – *automatizovaným imisním monitoringem (AIM)*, spravuje a vede ČHMÚ

Porovnání imisí s imisními limity a vyhodnocení kvality ovzduší

Kvalita ovzduší čítá šest skupin:

1. velmi dobrá
2. dobrá
3. uspokojivá
4. vyhovující
5. špatná
6. velmi špatná



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

Znečišťující látky v ovzduší

Imisní limity pro ochranu zdraví v roce 2010

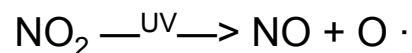
Znečišťující látka	Doba průměrování	Imisní limit (Imisní cíl)		
		Koncentrace [µg/m ³]	Přípustný počet překročení za kalendářní rok	Datum, do něhož musí být limit dosažen
Imisní limity pro ochranu zdraví				
oxid siřičitý	1 hodina	350	24	-
	24 hodin	125	3	-
suspendované částice PM ₁₀	24 hodin	50	35	-
	1 kalendářní rok	40	-	-
suspendované částice PM _{2,5}	1 kalendářní rok	25	-	-
oxid dusičitý	1 hodina	200	18	31.12.2010
	1 kalendářní rok	40	-	31.12.2010
oxid uhelnatý	maximální denní 8hodinový průměr	10 000	-	-
benzen	1 kalendářní rok	5	-	31.12.2010
olovo	1 kalendářní rok	0,5	-	-
Cílové imisní limity pro ochranu zdraví				
arsen	1 kalendářní rok	0,006	-	31.12.2012
kadmium	1 kalendářní rok	0,005	-	31.12.2012
nikl	1 kalendářní rok	0,020	-	31.12.2012
benzo(a)pyren	1 kalendářní rok	0,001	-	31.12.2012
troposférický ozon	maximální denní 8hodinový průměr	120	25 (v průměru za 3 roky)	31.12.2010
Dlouhodobé imisní cíle pro ochranu zdraví				
troposférický ozon	maximální denní 8hodinový průměr	120	-	-

EKOTOXIKOLOGIE

Smog

Zimní smog (též redukční či londýnský) - typický pro zimní období, značné emise znečišťujících plynů v důsledku intenzivního vytápění domácností či spalování v teplárnách (výroba tepla). SO₂ a další látky, které snadno podléhají oxidaci.

Letní smog (losangelský, oxidační, fotochemický) - typický pro letní měsíce, jeho příčinou jsou plynné látky uvolňované do ovzduší mobilními zdroji (silniční, letecká a železniční doprava), je charakteristický především pro velká města s hustou automobilovou dopravou. NO_x a organické látky v reakci s molekulou kyslíku vedou ke vzniku přízemního ozónu, který je škodlivý.



Shanghai

EKOTOXIKOLOGIE

Depozice – samočištění ovzduší

Mokrú atmosférickú depozice – vymývání znečišť. látek srážkami (déšť, sníh, rosa), kyselú dešť

- kyselú dešť – už není problém Evropy či USA, ale asijských zemí
- pH srážek pod 5,6; bylo zaznamenáno i pH 2-3
- Způsobeny přítomností kyselin sírové, dusičné a chlorovodíkové

Suchá atmosférickú depozice – kontakt znečišťujících látek s povrchem, půdy, hornin, vegetace, těl živočichů, staveb



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



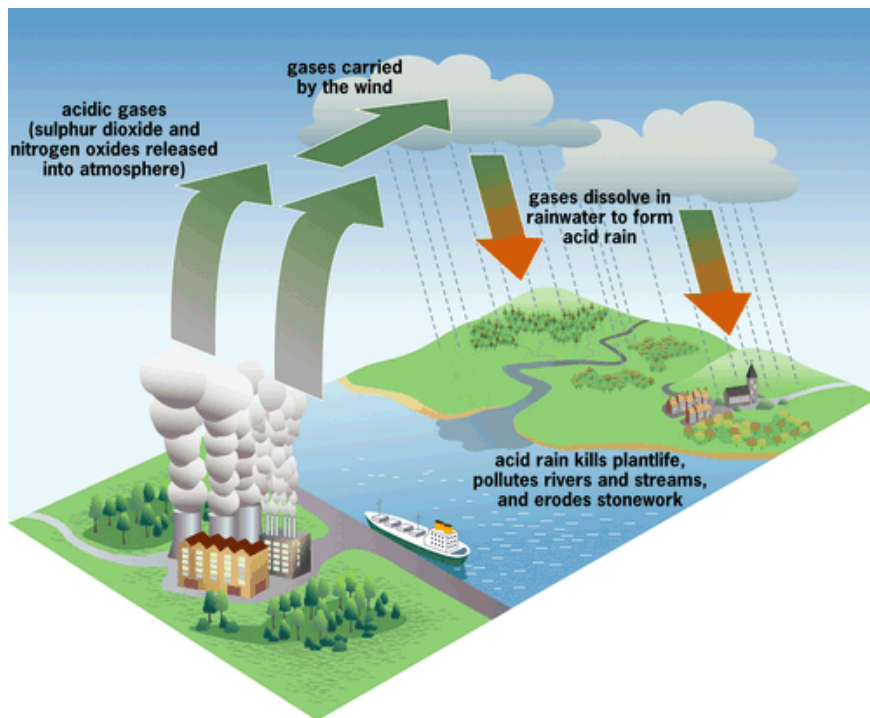
OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

Kyselá dešť



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Plynné látky v ovzduší

SO₂ – zdroj – spalování uhlí, od konce 80. let výrazné zlepšení v ČR (odsiřování)

SO₂ působí buď přímo nebo nepřímo jako H₂SO₄

Přímé působení:

Živočichové – do dýchacích cest – dráždění sliznice až jejich zánět

Rostliny – vstup otevřenými průduchy a transport celým tělem rostliny – inhibice fotosyntézy

Nepřímé působení:

Rozpouštění ve vodě – kyselé deště

- Snížení pH vody a půdy – uvolňování toxických kovů v půdě a sedimentech (rozpouštění)
- změny v koloběhu živin ve vodě – zooplankton, řasy – změna v populacích ryb
- Vliv kyselých dešťů na rostliny – lesní ekosystémy, jehličnany, lišejníky



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Plynné látky v ovzduší

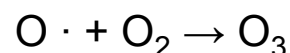
CO – zdroje - spalování fosilních paliv – doprava, průmysl

Imise CO vykazují trendy (pátek moc, neděle méně)

Nežádoucí účinky – vazba na hemoglobin a myoglobin srdečního svalu, což vede ke snížení transportu kyslíku do tkání

Ozón – přízemní

vzniká sekundárně: $\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{UV}} \text{NO} + \text{O} \cdot$



O_3 - silné oxidační činidlo – dráždí sliznice dýchacích cest, vyvolává pálení očí, napadá lipidy a proteiny v buněčných membránách

Rostliny – po vstupu se velmi rychle rozkládá za vzniku superoxidových a hydroxylových radikálů (oxidativní stres)

EKOTOXIKOLOGIE

Plynné látky v ovzduší

NO_x – imise jsou dány součtem NO₂ a NO, zdroje emisí – mobilní (doprava)

Mokrou depozicí vznik NH₄⁺ a NO₃⁻ - čpavek je pak zdrojem dusíku v půdě (pozitivní)

Negativní účinky – přes radikály vznik přízemního ozónu (letní smog)
- kyselá dešť

NH₃ – uvolňován především zemědělskou činností

70 % - živočišná výroba, 20 % hnojení, 10 % vyprodukují rostliny



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Tuhé látky v ovzduší

Prašný aerosol – (PM10, PM2,5) částice pod 10 μm a 2,5 μm , monitoring AIM, od 90. let zlepšení situace v ČR až na Prahu a Ostravsko

Negativní účinky – průnik do dýchacích cest včetně plic

- na svém povrchu naadsorbovány mnohé toxické látky
(kovy, polyaromatické látky)

Kovy – Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn a As

zdroje – spalování paliv, průmysl, metalurgie

monitoring AIM



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

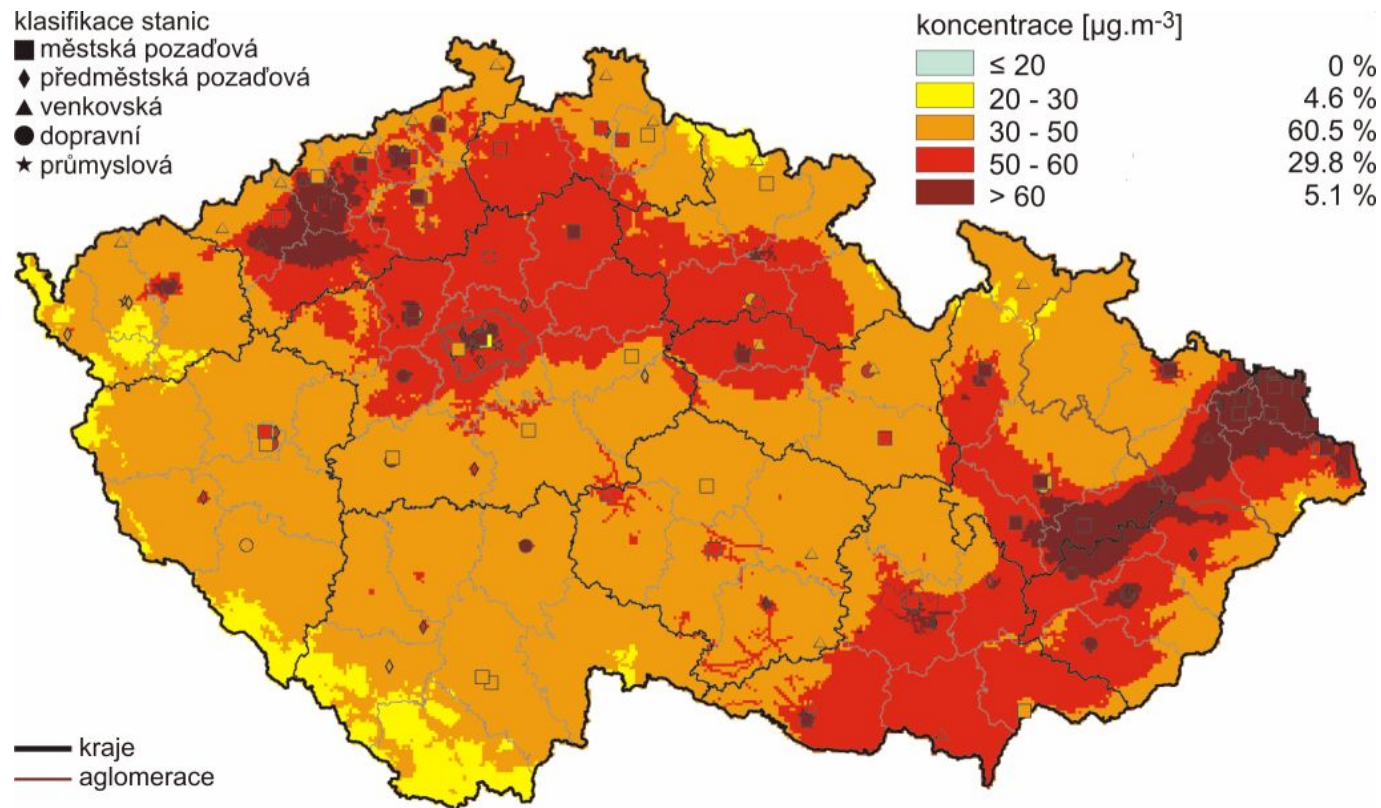
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

Tuhé látky v ovzduší

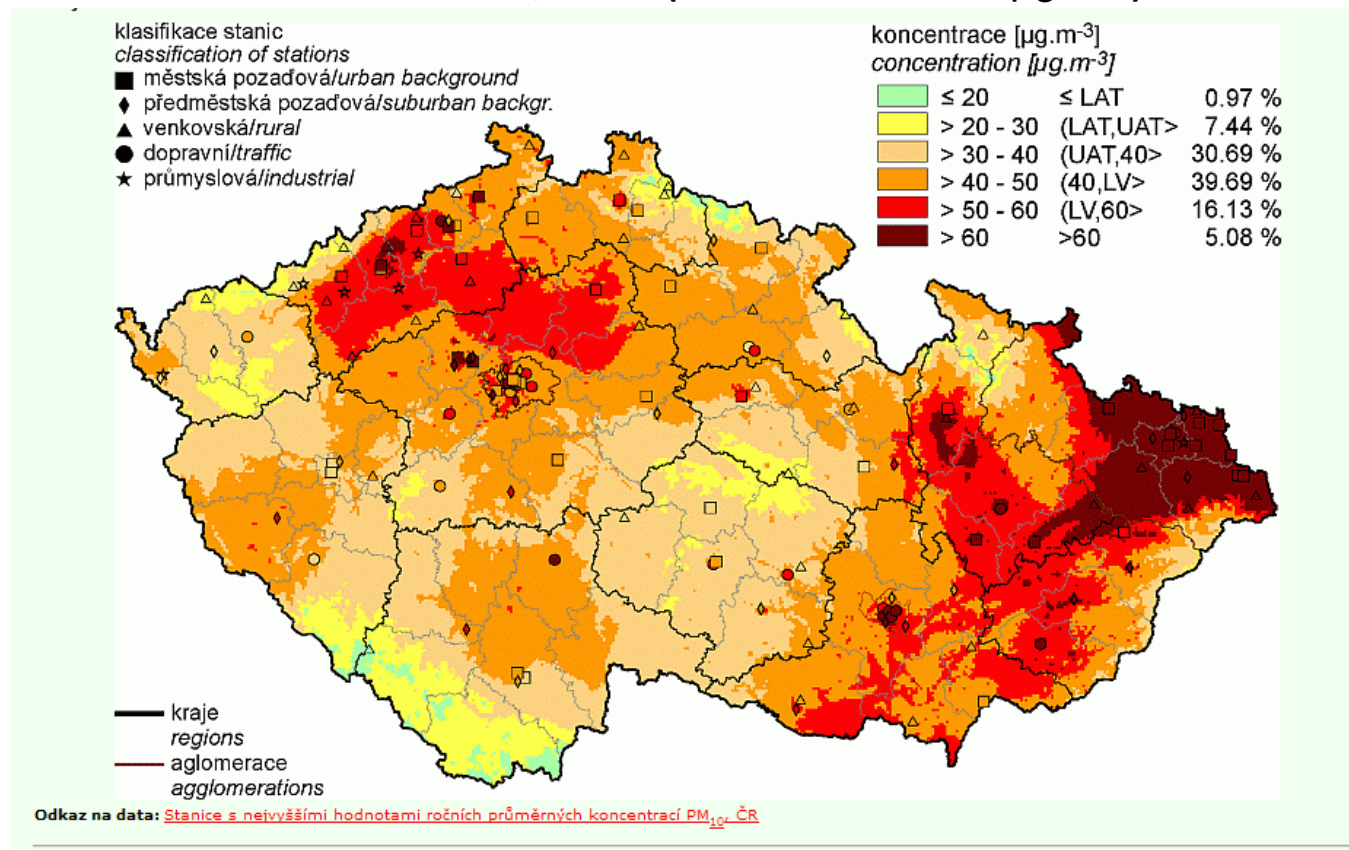
Prašný aerosol – 24h koncentrace, 2005 (imisní limit = $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)



EKOTOXIKOLOGIE

Tuhé látky v ovzduší

Prašný aerosol – 24h koncentrace, 2010 (imisní limit = $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)



EKOTOXIKOLOGIE

Znečišťující látky ve vodě

Povrchová a podzemní voda

- není chemicky čistá, obsahuje řadu rozpuštěných a nerozpuštěných látek
- Kontaminanty – znečištění vlivem lidské činnosti
- **Zdroje znečištění:**
 - 1) *Bodové zdroje* – města, obce, průmyslové závody, zemědělská výroba
 - 2) *Plošné zdroje* - zemědělská činnost, eroze (smyvy z terénu), atmosférická depozice
 - 3) *Difúzní zdroje* – skládky nebezpečných odpadů
 - 4) *Havárie* – dopravní nehody (ropné látky), nedodržení technologických postupů při výrobě



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Znečišťující látky ve vodě

Polutanty organické povahy – z procesů zpracování ropy, uhlí, výroba barev, laků, použití pesticidů atd.

- únik netoxických látek org. povahy – tuky, bílkoviny, sacharidy, spotřeba kyslíku při jejich rozkladu – vzniká anoxického prostředí (toxické)

Polutanty anorganické povahy – soli toxických kovů – Hg, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd... - z chemického průmyslu při zpracování rud – **Bioakumulace!!!** vazbou na sedimenty – nebezpečné řadu let

- atmosférická depozice – kyselá dešť

- fosforečnany a dusičnany – hlavní složky hnojiv, eutrofizace vod – zvýšení obsahu živin ve vodách a následné přemnožení řas a sinic – pokles kyslíku ve vodách při rozkladu fytoplanktonu

Polutanty biologické povahy – viry, bakterie, plísně, prvoci (patogenní organismy)



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Znečišťující látky ve vodě

Kvalita vody v ČR – od r. 1990 výrazné zlepšení díky v omezení odběru vody (díky růstu cen) a v omezení produkce odpadních vod

- omezení průmyslové a zemědělské výroby
- nárůst počtu čistíren odp. vod



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

Znečišťující látky v půdě

Půda – obrovský význam pro stabilitu ekosystémů, regulátor koloběhu látek, slouží jako úložiště látek (i škodlivých), půda má vliv na kvalitu dalších složek životního prostředí (rostliny, živočichové) a potravin

Negativní vlivy na půdu:

- 1) **Eroze** – přirozený jev, rozrušování povrchové vrstvy půdy a hornin
 - chemické vlivy, fyzikální (klíma), biologické (organismy)
 - lidská činnost – zemědělství, odlesňování, těžba, stavby – ČLOVĚK JE NEJVĚTŠÍ EROZNÍ ČINITEL

Erozí ubývá půdy – omezuje se její ekologická role

- 2) **Acidifikace půd** – SO_4^{2-} , NO_3^- - vlivem okyselení se uvolňuje hliník, negativně ovlivňuje růst rostlin, působí toxicky na vodní organismy
- 3) **Kontaminace půd** – organické a anorganické látky pocházející z hnojiv, pesticidů, z provozu tepelných elektráren, těžby nerostů, z automobilové dopravy

Nebezpečné jsou především **perzistentní polutanty** - těžké kovy a organické látky - polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), polychlorované bifenyly (PCB) a organochlorované pesticidy



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Perzistentní organické polutanty - POP

Perzistentní – těžko odbouratelné toxické látky, značně odolávají fyzikálním, chemickým a biologickým rozkladným procesům

- obsahují nepolární molekuly – kumulace v tukových tkáních, snadný průnik do potravních řetězců

Jsou to:

- Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)
- Polychlorované bifenyly (PCB)
- Polychlorované fenoly (PCP)
- Organochlorované pesticidy (OCP)
- Polychlorované dibenzo-para-dioxiny (PCDD)
- Polychlorované dibenzofurany (PCDF)

POP – v současnosti největší problém z pohledu kontaminace životního prostředí

- průnik do životního prostředí pouze lidskou činností (vědomě – pesticidy, nevědomě – úniky, havárie)



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

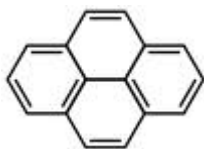
**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

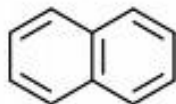
Perzistentní organické polutanty - POP

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

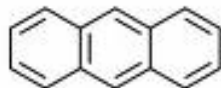
Látky tvořeny dvěma a více aromatickými (benzenovými) jádry – okolo 130 sloučenin



Pyren



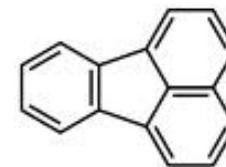
Naftalen



Antracen



Benzo [a] pyren



Fluoranthen

První látky s prokázanou karcinogenitou, do životního prostředí se dostávají především antropogenní činností
V životním prostředí jsou značně rozšířeny - součástí cigaretového kouře, uzenin, výfukových plynů, kouřů,
Uvolňují se při výrobě energií, spalování odpadů, při výrobě koku, asfaltu, v metalurgickém průmyslu, atd.
Toxicita PAU je vysoká – jejich koncentrace je jeden z nejpřísněji sledovaných parametrů pro určení kvality
pitné vody

EKOTOXIKOLOGIE

Perzistentní organické polutanty - POP

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

Vlastnosti:

- Málo rozpustné ve vodě, nepolární a hydrofobní charakter, jsou lipofilní
- PAU s nízkou molekulovou hmotností jsou v prostředí pohyblivější
- Pohybují se vzduchem, vodou i půdou
- Ve vzduchu se usazují na prachové částice – odtud se velmi rychle šíří (depozice)
- Z půdy a vody se vypařují do vzduchu

Jejich koncentrace je větší v organismech než ve vodě – ve vodě jsou málo rozpustné, za to jsou rozpustné v tucích (biologické tkáně s obsahem tuku)

U člověka se usazují v játrech, ledvinách, slezině, vaječnicích...



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

Perzistentní organické polutanty - POP Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

Toxicita:

- **Akutní toxicita** – PAU s vysokou molekulovou hmotností ve vodě málo rozpustné, čili nevykazují zvýšenou akutní toxicitu ve vodním prostředí, toxické jsou PAU s nízkou molekulovou hmotností – v jednotkách ppm
 - Vykazují však **fototoxicitu** – při působení UV záření jsou vysoce toxické (až 100 násobně)
 - **Chronická toxicita** – karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky především PAU s 4, 5 a 6 cykly, v jednotkách ppb

Odstranění PAU z životního prostředí

- 1) **Fotodegradace** - sluneční záření za přítomnosti kyslíku a kysl. Radikálů rozkládá PAU – týdny
- 2) **Chemická oxidace** – čistírenské procesy – ozonizace a chlorace
- 3) **Působením mikroorganismů a hub** – v půdě, ve vodě, týdny až měsíce

PAU jsou zdrojem uhlíku pro tyto organismy



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUČ

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Perzistentní organické polutanty - POP Polychlorované bifenyly (PCB)

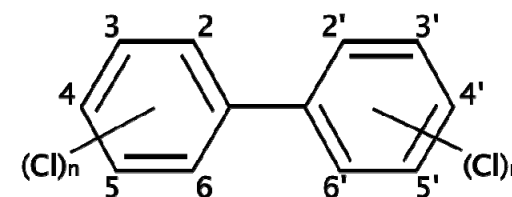
- Dvě spojená benzenová jádra substituovaná 1 -10 atomy chloru
- Známy více než dvě století, 1881 patentována jejich výroba (Schmidt a Schultz)
- Podle stupně chlorace a polohy atomu chloru existuje 209 různých kongenerů PCB, syntetizováno jich bylo 102, biologicky nejvýznamnější jsou s 4 až 7 atomy chloru
- Biologická aktivita závisí především na poloze atomů chloru v molekule PCB (ortho- poloha Cl nejtoxičtější PCB)

3,3', 4,4', 5,5' - hexachlorbifenyl je nejtoxičtější

Použití:

- přenašeče tepla (chladící oleje) v kondenzátory a transformátorech
- přísada do barev, změkčovadlo plastů
- přísada do hydraulických olejů, maziv

Pro komerční účely se vyrábí od r. 1930, výroba kulminovala v roce 1970, dosavadní celosvětová produkce činí okolo 1,5 t až 2 t PCB – přibližně 20 % (možná i více) uniklo do životního prostředí



EKOTOXIKOLOGIE

Polychlorované bifenyly (PCB)

- **Výroba ve světě** – Arcolor (UK, USA), Sovcor (Rusko), Kanechlor (Japonsko)
- **Výroba v ČR** – Hydeler, Delotherm – přísady do nátěrových hmot, odtud kontaminace životního prostředí, 1973 omezení výroby, 1986 zastavení výroby
- do roku 1970 považovány za netoxické

Dvě velké havárie:

1968 – Japonsko (zasaženo 15000 osob) a 1979 Taiwan (1900 osob) – kontaminace rýžového oleje, kožní problémy (tmavé skvrny), zasažení jater a ledvin

Toxicita:

Akutní toxicita je nízká

Chronická toxicita:

Především pro vodní organismy – ryby, plankton, bezobratlí

Ptáci – teratogenní účinky

Savci vč. člověka - dermatitidy, ekzém, hepatotoxicita, neurotoxicita, teratogenita, karcinogenita

Degradace

velmi pomalá, až desítky let

ovzduší – adsorpce PCB na prachové částice a následně depozice

Biologická degradace – bakterie, houby



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

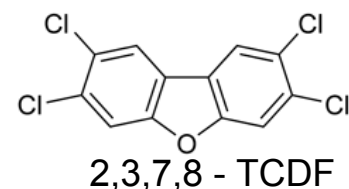
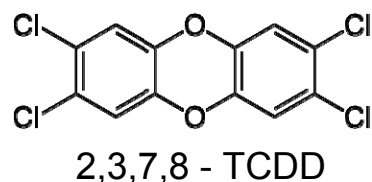
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Polychlorované dibenzo-para-dioxiny (PCDD) Polychlorované dibenzofurany (PCDF)

- PCDD a PCDF chemicky podobné, PCDF mají jeden atom kyslíku



- Vznikají spalováním PCB, 500x toxičtější než PCB
- Nejtoxictější je 2,3,7,8, - tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) – karcinogen
- Nejsou přímo vyráběny, vznikají jako vedlejší produkty při výrobě jiných látek (pesticidy) či při spalování látek s obsahem PCB (požáry transformátorů), spalování odpadů, hoření vegetace

Havárie a úniky:

1976 – Seveso (Itálie), kontaminace 2000 ha půdy, úhyn divoké i domácí zvěře, zdravotní problémy u lidí (nefro- a hepatotoxicita, teratogenita, karcinogenita)

Agent Orange – použití herbicidů s obsahem dioxinu TCDD ve Vietnamu

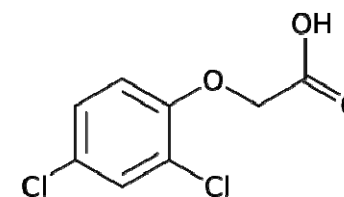
1999 – Belgie, kontaminace krmiva a následně drůbeže, vajec, vepřového masa

2004 – otrava Viktora Juščenka; 2008 – kontaminace masa v Irsku; 2010 – krmivo, vejce a maso v Německu

EKOTOXIKOLOGIE

Polychlorované dibenzo-para-dioxiny (PCDD) Polychlorované dibenzofurany (PCDF)

- Agent orange
- 2,4-dichlorfenoxyoctová kyselina a 2,4,5-trichlorfenoxyoctová kyseliny, 70 tis. tun herbicidů obsahovalo cca 150 kg TCDD



EKOTOXIKOLOGIE

Polychlorované dibenzo-para-dioxiny (PCDD) Polychlorované dibenzofurany (PCDF)

- Toxicita

Akutní toxicita – LD50 pro kysu (TCDD) = 0,04 mg/kg

Chronická toxicita – karcinogenita, teratogenita, poškozují imunitní, nervový a endokrinní systém

- Degradace

mikroorganismy a fotodegradace



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Pesticidy

- látky či směsi látek používané k hubení organismů, kteří poškozují kulturní rostliny, zemědělské produkty, potravinářské produkty, průmyslové materiály, či ohrožují samotného člověka (ničí škůdce)
- 4 skupiny – dle typu cílového organismu
 - 1) Zoocidy – ničí živočichy (insekticidy, akaricidy, moluskocidy, ovocidy, rodenticidy.....)
 - 2) Herbicidy – ničí rostliny
 - 3) Fungicidy – ničí houby a plísně
 - 4) Růstové regulátory

Přírodní pesticidy – nikotin, síra – nepříliš účinné

Umělé pesticidy – účinnější, selektivnější a levnější než přírodní. Použití pesticidů pro likvidaci škůdců přináší ekonomický a zdravotní přínos, ovšem představují i značné zatížení pro životní prostředí.

Výroba přesahuje 2 miliony tun ročně



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

Pesticidy

Obecné mechanismy působení pesticidů

Toxický zásah do metabolismu organismů:

- 1) Plazmatické jedy – kontaktní herbicidy – srážejí bílkoviny, mají dehydratační účinky
- 2) Interakce s růstovými regulátory – vliv na fytohormony, ovlivnění růstu rostlin
- 3) Vliv na buněčné a jaderné dělení – nitroaniliny
- 4) Vliv na chloroplasty a fotosyntézu – deriváty močoviny
- 5) Vliv na metabolismus lipidů, NK, AMK, karotenoidů
- 6) Vliv na syntézu proteinů

EKOTOXIKOLOGIE

Pesticidy

Insekticidy

Látky k hubení hmyzu v různých stádiích (ovocidy, larvicidy, imagocidy). Dále se dělí na požerové (s potravou), vdechovací (fumigantní) a kontaktní (přímým dotykem)

Anorganické insekticidy

Sloučeniny arzenu – Svinibrodská (pařížská) zeleň $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ octan-tris(arsenitan) měďnatý

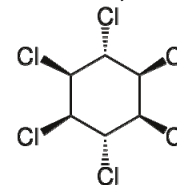
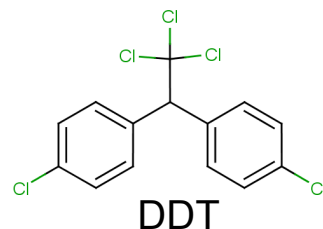
použita již roku 1867 proti mandelince bramborové

arzeničnany – arzeničnan olovnatý, vápenatý, vysoce toxické pro teplokrevné organismy, již se nepoužívají

Organické insekticidy

1) Chlorované uhlovodíky – široce užívané insekticidy (DDT, lindan, hexachlorcyklohexan)

- DDT - od 80. let 20. století užívání zakázáno, jsou to látky perzistentní, chronická toxicita



EKOTOXIKOLOGIE

Pesticidy

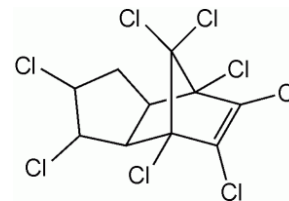
Insekticidy

DDT – objeveno roku 1939, za objev udělena Nobelova cena (P. Müller), od r. 1974 zakázán, perzistentní látka, akumuluje se v tkáních savců. V Africe se užívá dodnes (malárie)

Lindan – proti půdnímu hmyzu, v ČR povolen

2) Chlorované dieny – nervové jedy, jsou perzistentní, kumulují se v organismech, karcinogenní, mutagenní a teratogenní. Užívání je buď omezeno nebo zakázáno

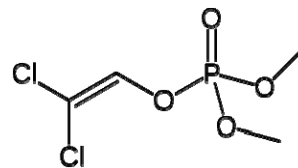
Př. : chlordan, aldrin, heptachlor...



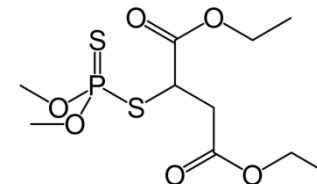
Chlordan

3) Organofosforové sloučeniny - většina odvozena od dithiofosfátu, mají fumigantní účinek

Př.: dichlorvos, disulfoton, diazinon, malathion



Dichlorvos



Malathion

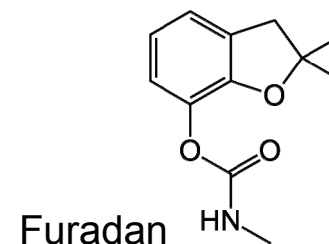
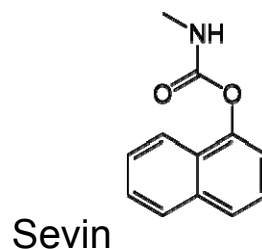
EKOTOXIKOLOGIE

Pesticidy

Insekticidy

- 4) Karbamidové insekticidy (karbamáty) – deriváty kys. karbamové, nervové jedy, inhibují cholinesterázu, netoxické pro savce, snadno odbouratelné.

Př.: Sevin, Temik, Furadan

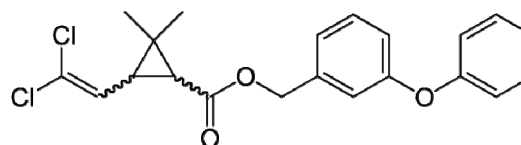


- 5) Pyrethroidy – účinná skupina insekticidů, netoxické pro savce, neperzistentní

kontaktní a nervové jedy, přírodní i syntetické, přírodní jsou nestálé a jsou získávány z květů kopretiny starčkolisté

Syntetické – odvozeny od kys. cyklopropankarboxylové, degradabilní, nezatěžují životní prostředí (dnes 30% světové produkce)

Př.: Permethrin



EKOTOXIKOLOGIE

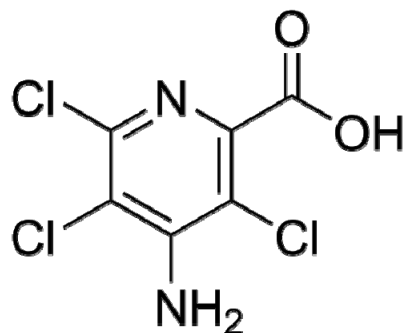
Pesticidy

Insekticidy

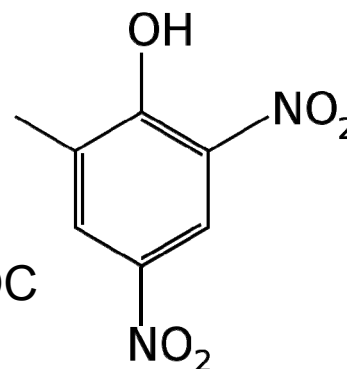
- 6) Nitrofenoly a dinitrofenoly – jedny z nejstarších insekticidů, značně toxické, inhibitory procesu dýchání, plazmatické jedy.

Př.: Nitrosan, Picloram, DNOC (4,6 – dinitro-o-kresol) – dodnes se používá na ovocné stromy

Picloram



DNOC



- 7) Hormony a růstové inhibitory – hmyzí hormony a látky jim podobné, ovlivňují různá vývojová stadia hmyzu (zablokují jeho vývoj)

EKOTOXIKOLOGIE

Pesticidy

Rodenticidy

Látky k hubení hlodavců

- 1) Akutní – okamžité působení
- 2) Chronické – působí po opakovaných dávkách

Př.: *Warfarin* – antikoagulant krys a myší, nevýhodou je tvorba rezistence u další generace

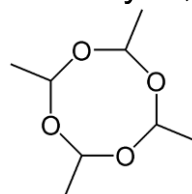
alpha – *naftylthiomočovina* (ANTU) – v současné době nejpoužívanější skupina rodenticidů především proti potkanům (promurit, chlorpromurit), edém plic

mezi další rodenticidy patří castrix, kumchlor, kumafuryl a další

Moluscocidy

Látky k hubení měkkýšů

Metaldehyd (META 1) – cyklický polymer acetaldehydu, nejpoužívanější moluskocid, je to specifický atraktant



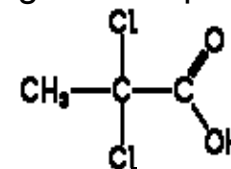
EKOTOXIKOLOGIE

Herbicidy

Látky k hubení rostlin (plevele, nežádoucí rostliny), totální a selektivní

Kriteria členění:

- Chemická struktura – účinné látky
- Mechanismus působení
- Způsob aplikace – (kořenové, listové)
- Doba aplikace – preemergentní (po zasetí před vzejitím rostliny), postemergentní – aplikace v průběhu vegetace



Členění dle chemické struktury:

- 1) Chlorované karboxylové kyseliny – př.: Burex D (dalapon – 2,2 dichlorpropionová kyselina)
- 2) Fenoxymastné kyseliny

Deriváty kyseliny octové, propionové a máselné, vysoce selektivní herbicidy širokolistých a trávovitých plevelů, narušují metabolismus NK

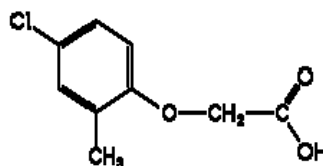
Nejsou perzistentní, neakumulují se v potravních řetězcích

Př.: Aminex, Fluroxypyr

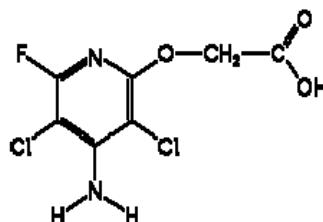
EKOTOXIKOLOGIE

Herbicidy

Aminex – účinná látka 4-chlor-2-methylfenoxy octová kyselina MCPA



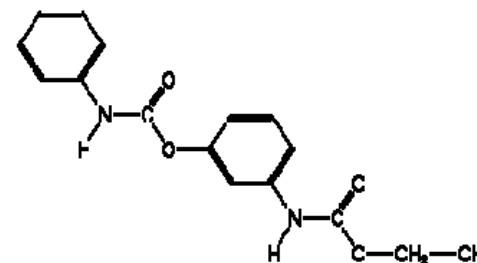
Fluroxypyr - 4-amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridyloxyoctová kyselina



3) Deriváty karbamidových kyselin – (karbamáty) deriváty monoamidu kyseliny uhlíčitě, preemergentní půdní herbicidy

Př.: **Betanal** – účinná látka desmedipham

ethyl [3-[[[(phenylamino)carbonyl]oxy]phenyl]karbamát



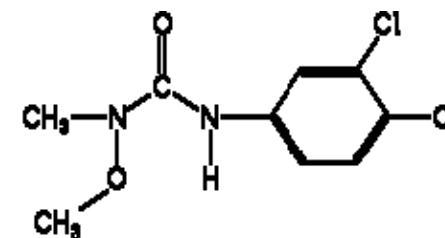
EKOTOXIKOLOGIE

Herbicidy

4) Deriváty močoviny – blízké přírodním látkám, málo toxické v životním prostředí, neakumulují se, preemergentní herbicidy (inhibují fotosyntézu)

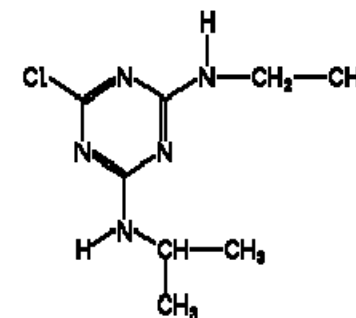
Př.: **Afalon** – účinná látka linuron

N'-(3,4-dichlorophenyl)-*N*-methoxy-*N*-methylmočovina



5) Heterocyklické sloučeniny – triaziny, vysoce účinné a selektivní, nejsou příliš toxické, inhibují fotosyntézu

Př.: **Atrazin** – účinná látka 6-chloro-*N*-ethyl-*N'*-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine



EKOTOXIKOLOGIE

Fungicidy

Látky k hubení hub a plísní

A) Anorganické a organické sloučeniny mědi, rtuti, síry

B) Organické sloučeniny

Ad A) MĚĎ

1) Anorganické sloučeniny mědi

Modrá skalice - $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, nejstarší fungicid, k moření semen, jako postřikový fungicid se nepoužívá vzhledem k vysoké fytoxicitě

Oxychlorid měďnatý - $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ – k ochraně rostlin

2) Organické sloučeniny mědi

Průmyslové fungicidy

Naftenát měďnatý – ochrana dřeva, textilu, juty

8-Hydroxychinolinát měďnatý – ochrana papíru, textilu, plastických hmot, nátěrových hmot

EKOTOXIKOLOGIE

Fungicidy

RTUŤ

1) Anorganické sloučeniny rtuti

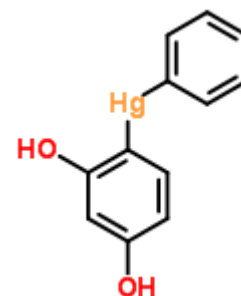
Nejsou tak známé a používané jako u mědi, jsou velmi toxické

Chlorid rtuťnatý – ochrana dřeva

2) Organické sloučeniny rtuti

Významnější skupina než anorganické, alkylmerkurislučeniny a arylmerkurislučeniny, slouží jako mořidla semen, vzhledem k vysoké toxicitě se nepoužívají

Př.: Agronal, Germisan,



SÍRA

Přípravky s obsahem síry slouží k likvidaci padlů

Př.: Sulka

EKOTOXIKOLOGIE

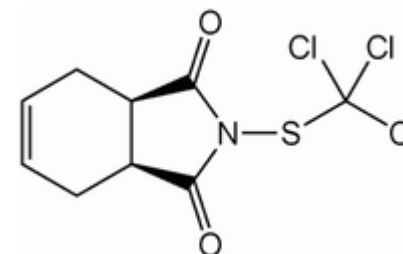
Fungicidy

Ad B) Organické sloučeniny

Početná skupina, více jak 200 sloučenin, jsou účinnější, méně toxické, odbouratelné, neakumulují se

1) Sloučeniny s trichlormethylthioskupinou - $-S-CCl_3$

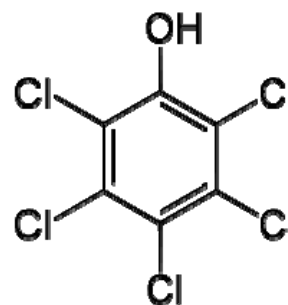
Př.: Kaptan



2) Chlorované fenoly

Fungicidy určené k ochraně dřeva

Př.: pentachlorfenol



3) Nitrofenoly

Ochrana kůží, př.: p-nitrofenol

EKOTOXIKOLOGIE

Pesticidy a životní prostředí

Atmosféra

Představuje hlavní transportní cestu pesticidů prostředím

V atmosféře jsou ve formě par nebo jsou součástí aerosolů (pevné i kapalně částice v plynném prostředí), většinou se adsorbují nebo absorbují na/do pevných látek

Množství pesticidů v atmosféře se snižuje především depozicí a fotochemickým rozkladem

Pedosféra

Pesticidy vstupují do půdy buď přímo při jejich aplikaci nebo depozicí z atmosféry, případně při povodních a likvidaci odpadů

Množství a doba přítomnosti pesticidů v půdě závisí na sorpčních/desorpčních procesech, na rychlosti difúze (vyluhování) a rychlosti jejich rozkladu

Doba přetrvání pesticidů v půdě:

- Chlorované uhlovodíky – několik let
- Deriváty močoviny – měsíce
- Karbamáty a organofosfáty - týdny



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

Pesticidy a životní prostředí

Hydrosféra

Voda je největším zásobníkem perzistentních pesticidů, většina pesticidů jsou málo rozpustné organické látky, proto se akumulují v sedimentech

Pesticidy pronikají do vody několika způsoby:

- 1) Přímo aplikací pesticidů
- 2) Z odpadních vod
- 3) Povrchovým splachem
- 4) Vyluhováním z půdy
- 5) Depozicí
- 6) Absorpcí z plynné fáze (rozhraní voda-vzduch)



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

Ropné látky

- Znečišťují především oceány a urbanizované oblasti (havárie a úniky)

ROPA – směs uhlovodíků s různou strukturou (alifatické a aromatické) a sloučenin s obsahem síry a dusíku.

- **Nízkomolekulární látky** – základní uhlovodíky (methan,....., butan)
- **Vysokomolekulární látky** – polycyklické aromatické sloučeniny s obsahem síry, dusíku a kyslíku

Plynné uhlovodíky – $C_1 - C_4$ (methan, ethan,.....)

Kapalné uhlovodíky – $C_5 - C_{15}$ (pentan, hexan,.....)

Tuhé uhlovodíky – C_{16} a více

Rafinace – zpracování ropy destilací na různé produkty – benzin, kerosin, topný olej, nafta, maziva, vosky, asfalt...

Destilace ropy:

- 1) *Za atmosférického tlaku* – vznikají plyny, benzin, petrolej, lehké oleje, mazut (nedestilující podíl)
- 2) *Za vakua* – rozdělení mazutu – těžké oleje, asfalt



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Ropné látky v životním prostředí

- Ropné látky se chovají v životním prostředí různě především podle počtu atomů uhlíku v molekule
 - Lehčí podíly se rozpouštějí ve vodě, vypařují se a adsorbují se na povrchu pevných částic
 - Těžší podíly se váží na sedimenty
- Znečištění ropnými látkami je patrné již při velmi nízkých koncentracích – zápach a tvorba ropného filmu na hladině vody.

Množství ropných látek (mg.m ⁻²)	Tloušťka rop. filmu (mm)	Vzhled filmu
18	0,02	Místy tenký film
34	0,038	Oddělené skvrny
68	0,075	Stříbrný lesk
140	0,15	První příznaky barev
270	0,3	Široké barevné pruhy
900	1	Nevýrazná barva
1800	2	Tmavá barva

EKOTOXIKOLOGIE

Ropné látky v životním prostředí

Pokles koncentrace uhlovodíků v životním prostředí

- Odpařováním z ropných filmů
 - velmi těkavé uhlovodíky (C_1 - C_{10}) již během dvou hodin
 - C_{12} – 24 h
 - C_{12} – C_{30} 15 – 20 dní
 - C_{30} – C_{40} – netěkavé, zůstávají v půdě či vodě

Odstranění ropných látek z živ. prostředí

- 1) *Fotochemické procesy* – za tvorby reaktivních radikálů, peroxidů a oxidačních produktů (karboxylové kyseliny, estery, oxidované aromatické sloučeniny, CO_2)
- 2) *Mikrobiální procesy* – bakterie a plísně

Toxicita ropných látek

Nebezpečné jsou především díky schopnosti akumulace v živých organismech a hromadí se v potravních řetězcích

Toxičtější jsou více jednotlivé rafinované produkty než samotná ropa



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Ropné látky v životním prostředí

Nižší uhlovodíky – vykazují akutní toxicitu, poměrně rychle se však vypařují, nevykazují dlouhodobou toxicitu

Vyšší uhlovodíky – mnohé z nich jsou karcinogenní látky, aromatické uhlovodíky (antraceny, fenantreny, pyreny...)

Toxický účinek na organismy – znemožňují organismům pohyb, obalují povrch těl a zalepují jejich dýchací cesty



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

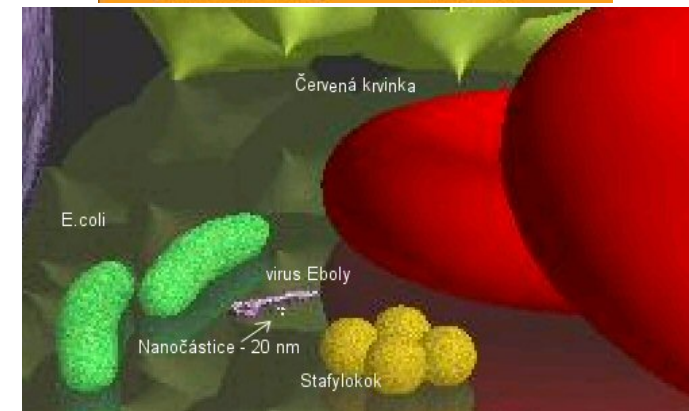
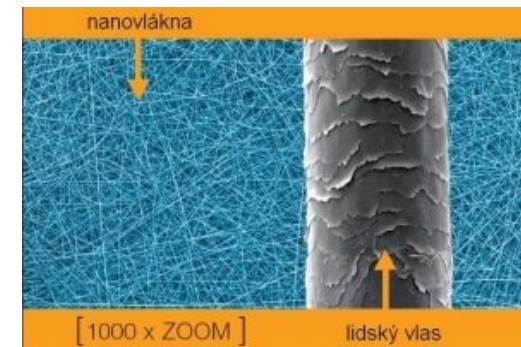
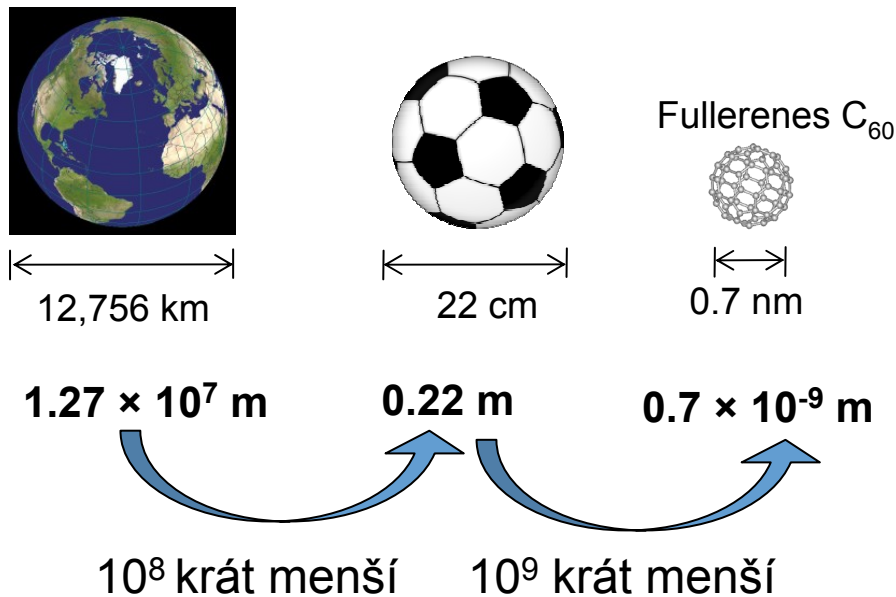
**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

EKOTOXICITA NANOMATERIÁLŮ

Nanomateriály – materiál tvořený nanočásticemi (velikost nanočástice 1nm – 100 nm)

Koloidní částice 1-1000 nm → nanočástice 1-100 nm (nanomateriály, nanotechnologie)



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

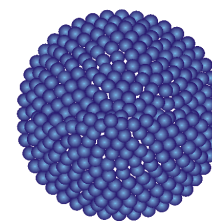
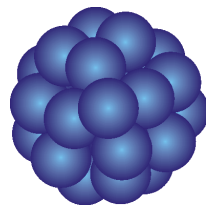
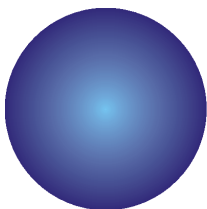
EKOTOXICITA NANOMATERIÁLŮ

Unikátní vlastnosti nanomateriálů – vychází z obrovské plochy povrchu, fyzikálně-chemické vlastnosti, optické, katalytické, biologické vlastnosti (interakce s živou hmotou)

obrovská plocha povrchu na fázovém rozhraní vzhledem k vlastnímu objemu částic

kulová částice o $r = 1 \text{ cm}$ \longrightarrow objem = $4,19 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$

$r_i \text{ (m)}$	$V_i \text{ (m}^3\text{)}$	$V_{\text{celk}} \text{ (m}^3\text{)}$	N	$S_{\text{celk}} \text{ (m}^2\text{)}$
10^{-2}	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	1	$12,6 \cdot 10^{-4}$
10^{-6}	$4,2 \cdot 10^{-18}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	10^{12}	12,6
10^{-9}	$4,2 \cdot 10^{-27}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	10^{21}	$12,6 \cdot 10^3$



EKOTOXIKOLOGIE

EKOTOXICITA NANOMATERIÁLŮ

Unikátní vlastnosti nanomateriálů

Specifické vlastnosti nanomateriálů souvisí s těmito třemi efekty

kvantové efekty

ohromný povrch

molekulární úroveň organizace

fyzika

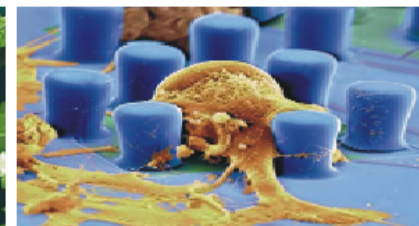
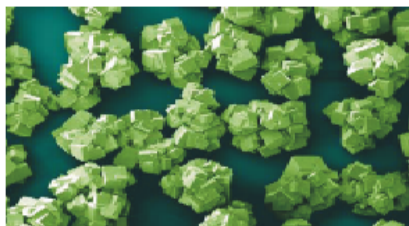
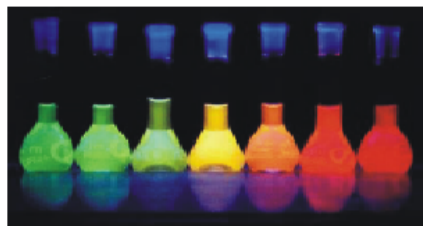
barva
magnetické vlastnosti
vodivost

chemie

reaktivita
katalytické vlastnosti
toxická

biologie

bioaktivita
samoorganizace
biosenzory



EKOTOXIKOLOGIE

EKOTOXICITA NANOMATERIÁLŮ

Nanomateriály

- **přírozně se vyskytující nanočástice** (koloidní částice) – v přírodě (vulkány a popel, aerosoly, půdní koloidy - jíly), v potravinách (mléko - kasein), součástí živých organismů (biomolekuly), organismy produkující nanočástice (bakterie, holub, delfín)
- **antropogenní původ**
- ***bez cílené přípravy*** – produkty spalování – kouře, dýmy, automobilová doprava, znečištění při svařování,
- ***cíleně připravované nanočástice*** – nanočástice kovů (Cu, Ag, Au, Fe) a oxidů kovů (TiO₂, ZnO, Fe_xO_y, Cu₂O, MnO), uhlíkové nanočástice (trubičky, grafen), kvantové tečky (CdSe)
 - využívání unikátních fyzikálně-chemických vlastností (optické, katalytické, povrchové, biologické...)
 - obrovská produkce v desítkách tun ročně - dopad na životní prostředí?

NANOTOXIKOLOGIE – ZAOSTÁVÁ ZA VÝVOJEM NANOTECHNOLOGIÍ!!!! – výzkum v oblasti přípravy a studia užitných vlastností (vyjma toxikologických) nanomateriálů je daleko před studiem toxických vlastností nanomateriálů



esf evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

EKOTOXICITA NANOMATERIÁLŮ

Rizika nanomateriálů – vychází z jejich unikátních vlastností, jelikož vykazují i unikátní biologické vlastnosti (interakce s živou hmotou), které nemusí být vždy žádoucí

Průnik do životního prostředí

- vedlejší produkt – při spalování paliv (doprava, průmysl)
- při výrobě nanočástic – uvolňování do ovzduší (ohrožení zaměstnanců)
- používání produktů s nanočásticemi (aerosoly)
- likvidace produktů s nanočásticemi – (odpady kapalně a pevně)

Osud nanočástic v životním prostředí

- přímá interakce s živými organismy (akutní, chronická toxicita)
- ukládání (půda, sedimenty, organismy)
- rozpouštění či agregace
- průnik do dalších složek životního prostředí



esf evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

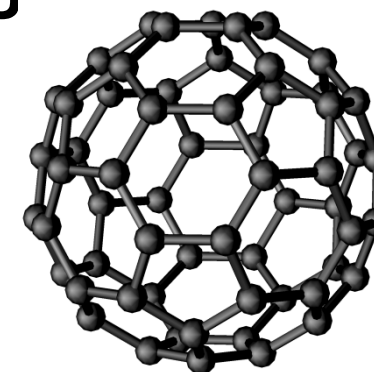
Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

EKOTOXICITA NANOMATERIÁLŮ

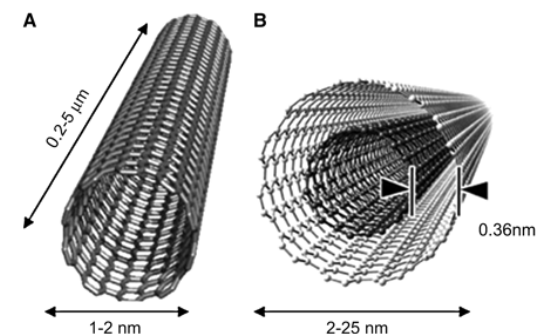
Fullereny – C₆₀, C₇₀, C₈₀, atomy uhlíku tvořící kulovitou strukturu

- využití v elektronice, optice, medicíně
- ve vodě málo rozpustné, tvorba povrchových filmů
- toxický pro bakterie, koryše. Toxicita výrazně ovlivněna přítomností surfaktantů



Uhlíkové nanočástice – (CNTs)

- jednotěnné (SWCNTs) a mnohosdtěnné (MWCNTs)
- vynikají elektrickou vodivostí a vysokou pevností
- toxicita – vodní organismy oxidativní stres vedoucí k poškození dýchacího ústrojí ryb



EKOTOXIKOLOGIE

EKOTOXICITA NANOMATERIÁLŮ

Ag NPs – jeden z nejčastěji využívaných nanokovů v praxi

- baktericidní účinky, využití v medicíně (obvazy, náplasti, katetry, zubní výplně)
 - spotřební produkty – kosmetika, textil
- toxicita – několik buněčných mechanismů
 - oxidativní stres, poškození DNA, apoptóza, narušení buněčné stěny, denaturace proteinů, inhibice metabolických dějů

ekotoxicita – vysoce toxický kov pro *Daphnia Magna* (mikrogramy/L), cca v desítkách mg/L toxický pro trepku, octomilku, ryby, rostliny (okřehek, cibule)

Cu NPs – v porovnání se stříbrem nižší baktericidní aktivita a toxicita

Toxicita se pohybuje řádově ve stovkách mg/L

Au NPs – minimální biologické účinky, minimální či žádná toxicita v desítkách či stovkách mg/L.

využití v medicíně pro transport biomolekul do buněk, zobrazovací techniky, diagnóza nádorů



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

EKOTOXICITA NANOMATERIÁLŮ

TiO₂ NPs – silný fotokatalyzátor, fotodegradace organických polutantů

samočistící povrchy fasád, čištění vod, rozklad organických látek, oxidů dusíku a síry v ovzduší

součástí opalovacích krémů – ochrana proti UV záření

využití v elektronice – polovodiče, solární panely, katalyzátory

Toxicita – toxicita vůči *D. magna* pod UV zářením

- produkce kyslíkových radikálů, zánětlivé reakce a potíže s dýcháním u ryb

- toxický pro bakterie

ZnO NPs – využití především v kosmetice jako filtr UV-A a UV-B filtr

toxicita – toxický pro bakterie (oxidací stres)

toxický pro *D. magna* (uvolňování zinečnatých iontů), toxický pro řasy



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

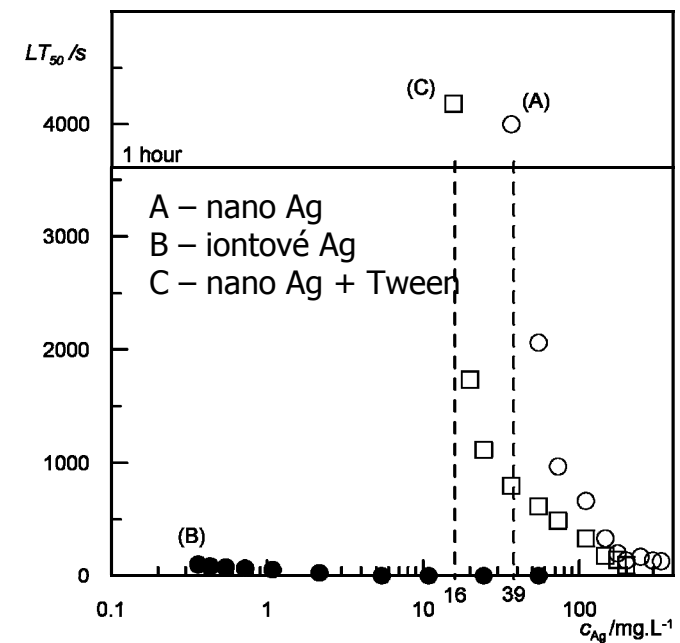
Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

Vliv nanoAg na vodní organismus *Paramecium caudatum*

Ag NPs – LC50(1h) = 39 mg/L stříbra
25 mg/L of silver - netoxické koncentrace
povrchová modifikace (stabilizace) bez výrazného
vlivu na toxicitu

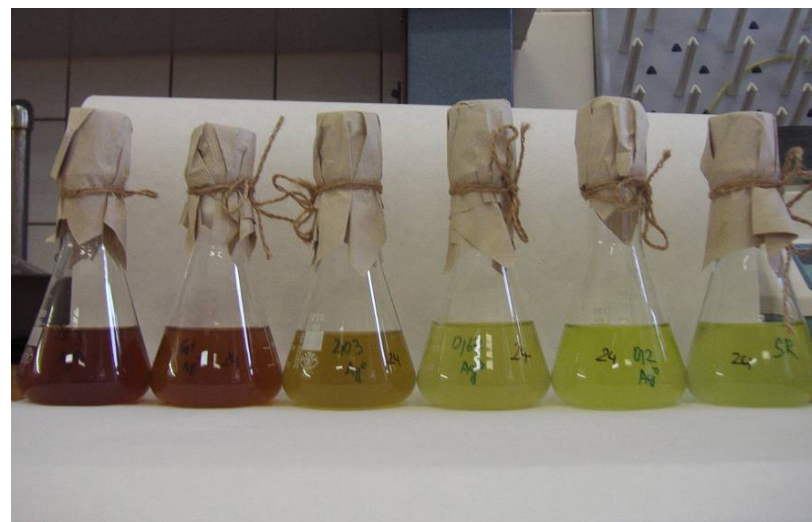
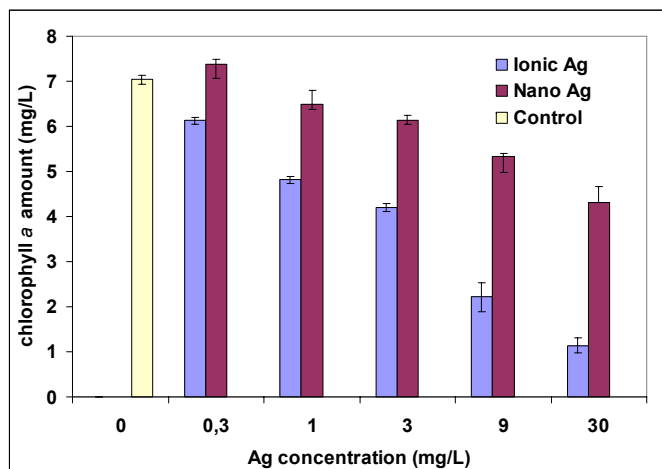
Ag⁺ – 0,4 mg/L okamžitý úhyn organismu



Kvítek L., Vaníčková M., Panáček A. et al. *J Phys Chem C* 113, 4296-4300, 2009

EKOTOXIKOLOGIE

Vliv nanoAg na řasy *Scenedesmus subspicatus*



Silver NPs – LC50 >30 mg/L of silver

Ionic silver – LC50 = 5 mg/L of silver



EKOTOXIKOLOGIE

Vliv nanoAg na Octomilku *Drosophila melanogaster*

Akutní toxicita

10 mg/L Ag – bez akutní toxicity, pouze snížení pigmentace

20 mg/L - LC50

60 mg/L - LC100

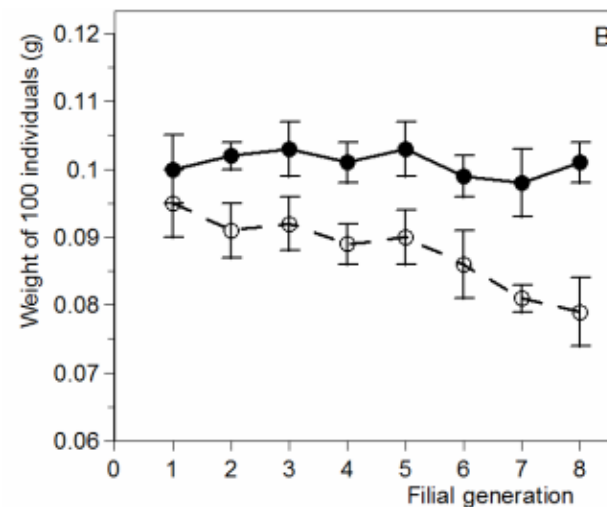
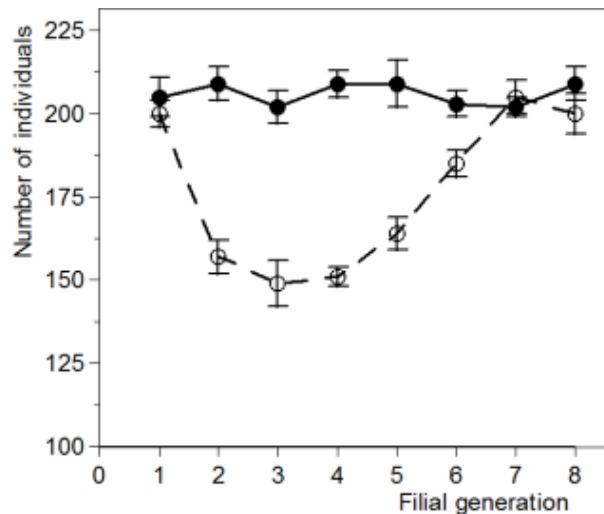


Panacek A. et al., *Environmental Science and Technology*, 45, 2011, 4974-4979

EKOTOXIKOLOGIE

Vliv nanoAg na Octomilku *Drosophila melanogaster*

Chronická toxicita – dlouhodobá expozice osmi generací organismu *Drosophily* nanoAg (25 nm, koncentrace 5 mg/L)



Pokles v počtu líhnutých jedinců, následně návrat do kontrolních hodnot, nanoAg snižují rozmnožování much, nicméně mouchy se postupem času adaptují (zkracuje se čas vývojového cyklu)
Pokles v pigmentaci – narušení metabolických drah a rovnováhy v homeostaze Cu

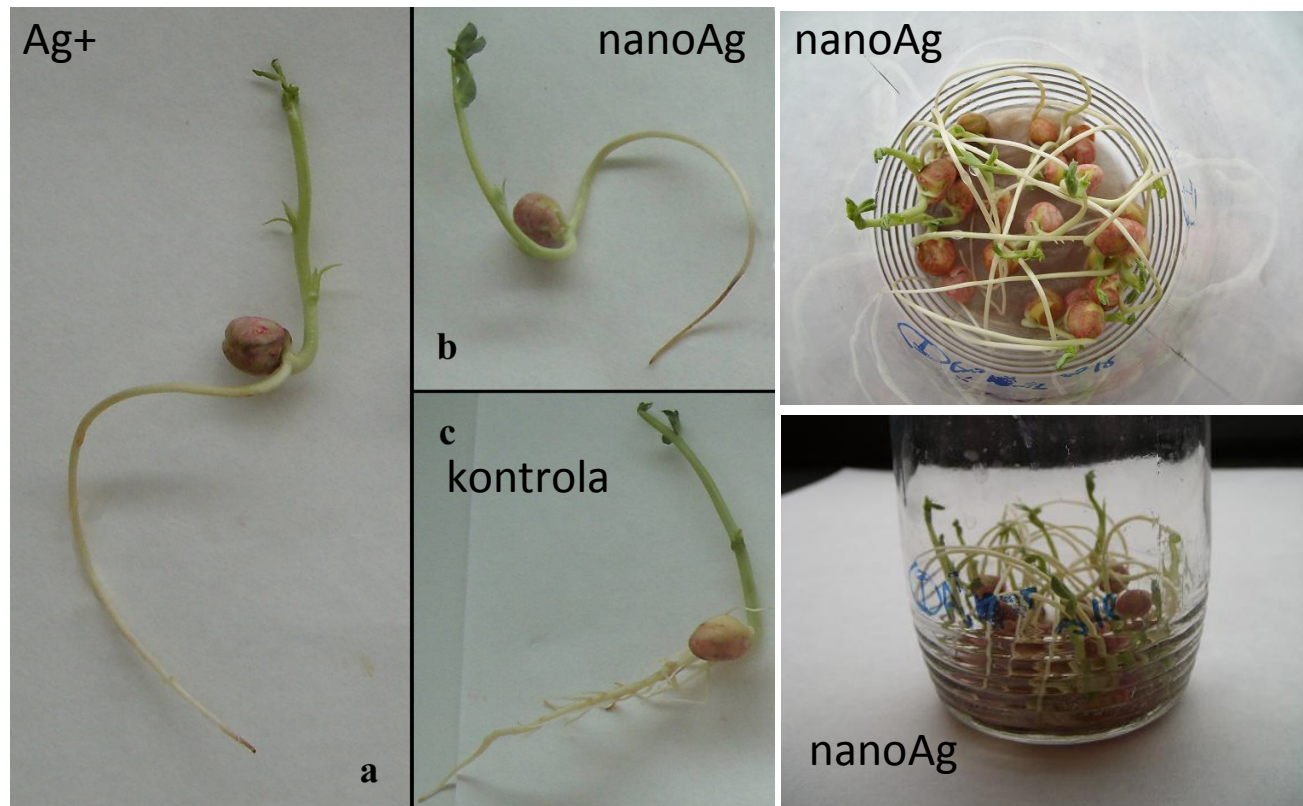
Panacek A. et al., *Environmental Science and Technology*, 45, 2011, 4974-4979

EKOTOXIKOLOGIE

Vliv nanoAg na rostliny *Pisum sativum*

10 mg/L nanoAg vliv na růst
a tvorbu postraních kořenů

- dlouhivý růst kořenů
- vliv na gravitropismus



EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Členění testů:

Dle doby expozice:

- 1) Akutní
- 2) Subakutní
- 3) Chronické

Dle pokročilosti testu:

- 1) I. generace – klasické standardní testy
- 2) II. generace – mikrobiotesty
- 3) III. generace – biosenzory, biosondy, biomarkery

Dle trofické úrovně testovaných organismů:

- 1) Producenti (rostliny, bakterie - získ energie ze slunečního záření či jednoduchých chemických reakcí)
- 2) Konzumenti (získ energie z látek vytvořených producenty – býložravci, masožravci)
- 3) Destruenti – organismy rozkládající složité org. látky – bakterie, houby)



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Expoziční systémy:

Testované organismy mohou být vystaveny působení látky v různých uspořádáních:

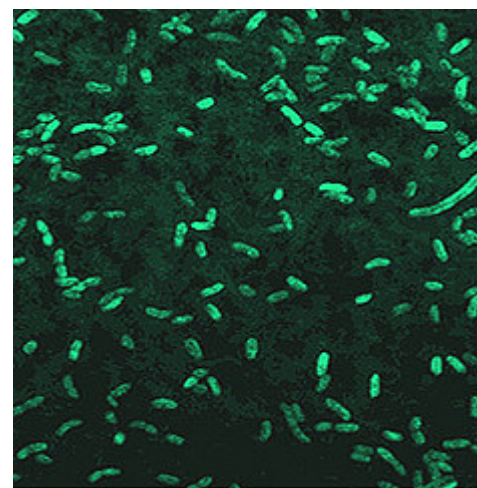
- 1) Statický test** – organismy jsou v mediu s obsahem testované látky, medium se neobměňuje. Testy se provádí v klidném mediu.
 - Nenáročný a levný test. Nevýhodou testu je případná nestabilita a nekonzistentnost testované látky, jejíž koncentrace se v průběhu testu snižuje (odpařování, usazování, absorpce).
 - Může se projevit sekundární toxický efekt – v případě vysoké spotřeby kyslíku testovanou látkou nebo v případě reakce metabolitů organismu s testovanou látkou.
- 2) Recirkulační test** – medium v testovaném a kontrolním vzorku je filtrováno – pro udržení kvality vody, obsah testované látky se nesnižuje. Není to často užívaný test (finančně náročný)
- 3) Obnovovací test** – medium je klidné (neprůtočné), medium je periodicky obměňováno (obvykle po 24h). Organismy se šetrně přenášejí do čerstvého média
- 4) Průtočný test** – medium s obsahem testované látky (v kontrole bez testované látky) protéká nádobami s testovanými organismy buď kontinuálně nebo přerušovaně. Používaný především pro testy chronické toxicity. Nejpoužívanější test společně se statickým testem

EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testovací organismy pro vodní prostředí:

- 1) **BAKTERIE** – bakterie jsou kultivovány v živném mediu (kultivační bujón) v němž je přítomna testovaná látka v různých koncentracích. Kultivace probíhá při určité teplotě (většinou 37°C) po dobu 24h či 36h. Sleduje se růst či inhibice růstu bakterií.
 - *Vibrio fischeri* – nejdéle a nejčastěji používaným bioindikátorem se skupiny bakterií. Bakterie umí díky genu „lux“ přeměňovat energii na bioluminiscenční energii (zpětně vyzářená energie), která je spektrofotometricky měřitelná. Intenzita bioluminiscence je citlivá na přítomnost toxických látek.
 - MICROTOX, LUMISTOX – komerční sady pro testování ekotoxicity
 - ČR – ČSN – využití těchto bakterií pro testy jakosti vody
- 2) **RYBY** – používají se v případě hodnocení:
 - a) Chemických látek a přípravků
 - b) Pesticidů (herbicidy)
 - c) Ekotoxicity odpadů
 - d) Léčiv pro ryby



EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testovací organismy pro vodní prostředí:

Používané druhy ryb: Danio pruhované, Živorodka duhová, Kapr obecný, Pstruh duhový, Halančík japonský, Jelec jesen, střevele

A) Testy používané pro hodnocení chemických látek a přípravků:

1) **Testy akutní toxicity pro ryby** – 96h test, výsledkem je hodnota LC50 96h, která se používá pro označení rizikovosti chemických látek a přípravků:

R 50: vysoce toxické pro vodní organismy – LC50 1 mg/L

R 51: toxické pro vodní organismy – LC50 10 mg/L

R 52: škodlivé pro vodní organismy – LC50 100 mg/L

2) **Testy bioakumulace** – průtočný test (dlouhodobá expozice). Test má dvě fáze – expozice (příjem) a po-expozice (vylučování). Výsledkem testu je určení „bioakumulačního faktoru“ – BCF – koncentrace testované látky v rybách dělená koncentrací testované látky v okolním mediu.

3) **Testy na nedospělých rybách** – posouzení účinků na růst nedospělých ryb. Testy jsou 28 denní v průtočném či statickém uspořádání

- Pstruh duhový, případně Danio pruhované či Halančík japonský.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testovací organismy pro vodní prostředí:

4) **Testy na rybích embryích a potěru** – vliv látek na ranná vývojová stádia ryb

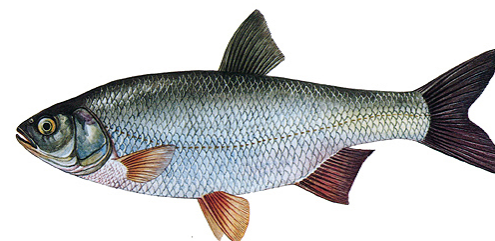
B) Testy pro hodnocení toxicity herbicidů

Testuje se jak akutní, tak i chronická toxicita

- 1) **Akutní toxicita** – testuje se na Pstruhu duhovém a na teplomilných druzích ryb, testy jsou 96h, výsledkem je LC50 96h
- 2) **Chronická toxicita** – 28 denní růstový test na juvenilních rybách (nedospělých) – Pstruh duhový



Danio pruhoané



Jelec jesen

EKOTOXIKOLOGIE

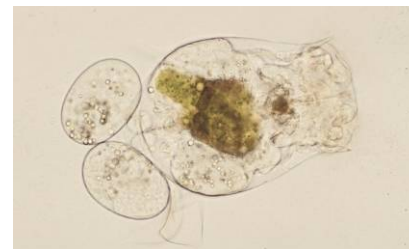
TESTY EKOTOXICITY

Testovací organismy pro vodní prostředí:

- 3) **KORÝŠI** – *Hrotnatka velká* (*Daphnia magna*) – nejběžnější z vodních organismů v testech ekotoxicity. Jsou citlivé k různým toxickým látkám, rychle se množí, mají krátký životní cyklus, snadno se kultivují. Z jiných korýšů a viřníků se pak používají *Ceriodaphnia dubia* a *Brachionus calyciflorus* (viřník)
- 1) **Testy akutní toxicity** - 24h či 48h test v mediu s obsahem testované látky, stáří organismu do 24h.
- 2) **Testy chronické toxicity** – 21 denní test ve statickém či průtočném uspořádání, testuje se koncentrační řada toxické látky. Testují se průmyslové a komunální odpadní vody, výluhy ze sedimentů.



Daphnia magna



Brachionus calyciflorus



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testovací organismy pro vodní prostředí:

Díky širokému využívání těchto organismů byly vyvinuty komerční sety:

Daphtoxkit FTM magna, Daphtoxkit FTM pulex, Rotoxkit FTM, Ceriodaphtoxkit FTM

Mikrobiotesty II. generace



Daphtoxkit FTM magna



Rotoxkit FTM



Ceriodaphtoxkit FTM



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testovací organismy pro vodní prostředí:

4) OKŘEHEK – *Okřehek menší (Lemna minor)*, jednoděložná rostlina, lidově žabinec, vodní čočka. Rostliny se pěstují v živném mediu s obsahem testované látky v různých koncentracích. Cílem testu je kvantifikace účinků látky na vegetativní růst rostlin. Denně se zaznamenává růst rostlin, stanovuje se počet lístků, rychlost růstu, hmotnost biomasy a vše se porovnává s kontrolou. Délka testu je 7 dní a sledují se indexy LC50, LOEC, NOEC



EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testovací organismy pro vodní prostředí:

5) **ŘASY** – používají se jak mořské tak i sladkovodní řasy, testy probíhají ve statickém či průtočném uspořádání. Používají se jednodruhové testy a vícedruhové testy (směsi řas, sinic a rozsivek).

Scenedesmus subspicatus – sladkovodní řasa, hojně užívaná k testům především při hodnocení toxicity odpadů

Řasa je kultivována v mediu s obsahem testované látky v koncentrační řadě, zaznamenává se počet buněk a inhibice růstu. Daleko citlivější je sledování fyziologického stavu řasy a průběhu fotosyntézy.

Komerční set – Algaltoxkit F™ (*Selenastrum capricornutum*)



EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testovací organismy pro půdní prostředí:

Půdní červy (žížaly, hlístice) a chvostokoci

1) **ŽÍŽALY** – nejvýznamnější pro testy ekotoxicity z půdních organismů, používají se různé druhy – *Eisenia fetida*, *E. Fetida andrei*, *Lumbricus rubellus* a *L. Terrestris*

- Akutní toxicita – 7 až 28 dní test
- Chronická toxicita – 2 měsíce
- Vliv na reprodukci – 2 měsíce



Eisenia fetida

EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testovací organismy pro půdní prostředí:

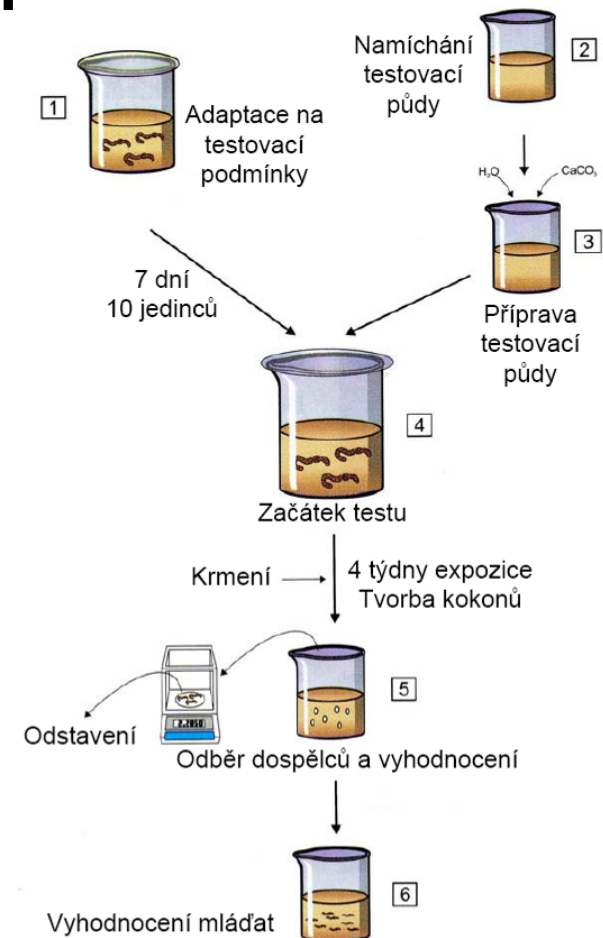
Testovaná látka se mísí se zemínou, případně se aplikuje na povrch zeminy

Stanovují se indexy LC (úmrtnost), EC, LOEC, NOEC

Efektivní parametry – změna hmotnosti, morfologické a anatomické změny

Testování probíhá ve skleněné nádobě (1– 2 litry), deset dospělých jedinců o hmotnosti 300 – 600 mg, žížaly se nejprve aklimatizují v substrátu, poté se aplikuje testovaná látka

pH 6,5, teplota 22°C, 8h světlo, 14h tma,
substrát – směs křemičitého písku, rašeliny, kaolinu, CaCO₃



EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testy na rostlinách:

K testování se používají jednoděložné a dvouděložné rostliny

- Jednoděložné – kukuřice (*Zea mays*), pšenice (*Triticum aestivum*), ječmen (*Hordeum vulgare*)
- Dvouděložné - hořčice (*Sinapis alba*), salát setý (*Lactuca sativa*), okurka setá (*Cucumis sativum*), rajské jablko (*Lycopersicon esculentum*)

Používají se dvě metody: **klíčivost semen** a **růst rostlin**

1) Klíčivost semen

- sleduje se % vyklíčených semen, hmotnost a délka kořene
- semena uložena na savý podklad s testovanou látkou
- nepříliš citlivý test, jelikož toxická látka proniká do semen obtížně, navíc rostlina při klíčení využívá zásobních látek ze semene



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie

EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testy na rostlinách:

2) Růst rostlin

- Sleduje se vliv testované látky na kořen, stonek a list (délka a hmotnost), rovněž se sledují viditelné změny na rostlině (tvar listů)

Při testech na rostlinách se určují indexy LC, LC50, EC, EC50, LOEC, NOEC

Testy na rostlinách probíhají ve válcovitých nádobách (8 x 11 cm) či Petriho miskách (14 cm, 20 cm). 20 – 40 semen (rostlin) se pěstuje na půdě, písku nebo na skleněných kuličkách po dobu 14 – 21 dnů při teplotě okolo 20°C a pH = 7



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testy na ptácích:

Jsou velmi významné a nenahraditelné pro testy ekotoxicity terestrických ekosystémů

Různé zájmové skupiny vyvíjí tlak na zrušení těchto testů, nicméně nahradit je např. testy na hlodavcích nelze, jelikož látky jsou různě toxické pro hlodavce a pro ptáky

Bažant obecný (*Phasianus colchicus*) a Křepelka japonská (*Coturnix japonica*)

Testy akutní perorální toxicity u ptáků

- Ptáci jsou krmeni krmnou směsí s obsahem testované látky v různých koncentracích po dobu 120 hodin, poté 3 dny krmeni normální směsí
- V průběhu testu se sleduje stav a chování ptáků, odstraňují se uhynulé kusy
- V časovém úseku 24, 48, 72, 96 a 120 se zaznamenávají celkové počty uhynulých zvířat
- Stanovuje se LC50 pro daný časový úsek



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního
oboru Aplikovaná chemie**

EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testy biodegradability:

Testy biologické rozložitelnosti:

Biologický rozklad – je souhrn pochodů probíhajících při odstraňování organických látek mikroorganismy

Test podle Pittera – standardní jednorázový kinetický test. Úbytek sledované látky se určuje stanovením $CHSK_{Cr}$ a C_{org} (celkového obsahu organického uhlíku), případně specifickými reakcemi

Důležitý parametr je pak stupeň rozkladu a rychlost rozkladu

- 1) **Biodegradabilita testované látky** – sleduje se na jakou úroveň a s jakou rychlostí je látka odbourávána v daném testovacím systému. Výsledek výrazně závisí na podmínkách testu a vlastnostech látky
- 2) **Potenciální rozložitelnost látky** – maximální úroveň biodegradace, které může látka dosáhnout za optimálních podmínek a při velmi dlouhé expoziční době. Výsledky závisí jen na vlastnostech látky.

EKOTOXIKOLOGIE

TESTY EKOTOXICITY

Testy biodegradability:

Třídy biologické rozložitelnosti

označení	% snížení CHSKCr
I. Velmi dobře (zcela) rozložitelná	>90
II. Středně rozložitelná	50-90
III. Těžko (pomalu) rozložitelná	10-50
IV. Nerozložitelná	<10

Okruhy ke zkoušce

1) Obecná toxikologie

Historie, základní pojmy, členění toxikologie

2) Chemické látky a toxicita

Toxický účinek a expozice, typy toxických účinků, závislost účinku na dávce
Toxické indexy

3) Hodnocení toxicity

Testy akutní (orální, dermální, inhalační...), subakutní a chronické toxicity

4) Ekotoxikologie

Charakteristika, historie, základní pojmy

5) Látky znečišťující životní prostředí

Vzduch, voda, půda – zdroje znečištění, emise, imise, depozice, plynné a pevné látky

6) Perzistentní organické polutanty

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)
Polychlorované bifenyly (PCB)
Polychlorované dibenzo-para-dioxiny (PCDD)
Polychlorované dibenzofurany (PCDF)

7) Pesticidy – znečištění životního prostředí pesticidy

Insekticidy
Rodenticidy
Moluscocidy
Herbicidy, Fungicidy

8) Ropné látky v životním prostředí

9) Testy ekotoxiocity

Charakteristika, členění, expoziční systémy
Testy pro vodní prostředí (bakterie, ryby, korýši, okřehek, řasy)
Testy pro půdní prostředí
Testy na rostlinách
Testy na ptácích
Testy biodegradability

10) Ekotoxicita NPs