

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
Hornicko-geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

Chlorfenoly v životním prostředí a možnosti jejich odstranění

Bakalářská práce

Autor:

Martina Zástřešková

Vedoucí bakalářské práce:

Mgr. Eva Pertile, Ph.D.

Most 2010

Prohlášení

- Celou bakalářskou práci včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byla jsem seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 - využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 - školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezentačnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé bakalářské práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

Anotace

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku chlorfenolů v životním prostředí. V práci je popsána jak jejich stručná charakteristika včetně jejich toxických vlastností, tak také výroba a možné zdroje jejich emisí. V práci je věnována rovněž pozornost nejen jejich výskytu v životním prostředí, ale i dalšímu osudu a metodám jejich stanovení. Problematika obsahu chlorfenolů je diskutována rovněž s ohledem na platnou legislativu. V neposlední řadě jsou rovněž uvedeny některé metody vhodné pro jejich odstraňování.

Klíčová slova:

Chlorfenoly, stanovení chlorfenolů, degradace, toxicita.

Annotation

The bachelor thesis is focused on chlorophenols in the environment. The work describes their brief characteristics including their toxic properties, as well as production and possible sources of emissions. The thesis also pays attention not only to their presence in the environment, but also to the further fate and methods of their determination. The issue of chlorophenols content is discussed with regard to current legislation. Finally, there are also introduced some methods suitable for their removal.

Key words:

Chlorophenols, the determination of chlorophenols, degradation and toxicity.

Seznam použitých zkratk

ADP	adenosindifosfát
ATP	adenosintrifosfát
CNS	centrální nervová soustava
CPs	chlorfenoly
IC	inhibiční koncentrace
PCBs	polychlorované bifenyly
PCDD/F	polychlorované dibenzodioxiny/furany

Osnova:

1	ÚVOD A CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	1
2	CHLORFENOLY	2
2.1	Charakteristika	2
2.2	Fyzikálně chemické vlastnosti	3
2.3	Toxikologické vlastnosti	5
2.4	Vznik a výroba chlorfenolů	8
2.5	Dopad na životní prostředí a člověka	16
2.5	Osud chlorfenolů v životním prostředí	16
3.	LEGISLATIVA	20
4	STANOVENÍ CHLORFENOLŮ	23
5	METODY ODSTRAŇOVÁNÍ CHLORFENOLŮ	24
6	ZÁVĚR.....	27
	Použitá literatura	28
	Seznam obrázků.....	30
	Seznam tabulek	30

1 ÚVOD A CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

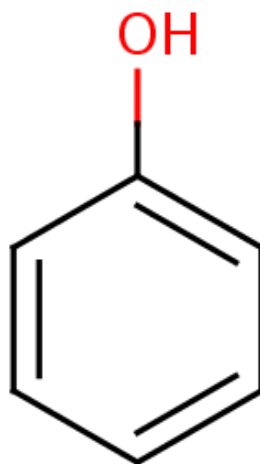
Pozornost, která je věnována stavu životního prostředí, je v 21. století velká a jsou vynakládány nemalé finanční prostředky pro odstraňování ekologických škod. Závažné problémy porušení biologické rovnováhy v půdě a vodě, se objevují také s výskytem chlorfenolů a nitrofenolů v životním prostředí. Přísun těchto látek do životního prostředí se rovněž může zvyšovat také s intenzivní chemizací zemědělství a rovněž s rozvojem chemického průmyslu. Vzhledem k poměrně širokému výskytu a persistenci chlorfenolů neboli také chlorovaných fenolů v životním prostředí a také k jejich negativnímu vlivu na živé organismy, je problematika spojená s nimi také častým tématem mnoha environmentálně zaměřených prací. Je třeba dokonale prozkoumat osud a rovněž transport těchto látek, pro navržení té nejlepší technologické a ekonomické metody, která zmírní jejich vliv a zabrání tak možnému narušení životního prostředí.

Chlorfenoly tvoří součást reziduí pesticidních, herbicidních a fungicidních přípravků, jsou přítomny v průmyslových exhalacích a v odpadních vodách. Ve značné míře vznikají rovněž jako vedlejší produkt chlorace ligninu při výrobě papíru. Chlorfenoly jsou také prekursory vzniku polychlorovaných dibenzodioxinů/furanů (PCDD/F), které se řadí mezi nejtoxičtější látky.

Hlavním cílem předložené bakalářské práce je tedy rešeršně zpracovat problematiku chlorfenolů v životním prostředí, zaměřit se na jejich fyzikálně-chemické vlastnosti, toxicitu, jejich vznik a možné emise do životního prostředí včetně možných způsobů jejich odstraňování.

2 CHLORFENOLY

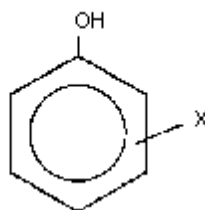
Chlorfenoly jsou v podstatě chlorované deriváty fenolu. Obecně platí, že fenoly a jejich deriváty, tedy i chlorfenoly, jsou poměrně široce rozšířené přírodní látky, které jsou produkovány celou řadou rostlin a živočichů, ale, a to ve větší míře, i člověkem. ^[1] Právě tyto přirozené deriváty fenolů zapříčiňují chuť a barvu mnohých poživatin ^[2]. Předpokládá se, že deriváty fenolu, konkrétně pak chlorfenoly, jsou výlučně produkovány člověkem. ^[1, 3, 4] Samotný fenol, jehož struktura je zobrazena na Obrázku č. 1, je bezbarvá nebo bílá krystalická látka se silným až odporně nasládlým zápachem. Méně čistý produkt má obvykle formu narůžovělých krystalů nebo také husté viskosní kapaliny. ^[3]



Obrázek 1: Strukturální vzorec fenolu ^[5]

2.1 Charakteristika

Chlorfenoly (CPs, Chlorophenols), neboli také někdy označované jako chlorované fenoly, patří k významným polutantům životního prostředí ^[1]. Jedná se o organické aromatické sloučeniny, které se odvozují od fenolu ^[3]. Obecný strukturální vzorec chlorfenolu je uveden na následujícím Obrázku č. 2.



Obrázek 2: Obecný strukturální vzorec chlorfenolu, kde X=1-5 atomů chloru ^[7]

Chlorfenoly patří do skupiny chemických látek, kde může být na molekulu fenolu substituován 1-5 atomů chloru. Obecný vzorec chlorfenolů je $C_6H_nCl_mO$, kde $m=1-5$ a $n=1-4$. Rozlišuje se celkem devatenáct různých CPs, konkrétně tři monochlorfenoly (MCPs), šest dichlorfenolů (DCPs), šest trichlorfenolů (TCPs), tři tetrachlorfenoly (TTCPs) a jeden pentachlorfenol (PCP). Atomy chloru se mohou vyskytovat v molekule v různých počtech a také v různých polohách. ^[1, 4]

2.2 Fyzikálně chemické vlastnosti

Jak již bylo uvedeno, může vznikat až devatenáct isomerů chlorfenolů, které však mají rozdílné chemickými a fyzikálními vlastnostmi, přičemž poloha substituovaného atomu chloru vzhledem k hydroxylové skupině hraje zásadní a významnou úlohu, jak je také velmi dobře patrné z Tabulky č. 1, kde jsou přehledně uvedeny základní fyzikální vlastnosti všech devatenácti isomerů chlorfenolů. Za normálních podmínek jsou chlorfenoly většinou krystalické, nepříjemně páchnoucí látky, pouze ale při teplotě 20 °C, které mají bod varu nad 200 °C a bod tání od 33 do 191 °C. Výjimkou je ale kapalný 2-monochlorfenol s bodem varu 175 °C a mnohem nižším bodem tání, kolem 9 °C, než u ostatních kongenerů. ^[8]

Z hlediska disociace se v podstatě jedná o poměrně slabé kyseliny, jejichž disociační konstanta (K_a) obecně vzrůstá úměrně s počtem substituovaných atomů chloru. S rostoucím počtem chlorových substituentů se také snižuje rozpustnost příslušných chlorfenolů ve vodě, která je obecně obdobně jako u většiny organických látek poměrně nízká. Například v případě 2-monochlorfenolu (2-CP) činí hodnota této disociační konstanty 0,21 mol/l a u 2,3,4,6-tetrachlorfenolu (2,3,4,6-T₄CP) bývá až $7,9 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Tento pokles rozpustnosti ve vodě je způsoben především jejich vzrůstajícím hydrofobním charakterem. Naopak výrazně mnohem vyšší je pak jejich rozpustnost v řadě organických rozpouštědel, čehož se velmi často využívá k jejich analýze. Bylo zjištěno, že sodné a také

draselné soli chlorfenolů vykazují ve vodě až o čtyři řády vyšší rozpustnost než jejich mateřské sloučeniny. ^[3]

Kyselost chlorfenolů rovněž roste s přibývajícím množstvím atomů chloru v jeho molekule. Schopnost adsorpce na povrchu nepolárních látek roste především v závislosti na klesající hodnotě pK_a , tedy s počtem atomů chloru. ^[3, 6] V následujících Tabulce č. 1 jsou uvedeny základní fyzikální a chemické vlastnosti vybraných isomerů chlorfenolu.

Tabulka 1: Přehled základních vlastností devatenácti kongenerů chlorfenolů ^[8]

Chlorfenol	Bod varu °C	Bod tání °C	Rozpustnost g/l	pK_a	$\log K_{o/w}$ (25 °C)
PCP	309-310	173-174	0,018	4,74	5,12
2,3,4,5-tetraCP	275	116-117	0,166	5,64	4,69
2,3,4,6-tetraCP	275	69-70	0,166	5,22	4,45
2,3,5,6 tetraCP	275	114-115	0,100	5,03	4,90
2,3,4-triCP	257	79-81	0,915	7,34	4,07
2,3,5-triCP	253-254	61-62	0,771	6,92	4,21
2,3,6-triCP	257	57-58	0,591	6,1	3,88
2,4,5-triCP	252-253	68-70	0,649	7,2	3,72
2,4,6-triCP	245-246	69-70	0,708	6,51	3,69
3,4,5-triCP	276-277	100-101	-	7,57	4,39
2,3-diCP	206	58-60	8,215	8,52	3,19
2,4-diCP	209-210	42-43	5,547	8,51	3,08
2,5-diCP	210-211	55-57	-	7,69	3,2
2,6-diCP	219-220	65-68	2,625	7,15	2,86
3,4-diCP	253-254	66-68	9,256	8,87	3,37
3,5-diCP	232-233	67-69	7,394	8,54	3,52
2-monoCP	174-175	8-10	23,256	9,13	2,17
3-monoCP	213-214	33-34	22,190	9,53	2,5
4-monoCP	219-220	43-44	26,390	9,7	2,35

Důležitým aspektem pro jejich akumulaci v životním prostředí je distribuce molekul PCPs mezi lipidní a vodnou fází. Tuto vlastnost charakterizuje rozdělovací koeficient oktanol/voda ($K_{o/w}$), který modeluje chování a transport organických látek v životním prostředí (viz Tabulka č. 1). Z termodynamického hlediska je pak tento koeficient definován jako poměr molární koncentrace látky v oktanolu nasyceném vodou c_s^o k molární koncentraci látky ve vodě nasycené oktanolem c_s^w za rovnovážných podmínek, tj. $K_{o/w} = c_s^o/c_s^w$. [14, 15]

2.3 Toxikologické vlastnosti

Obecně lze všechny chlorfenoly zařadit mezi toxické, karcinogenní, silně páchnoucí sloučeniny, které jsou velmi obtížně biodegradovatelné a při vyšších teplotách se mohou rozkládat až na oxid uhličitý (CO_2), oxid uhelnatý (CO) a chlorovodík (HCl). Mají baktericidní a fytotoxické účinky a schopnost bioakumulace v organismech. [9] Obecně mají chlorfenoly dráždivé účinky, silně dráždí sliznice, oči a mohou se vstřebávat kůží [10]. Všeobecně lze konstatovat, že chlorfenoly jsou imunotoxické, fytotoxické, embryotoxické, ale určitě nejsou neurotoxické a teratogenní. Mutagenní a karcinogenní účinky nebyly u těchto látek prokázány. [12]

Z hlediska toxicity však nejsou všechna substituční místa na molekule fenolu rovnocenná. Vyšší toxické účinky souvisí především s jejich lepší rozpustností v tukách. Jak již bylo uvedeno, tak s rostoucím stupněm chlorace se zvyšuje také jejich toxicita, což je velmi dobře patrné z následující Tabulky č. 2, kde jsou uvedeny příslušné hodnoty inhibičních koncentrací, což jsou v podstatě koncentrace, při kterých dochází k zamezení růstu 50 % sledovaných jedinců (IC_{50}). Nejtoxičtější z uvedených kongenerů je 2-monochlorfenol ($IC_{50}=17,95$ mg/l).

Toxicita chlorfenolů spočívá především v jejich schopnosti rozpojit v dýchacím řetězci oxidační fosforylaci a ukončit tak přeměnu ADP na ATP. Tímto způsobem dochází k ovlivnění aerobní eukaryotní formy života. Všechny chlorfenoly jsou nebezpečné zvláště při dlouhodobé expozici.

Tabulka 2: Hodnoty IC₅₀ jednotlivých kongenerů^[8]

Chlorfenol	IC ₅₀ mg/l	Chlorfenol	IC ₅₀ mg/l
PCP	0,76	3,4,5-triCP	0,88
2,3,4,5-tetraCP	1,76	2,3-diCP	5,19
2,3,4,6-tetraCP	2,7	2,4-diCP	2,68
2,3,5,6 tetraCP	2,27	2,5-diCP	4,5
2,3,4-triCP	2,24	2,6-diCP	9,38
2,3,5-triCP	2,28	3,4-diCP	2,77
2,3,6-triCP	7,38	3,5-diCP	2,09
2,4,5-triCP	2,08	2-monoCP	17,95
2,4,6-triCP	5,47	3-monoCP	15,78

Jak již bylo uvedeno, toxicita chlorfenolů se zvyšuje především s rostoucím počtem substituovaných atomů chloru v molekule fenolu a také vlivem jejich rozpustnosti a to hlavně v tucích. Nejvíce toxické jsou sloučeniny, které jsou substituované v poloze *meta*, tedy 3-chlorfenol (3-PV) a 3,5-dichlorfenol (3,5-DCP) a to převážně vzhledem k tomu, že jsou mnohem více resistantní k mikrobiální degradaci než sloučeniny substituované v poloze *ortho*, jako například 2-chlorfenol a 2,6-dichlorfenol (2-CP a 2,6-DCP). Uvedené sloučeniny jsou méně toxické především vzhledem k přítomné vodíkové vazbě a stínění hydroxidové skupiny chlorem. Rovněž platí, že v jakékoli isomerní skupině kongenerů jsou toxičtější ty, které mají atom chloru substituován v poloze *para*, jako například 4-monoCP. Pokud je atom chloru vázán v poloze *meta* (například 3,5-diCP a 3,4,5-triCP), je jejich toxicita ještě mnohem vyšší.

Toxicita chlorfenolů může být rovněž ovlivněna hodnotou pH prostředí. Pokud je hodnota pH prostředí nižší, pak se CPs výhradně vyskytují v nedisociovaném stavu. Pak však mohou velmi snadno procházet buněčnými membránami.^[11-13]

Existuje několik cest, jak se mohou chlorfenoly dostat do lidského organismu. Jedná se například o inhalaci, příjem s potravinami a pitnou vodou nebo průnik přes kůži. Na základě této skutečnosti jsou dráždění dýchacích cest, závratě, dezorientace, kašel,

poleptání kůže, bolesti hlavy, zvracení, křeče, únava, kolaps, bezvědomí, symptomy, kterými se může projevit akutní toxická expozice CPs na organismus. [2, 4, 10, 12]

Bylo prokázáno, že dlouhodobé působení chlorfenolů může vést například k zánětům spojivek, žaludečním a střevním poruchám, poškození jater a ledvin, či účinkům na centrální nervový systém (CNS) [2, 12]. Minimální uváděná toxická dávka pentachlorfenolu je pouze 29 mg [12]. Za karcinogenní pro člověka je ale považován především 2,4,6-trichlorfenol (2,4,6-TCP) [2, 4, 12]. V následující Tabulce č. 3 jsou vypsány hodnoty, které dokládají množství pentachlorfenolu v tělních tekutinách u osob, které jsou pravidelně vystaveny působení PCP.

Tabulka 3: Detekované množství pentachlorfenolu v tělních tekutinách osob pravidelně vystavených působení PCP [16]

tělní tekutina	detekované množství µg/ml
krev	0,07 - 5,2
krevní plazma	0,99 - 9,1
krevní sérum	10 - 120
moč	úroveň µg/ml

Na základě dat uvedených v tabulce 3 je patrné, že v krvi a v moči u osob, které jsou pravidelně vystaveny působení PCP, je hladina této sloučeniny poměrně nízká, vysokých hodnot však již nabývá v krevním séru. [14]

S toxikologickými vlastnostmi úzce také souvisí tzv. R-věty, které charakterizují některé vlastnosti, určují nebezpečnost a především toxicitu látek. Pro toxicitu chlorfenolů platí několik těchto vět, které jsou i s vysvětlením uvedeny v Tabulce č. 4.

Tabulka 4: R-věty a kategorie dopadů chlorfenolů [15]

R-věty	Kategorie dopadu
N	nebezpečná pro životní prostředí
Xn	zdraví škodlivá
R22	zdraví škodlivá při požití
R36/38	dráždí oči a pokožku
R50/53	vysoce toxická pro vodní organismy, může mít ve vodách dlouhodobé škodlivé účinky

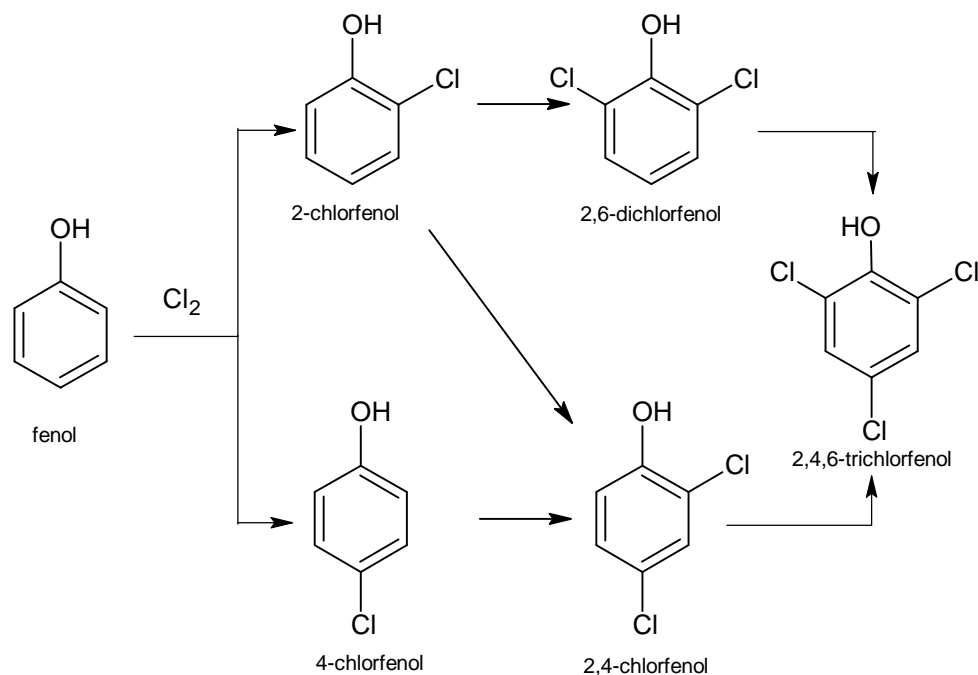
Jak již bylo v rámci charakteristiky těchto látek uvedeno, mají chlorfenoly poměrně charakteristicky pronikavý až štiplavý zápach. Tento zápach je znatelný již při velmi nízkých koncentracích ve vodných roztocích, což vlastně bývá varovným signálem. Problematické ale je, že nějaká univerzální koncentrace se velmi těžko stanovuje kvůli aspektům, které ji ovlivňují, jako je například druh chlorfenolu, teplota a hodnota pH vody. Orientační hodnoty obsahu chlorfenolu jsou uváděny v rozmezí od 0,1 do 5 µg/ml. ^[5, 6] Hodnoty zjištěných prahů čichové detekce jsou pro ilustraci uvedeny v následující Tabulce č. 5. Nejvyšší čichový práh detekce má pentachlorfenol a naopak nejnižší 2,3-dichlorfenol (2,3-DCP)

Tabulka 5: Pachové prahy vybraných chlorfenolů ^[6]

Chlorfenol	Čichový práh µg/l
2-chlorfenol (2-CP)	0,10
3-chlorfenol (3-CP)	0,10
4-chlorfenol (4-CP)	0,10
2,3-dichlorfenol (2,3-DCP)	0,04
2,4-dichlorfenol (2,4-DCP)	0,30
2,5-dichlorfenol (2,5-DCP)	0,50
2,6-dichlorfenol (2,6-DCP)	0,20
3,4-dichlorfenol (3,4-DCP)	0,30
2,4,5-trichlorfenol (2,4,5-TCP)	1,00
2,4,6-trichlorfenol (2,4,6-TCP)	2,00
2,3,4,6-tetrachlorfenol (2,3,4,6-T ₄ CP)	1,00
Pentachlorfenol (PCP)	30,0

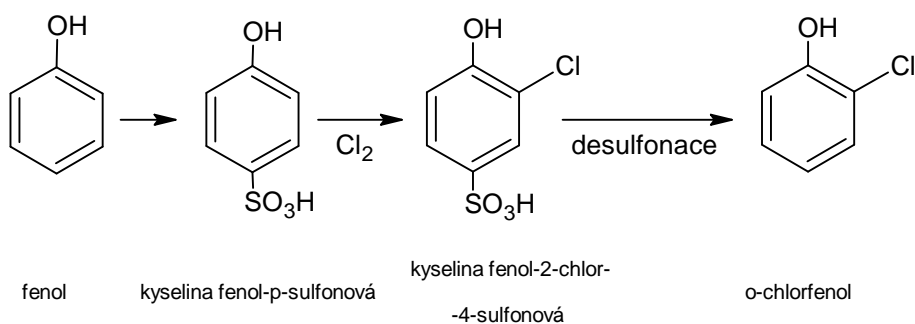
2.4 Vznik a výroba chlorfenolů

Přímou chlorací vznikají *o*-chlorfenoly a *p*-chlorfenoly. Tímto způsobem ale nelze získat *m*-isomery, a to vzhledem k tomu, že hydroxylová skupina vázaná na benzenovém jádře vystupuje jako substituent I. třídy a řídí proto vstup chloru do *ortho* polohy. ^[3] Průběh chlorace fenolu buď samotného, nebo také rozpuštěného v indiferentním rozpouštědle, tedy takovém ve kterých jsou vzájemné interakce vyrovnané, je naznačeno na obrázku č. 3.



Obrázek 3: Chlorace molekuly fenolu ^[3]

Na výsledek halogenace do prvního stupně, pokud se jedná o poměr obou isomerních monohalogenfenolů, má značný vliv teplota. Při zvýšené teplotě 150-180 °C se získá převážně *ortho* derivát, naopak při teplotách od 40 do 150 °C vzniká asi stejné množství obou isomerů. ^[3,11] V posledním stupni přípravy *o*-chlorfenolu (2-chlorfenolu) probíhá desulfonace (viz Obrázek č. 4).



Obrázek 4: Příprava *o*-chlorfenolu ^[11]

Mono-, di- a tri- CPs, které nemají žádný atom chloru v poloze *meta* vztahené k hydroxidové skupině, jsou průmyslově vyráběny přímou chlorací fenolů s chlorovým plynem. Reakcemi, jako je například hydrolýza, sulfonace, hydrodechlorace, hydroxylace a alkylace, jsou vyráběny naopak CPs, které mají nejméně jeden atom chloru v poloze *meta*. Některé CPs se mohou však vyrábět i staticky chlorací méně chlorovaných CPs za

přítomnosti chloridu hliníku nebo chloridu železa, jde například o tetrachlorfenoly, nebo o pentachlorfenol.

Výroba CPs probíhá nejčastěji čtyřmi způsoby, které chci v následujícím textu stručně popsat.

Chlorací fenolu, či níže uvedených CPs za zvýšené teploty, nebo za přítomnosti některého z katalyzátorů (AlCl_3 , FeCl_3 , SbCl_3). V polohách *ortho* a *para* probíhá na aromatickém jádře fenolu přednostně elektrofilní substituce, kvůli vyšší elektronové hustotě (2-CP; 4-CP; 2,4-DCP; 2,3,4-TCP; 2,4,6-TCP; 2,3,4,6-TeCP; PCP).

Alkalickou hydrolýzou chlorbenzenů v methanolu, ethylenglykolu a dalších organických rozpouštědel vznikají (2,5-DCP; 3,4-DCP; 2,4,5-TCP; 2,3,4,5-TeCP; PCP).

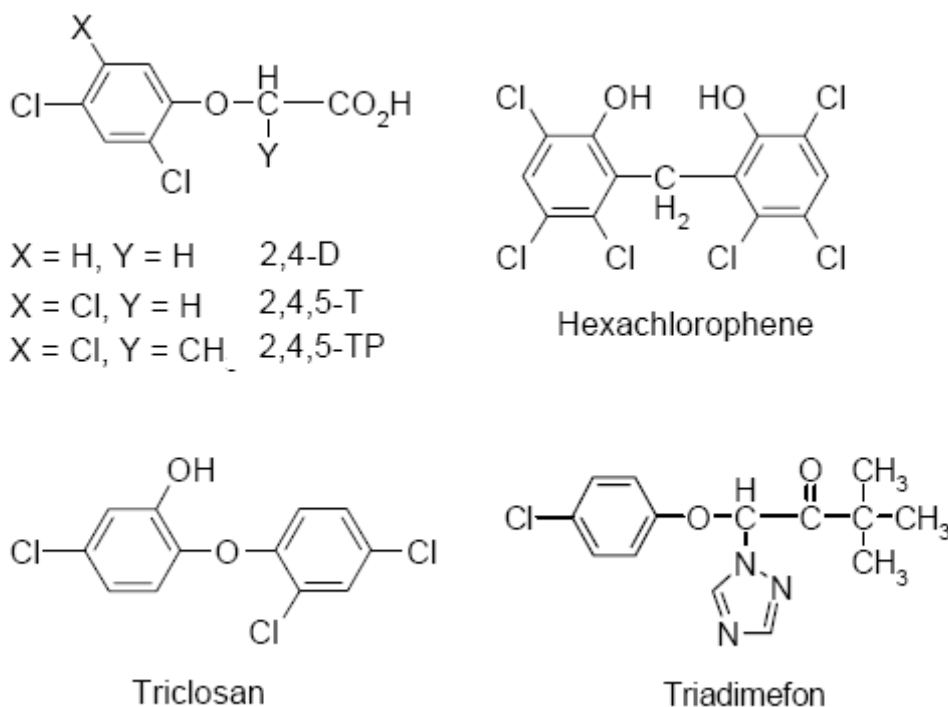
Chlorací anilinu a následnou konverzí amino skupiny přes diazonovou sůl vzniká 3-chlorfenol (3-CP).

Sulfonací chlorbenzenů a rozkladem sulfonátů. ^[14, 15]

Kromě přímé výroby mohou chlorfenoly vznikat také jiným způsobem, a to zejména jako vedlejší produkty některých výrobních procesů. Jedná se například o spalování odpadů, bělení technické buničiny chlorem nebo o dechloraci pitné vody.

Monochlorfenoly se využívají především jako výchozí látky pro přípravu vyšších chlorfenolů nebo také jako rozpouštědla například při extrakci síry z uhlí, rafinaci olejů. Širokého využití se jim dostalo také v domácnostech. Hlavní uplatnění vyšších chlorfenolů v praxi je například při ochraně dřeva před houbami, při impregnaci textilních látek, barev, laků, kůže či při zpracování celulosy. ^[11]

Chlorfenoly jako skupina byly také používány v širokém spektru biocidů. Specificky byly aplikovány jako herbicidy, pesticidy, fungicidy, algicidy, insekticidy, ovicidy, baktericidy a moluskicidy. Některé chlorfenoly se tedy využívají jako intermediáty pro výrobu herbicidů (2,4-D; 2,4,5-T; 2,4,5-TP; Triadimefon) nebo například dezinfekčních prostředků (Triclosan, Hexachlorophene) viz Obrázek č. 5.



Obrázek 5: Příklady herbicidů a desinfekčních prostředků ^[6]

Vlivem poměrně velké stálosti a také vysoké bioakumulace jsou chlorfenoly rozšířeny ve všech sférách životního prostředí. Lze je nalézt jak ve vodě, sedimentech, půdách tak i živých organismech. Tato všudypřítomnost chlorfenolů je dána především jejich poměrně širokým použitím a to v mnoha oblastech průmyslu ale i zemědělství. K nejčastějším zdrojům chlorfenolů v povrchových vodách patří například pesticidy, insekticidy, algicidy, herbicidy, baktericidy, fungicidy, které jsou zdrojem například PCP, 2,4,6-TCP, 2,4,5-TCP, 2,3,4,6-TeCP. Chlorfenoly jsou pesticidně aktivní, pokud mají větší počet atomu chloru, uvádí se více než tři atomy chloru. ^[2, 6, 10] Dalšími možnými zdroji CPs v životním prostředí jsou prostředky používané na ochranu stavebního dřeva, přísada do barev pro zvýšení trvanlivosti, impregnační materiál. Tyto zmíněné prostředky jsou nejčastějšími zdroji především pentachlorofenolu (PCP).

Chlor, který se například využívá při desinfekci pitné vody, reaguje s fenolem, který je přítomen ve vodě a mohou tak vznikat nízkochlorované fenoly. Pokud voda před tímto zpracováním již obsahuje CPs, dochází k jejich chloraci a mohou tak vznikat chlorfenoly ještě s větším počtem atomů chloru v molekule.

Zdrojem CPs může být také výroba papíru a buničiny, protože hnědý lignin se při bělení papíroviny odstraňuje pomocí chloru. Chlorfenoly vznikají v tomto procesu elektrofilní substitucí na aromatickém jádře ligninové jednotky a nahrazením jejich aryletheru atomem chloru.

Mohou být také meziprodukty při aerobním metabolismu chlorbenzenů nebo chlorbenzoátů, ale i degradačními produkty a metabolity různých xenobiotik (pesticidů, mořidel, dezinfekčních prostředků atd.) [3, 8, 14]

Výskyt a použití chlorfenolů byly už naznačeny v předcházejícím textu, pro shrnutí bych ráda vše uvedla v následující Tabulce č. 6.

Tabulka 6: Použití vybraných kongenerů chlorfenolů [8]

Chlorfenol	Primární oblasti použití	Vedlejší oblasti použití
2-chlorfenol	Meziprodukt pro další chlorace na 2,4-DCP, 2,4,6-TCP a PCP.	Složka protipožárních nátěrů, ochrana bavlněných vláken
4-chlorfenol	Prekursor pro další chlorace, meziprodukt při výrobě barviv, léčiv.	
2,4-dichlorfenol	Meziprodukt při výrobě herbicidů a výchozí látka pro chlorace na vyšší CPs, složka antiseptik.	Meziprodukt pro výrobu Sesonu, Nitrofenu, Nematicidu, Genitu-EM-923, surovina pro výrobu polyesterů, impregnací proti molům
2,4,5-trichlorfenol	Meziprodukt při výrobě herbicidů, fungicidů, baktericidů, algicidů.	Antibakteriální přípravky
2,4,6-trichlorfenol	Prekursor pro výrobu vyšších CPs, částečně pro konzervaci dřeva, kůže, textilií, meziprodukt při výrobě insekticidů a antibakteriálních mýdel.	
2,3,4,6-tetrachlorfenol	Fungicid a baktericid, konzervace dřeva, pesticid.	Ochrana latexu a kůže, ochrana v pojivech pro výrobu překližky

Chlorfenoly jsou především produkty antropogenní činnosti. Jejich zdroje lze však také nalézt i v přírodě, protože jsou také přírodními produkty jako například fenylnmočovinnového metabolitu, chlorace fenolů nebo reakce chlornanu s fenolovými

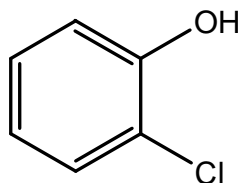
kyselinami. ^[6, 11] V dnešní době je snaha co nejvíce omezit nejen produkci ale také používání chlorfenolů. V některých zemích jako například ve Švédsku nebo Finsku se CPs v současné době již vůbec nepoužívají.

Chlorfenoly mohou ale vznikat v životním prostředí také nepřímo, a to z fenolu při chloraci odpadních vod, při degradaci herbicidů, při odbourávání bakteriemi v půdě, při spalování komunálního odpadu, mohou být přítomny ve výtocích při zpracování dřeva, celulosy a papíru. Minoritní podíl chlorfenolů vyskytujících se v přírodě pochází z naturální činnosti, kde převažují především abiogenní procesy (vulkány, lesní požáry) nad biogenními.

Například 2,6-dichlorfenol byl nalezen jako sexuální feromon u roztočů a nebo 2,5-dichlorfenol byl identifikován také ve slinách kobylek. Přírodní deriváty chlorfenolů vznikají jako produkty tlení dřeva různými houbami či účinkem lidských myeloperoxidás při nemocích (3-chlorthyrosin).

V následujícím textu bych se chtěla konkrétně věnovat základní charakteristice vybraných chlorfenolů, jmenovitě se jedná o následující zástupce: 2-chlorfenol, 3-chlorfenol, 2,5-dichlorfenol a 2,6-dichlorfenol.

Sloučenina **2-chlorfenol**, také *ortho*-chlorfenol, má obecný vzorec C_6H_4ClOH . Její strukturální vzorec je zobrazen na následujícím Obrázku č. 6.

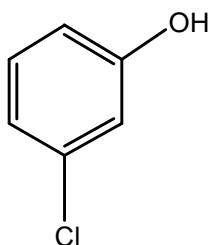


Obrázek 6: Strukturální vzorec *ortho*-chlorfenolu ^[10]

Jedná se o světlou kapalinu nebo také krystalickou látku, která intenzivně páchne a může tak organolepticky znehodnotit pitnou vodu, a to již v nepatrném množství. Bod tání této látky je 8-10 °C a bod varu činí 175-176 °C. *Ortho*-chlorfenol je látka rozpustná v alkoholu, etheru, benzenu a poměrně málo rozpustná ve vodě. Lze ji zařadit k jedovatým látkám třídy 6,1 ADR/RID. ^[8, 9] Aplikuje se jako dezinfekční činidlo. Uplatňuje se také jako vhodný konzervační prostředek. Používá se rovněž při mnohých organických syntézách. ^[3]

Možným zdrojem znečištění může být průmysl strojírenský, chemický, výroba organických látek, potravinářský průmysl, konzervační prostředky, průmysl koksování a rafinérské zpracování ropy. Oxidace 2-chlorbenzenu hydroxylovými radikály a oxidy dusíku, hlavně za smogové situace, je relativně rychlá. Reakční produkty jsou pak právě chlorfenoly, nitrochlorfenoly a *meta*-chlornitrobenzen. Možnými zdroji 2-chlorfenolu v České republice jsou Enaspol, Rtně nad Bílinou; Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s., Ústí nad Labem. ^[1, 2, 10]

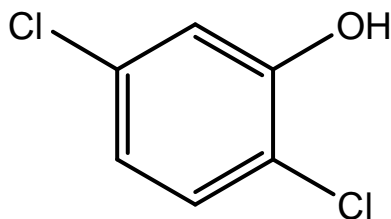
Sloučenina **3-chlorfenol**, také *meta*-chlorfenol, která má stejný obecný vzorec jako výše uvedený 2-chlorfenol je C_6H_4ClOH . Strukturální vzorec je uveden na následujícím Obrázku č. 7.



Obrázek 7: Strukturální vzorec *ortho*-chlorfenolu ^[8]

Jedná se rovněž o kapalinu nebo také krystalickou látku, která intenzivně páchne a může rovněž organolepticky znehodnotit pitnou vodu. Bod tání 3-chlorfenolu je v rozmezí 31-34 °C a bod varu činí 31-34 °C. Látka je velmi dobře rozpustná například v benzenu, alkoholu, etheru a za horka také ve vodě. Rovněž jako všechny chlorované deriváty fenolu patří mezi jedovaté látky. Používá se jako desinfekční činidlo. Uplatňuje se rovněž jako konzervační prostředek. Používá se při různých organických syntézách. Možnými zdroji znečištění může být průmysl strojírenský, chemický, výroba organických látek, potravinářský průmysl, konzervační prostředky, průmysl koksování a rafinérské zpracování ropy. V České republice může být možným zdrojem 3-chlorfenolu jako v případě 2-chlorfenolu Enaspol, Rtně nad Bílinou; Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s., Ústí nad Labem. ^[1, 2, 3, 10]

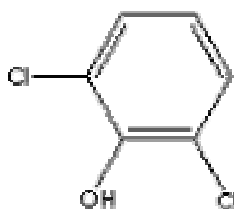
Sloučenina **2,5-dichlorfenol**, jejíž molekulový vzorec je $C_6H_3Cl_2OH$ a strukturální vzorec je uveden na Obrázku č. 8 obsahuje v molekule dva atomy chloru.



Obrázek 8: Strukturální vzorec 2,5-dichlorofenolu ^[8]

Jedná se o bílou až světle hnědou krystalickou látku, která obdobně jako výše popsané látky intenzivně páchne a může také organolepticky znehodnotit pitnou vodu. Navíc je obtížně biologicky rozložitelný. Bod tání je 54-57 °C a bod varu činí 211 °C. Látka je velmi dobře rozpustná v alkoholu, etheru, benzenu a poměrně velmi málo rozpustná ve vodě. Jedná se o jedovatou látku třídy 6,1 ADR/RID. Uplatňuje se jako konzervační prostředek na dřevo, textil a kůži. Možným zdrojem 2,5-dichlorofenolu může být průmysl strojírenský, chemický, potravinářský, konzervační prostředky. V České republice se může jednat o Enapol, Rtyň nad Bílinou; Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s., Ústí nad Labem; AliaChem, a.s., odštěp. závod Synthesia Pardubice. ^[2, 8, 10]

Poslední sloučeninou, kterou bych chtěla ve své bakalářské práci podrobněji charakterizovat je 2,6-dichlorfenol, jehož obecný vzorec je $C_6H_3Cl_2OH$, jehož strukturální vzorec je uveden na Obrázku č. 9.



Obrázek 9: Strukturální vzorec 2,6-dichlorofenolu ^[8]

Jedná se o bílou až světle hnědou krystalickou látku, s bodem tání 64-66 °C a bodem varu 218-220 °C. V podstatě je 2,6-dichlorfenol látka neomezeně mísitelná v alkoholu, etheru a nerozpustná ve vodě. Jedná se o jedovatou a žíravou látku. Využívá se pro agrochemikálie a jiné sloučeniny, konkrétně pro výrobu fungicidů, baktericidů, algicidů a anthelmintik (látky proti stěvním parazitům). ^[3, 8]

2.5 Dopad na životní prostředí a člověka

Všestranné použití chlorfenolů produkuje výrazná residua ve vodách, půdě ale i v potravinách. Výskyt chlorfenolů ve vodách do značné míry souvisí především s procesem chlorování vody. ^[18] Jak již bylo výše zmíněno, vzhledem k četným zdrojům mohou být chlorfenoly nalezeny také v podzemních a odpadních vodách, půdách, v potravním řetězci. V koncentraci pod 0,1 µg/l mohou způsobovat nepříjemnou chuť, zápach pitné vody, ale především nepříznivé účinky v životním prostředí. ^[19]

Vzhledem k toxicitě, schopnosti bioakumulace a také vysoké stabilitě představují proto největší riziko pro životní prostředí. Právě chlorované deriváty fenolů proto mohou představovat i jistá globální rizika.

Chlorfenoly tvoří speciální skupinu prioritních toxických škodlivin, které jsou zapisovány do seznamu US EPA v Clean Water Act a European Decision 2455/2001/EC, a to z toho důvodu, že většina z nich je toxická, těžko biodegradovatelná, a jsou obtížně odstraňovány ze životního prostředí. Poločas rozpadu například pro pentachlorfenol (PCP) v aerobních vodách může dosahovat tři a půl měsíce a v organických sedimentech dokonce až několik let. ^[19] Pentachlorfenol je jeden z nejhůře degradovatelných chlorfenolů, která negativně ovlivňuje jednotlivé složky životního prostředí i zdraví člověka. Nevykazuje sice výrazně vysokou schopnost bioakumulace, avšak jeho přítomnost v životním prostředí je velmi negativním důsledkem lidské činnosti.

2.5 Osud chlorfenolů v životním prostředí

Chlorfenoly podléhají v životním prostředí několika degradačním procesům. Mezi tyto degradační procesy patří biologické procesy jako biosorpce a biodegradace, fyzikální a chemické procesy, jako jsou vypařování a sorpce, hydrolýza, oxidace a v neposlední řadě také fotodegradace. Při těchto procesech dochází k redukci chlorfenolu a to až na oxid uhličitý, vodu a chlorid. Tyto procesy probíhají za různých podmínek, mají různou rychlost ale také účinnost. ^[20]

Chlorfenoly se v životním prostředí rozkládají pouze za určitých podmínek. Některé bývají ale poměrně velmi špatně rozložitelné, proto je také lze nazývat persistentními. S rostoucím stupněm chlorace roste také jejich persistence. U nižších

kongenerů chlorfenolů se obtížně degradují sloučeniny především v poloze *meta*. Tyto sloučeniny se však rozkládají pouze za přítomnosti dostačujících abiotických a biotických faktorů. Jestliže ale některé z těchto jmenovaných faktorů chybí, jsou nedostatečně přítomny a jejich persistence také roste. Naopak za působení těchto faktorů dochází k rozkladu, či k dekompozici i v řádech týdnů, a to také u chlorfenolů, které jsou jinak těžce degradovatelné. Obdobně jako ve vodním prostředí, je možné tyto procesy sledovat také v půdě, kde většinu degradačních procesů způsobují mikroorganismy. [20, 21]

Chlorfenoly, které se vyskytují v životním prostředí, mají rovněž tendenci se akumulovat, a to hlavně v organismech. Takto se dokážou kumulovat ve všech úrovních potravního řetězce, což znamená, že i u člověka, a dostávají se tak i do potravin. Schopnost této akumulace, konkrétně její míru, lze vyjádřit tzv. bioakumulačním faktorem (BCF). Toto číslo vyjadřuje poměr mezi koncentrací příslušné látky v organismu s koncentrací prostředí. Tento jev se také může vyjádřit pomocí rozdělovacího koeficientu pro vodu a oktanol (K_{ow}) konkrétně jako jeho logaritmus, tedy $\log K_{ow}$. Konkrétně u chlorfenolů se hodnota BCF pohybuje v rozmezí od 100 do 1 000. Na základě této skutečnosti je lze proto zařadit mezi sloučeniny se střední mírou akumulace.

Bioakumulace chlorfenolů rovněž vzrůstá s počtem atomů chloru v molekule. Výsledky různých terénních studií také uvádějí vztah mezi bioakumulací a dobou expozice, z toho vztahu vyplývá, že bioakumulace je spíše výsledkem doby působení, než persistence CPs jako takových. Jako důkaz se uvádí, že při přerušení expozice, došlo k rychlému poklesu hladiny chlorfenolů v pozorovaných organizmech. [18, 21]

Přirozená degradace může probíhat dvojí cestou a to abioticky a bioticky. V podstatě záleží na spolupůsobení obou již výše zmiňovaných faktorů. Rozkladem chlorfenolů mohou vznikat další nové produkty. Pokud se však mikroorganismy zaktivizují, může dojít až k jejich mineralizaci. Bylo prokázáno, že mineralizace probíhá pouze za aerobních podmínek, anaerobní odbourávání za tvorby methanu (CH_4) je ale méně pravděpodobné. [20]

Téměř všechny isomery chlorfenolů jsou však velmi citlivé na působení ultrafialového záření, které je ve větší či menší míře přítomné ve spektru slunečního záření. Při tomto rozkladu se často objevují oxidační reakce, které vedou až k jejich dechloraci.

Tento rozklad je opět ovlivněn především počtem a umístěním atomů chloru na benzenovém jádře.

Neutrální molekuly CPs podléhají fotodegradaci již o něco hůř než molekuly, které jsou ionizovány. Vzhledem ke slabě kyselému charakteru chlorfenolů lze předpokládat také vyšší míru degradace touto cestou za slabě kyselého až alkalického pH, při kterém se nacházejí ve formě fenolátového aniontu. Je zde také další skutečnost, která se podílí především na nízké fotodegradaci chlorfenolů ve vodných sedimentech. Faktorem, limitujícím tuto fotodegradaci, je především hloubka pod povrchem vodní hladiny, neboť fotolytický účinek má záření s vlnovou délkou kolem 280 nm, které je však pohlcované již povrchovou vrstvou vodního sloupce. ^[6, 21]

Kromě fotolytické cesty existuje i degradace chemická, kde jsou vlivy abiotických a biotických faktorů vyloučeny. Další procesy, jako například hydrolytické, se v přirozeném prostředí ale nedají předpokládat. Důvodem je odolnost kovalentní vazby atomu chloru na aromatické jádro vůči hydrolyze. Vysoká elektronová hustota aromatického jádra způsobuje poměrně vysokou elektronegativitu.

Hlavní přirozenou cestou snižování hladiny chlorfenolů, která se významně podílí na persistenci chlorfenolů, je tedy především sorpce na organickou hmotu. Hlavní mechanismus odbourávání chlorfenolů z životního prostředí představuje proto biologická degradace. Některé kmeny mikroorganismů dokážou využít chlorfenoly jako zdroje uhlíku a to přestože jsou chlorfenoly značně toxické sloučeniny. Se zvyšujícím se stupněm chlorace, klesá schopnost biodegradace. Snáze se odbourávají chlorfenoly substituované v polohách 2-,4- a 6- oproti substitucím v poloze 3- a 5-. Největší vliv na biodegradaci mají však substrátové preference konkrétního mikroorganismu. Doba rozkladu se tedy mění v závislosti na výše uvedených faktorech a může kolísat až v řádech dnů. ^[6, 11, 17]

Míru degradační aktivity mikroorganismů také ovlivňují určité faktory. Ke zvýšení míry degradace přispívá například zvýšená vlhkost půdy, opačně však působí například přítomnost jílovitých částic. O tom, jak rychle může biodegradace probíhat, rozhoduje také obsah příslušného chlorfenolu v životním prostředí. Vyšší koncentrace působí toxicky i na odolné kmeny mikroorganismů. Při nižších koncentracích tak může být přednostně metabolizován jiný uhlíkatý substrát. Významnou roli hraje také předchozí expozice.

Alcoligenes, Aeromonas, Azotobacter, Flavobacterium, Pseudomonas, Cytophaga, Corynebacterium, Arthrobacter a Brevibacterium jsou bakterie, u kterých se prokázala velmi dobrá schopnost degradovat chlorfenoly. Kromě těchto bakterií je tato schopnost prokázána také u některých nižších hub, jako jsou například *Aspergillus, Penicillium* a *Trichodera*. Ve vodě se u těchto organismů vytváří kal, který se aktivně podílí na degradaci. ^[22] Doba degradace některých chlorfenolů a její účinnost je uvedena v následující Tabulce č. 7. Nejúčinnější degradace (100 %) a v poměrně krátkém čase (3 dny) byly zjištěny u 3-monochlofenolu (3-MCP) a 4-monochlofenou (4-MCP). ^[17]

Tabulka 7: Degradace některých chlorfenolů aktivovaných kalem ^[17]

Chlorfenol	Degradace [%]	Čas [dny]
3-MCP	100	3
4-MCP	100	3
2,4-DCP	100	5
2,5-DCP	16	4
2,4,6-TCP	75	3
PCP	0	4

3. LEGISLATIVA

Chlorfenol jakožto znečišťující látka, která uniká do životního prostředí, je vedena v tzv. Integrovaném registru znečištění životního prostředí (IRZ), který je zřízen a spravován Ministerstvem životního prostředí jako veřejný informační systém veřejné správy. IRZ je databází údajů o únicích vybraných znečišťujících látek (do ovzduší, vody, půdy), přenosech znečišťujících látek v odpadech a odpadních vodách a přenosech množství odpadů, které jsou každoročně ohlašovány za jednotlivé provozovny na základě splnění kritérií stanovených příslušnými právními předpisy. V následující Tabulce č. 8, jsou uvedeny některé legislativní předpisy týkající se povrchových a podzemních vod.

Tabulka 8: Imisní legislativní předpisy pro povrchové a podzemní vody

	Povrchová voda	Podzemní voda
Legislativa ČR	Nařízení vlády 258/2001Sb., Zákon o vodách 254/2001Sb Vyhl. Min. zdr. 250/98Sb.	Metodický pokyn MŽP - Kriteria znečištění zemin a podzemní vody, ČSN 75 7111 Pitná voda, Vyhláška MZd 376/2000, kterou se stanoví požadavky na pitnou vodu a rozsah četnost její kontroly
Legislativa EU	2000/60/EHS 2001/59/EHS	Směrnice Rady 2000/60ES

V rámci Evropské unie platí následující legislativní předpisy:

- **Rozhodnutí o EPER:** „Rozhodnutí Komise 2000/479/ES, o vytvoření Evropského registru emisí znečišťujících látek podle článku 15 směrnice Rady 96/61/ES o integrované prevenci a omezování znečištění (IPPC)“.
- **Nařízení o E-PRTR:** „Nařízení o E-PRTR, které se týká zřízení Evropského registru vypouštění a přenosů znečišťujících látek“.

V rámci České republiky se jedná o následující legislativní předpisy:

- **Zákon č. 254/2003 Sb.,** o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon):

- příloha č. 1: Zvlášť nebezpečné látky.
- **Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.**, o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech:
 - příloha č. 1: Emisní standardy ukazatelů přípustného znečištění odpadních vod.
- **Vyhláška č. 221/2004 Sb.**, kterou se stanoví seznamy nebezpečných chemických látek a nebezpečných chemických přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno nebo jejichž uvádění na trh, do oběhu nebo používání je omezeno:
 - příloha č. 1: Seznam nebezpečných látek a přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno.
 - příloha č. 2: ČÁST I – Seznam nebezpečných látek a přípravků, jejichž uvádění na trh, do oběhu nebo používání je omezeno.
 - dodatek k příloze č. 2: ČÁST II – Seznam skupin nebezpečných látek a přípravků, jejichž uvádění na trh, do oběhu nebo používání je omezeno.
- **Vyhláška č. 232/2004 Sb.**, kterou se provádějí některá ustanovení zákona o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých zákonů, týkající se klasifikace, balení a označování nebezpečných chemických látek a chemických přípravků:
 - příloha č. 1: Seznam závazně klasifikovaných nebezpečných chemických látek (dále jen „Seznam“) a způsob jeho používání
- **Vyhláška č. 356/2002 Sb.**, kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování:
 - příloha č. 1: Seznam znečišťujících látek a jejich stanovených skupin a jejich obecné emisní limity.

Mezinárodními platnými dokumenty, které řeší tuto problematiku jsou:

- **Montrealský protokol:** Montrealský protokol o látkách poškozujících ozónovou vrstvu Země.
- **Stockholmská úmluva:** Stockholmská úmluva o persistentních organických polutantech.
- **CLRTAP:** Úmluva o dálkovém přeshraničním znečišťování ovzduší a související protokoly.
- **UNFCCC Kyóto:** Rámcová úmluva organizace spojených národů o změně klimatu a související „Kyótský Protokol“.

4 STANOVENÍ CHLORFENOLŮ

S rostoucím výskytem CPs a jejich využitím se klade stále větší důraz na rychlou a citlivou analýzu. Často se používají metody optické, zejména spektrofotometrie UV/Vis, která je sice citlivá, ale neumožňuje stanovení jednotlivých fenolů ve složitějších směsích, ve kterých se ve vzorcích životní prostředí vyskytují. Z tohoto důvodu se obvykle používané metody neobejdou bez separace. [23] Celkový obsah fenolů je určován UV/Vis spektrometrií. [11]

Ze separačních metod se nejvíce osvědčily především metody chromatografické, zejména pak různé časově náročné varianty plynové chromatografie (GC), vysoko účinné kapalinové chromatografie (HPLC) a také kapilární zónová elektroforéza, které spojují výhody separační a identifikační techniky. Vzhledem k tomu, že se CPs vyskytují v reálných vzorcích v poměrně velmi nízkých koncentracích, je nutné účinnou separační metodu spojit s vhodnou prekoncentrační technikou.

K metodám pro zakoncentrování chlorfenolů, patří například kapalinová extrakce (LLE), či extrakce na pevné sorbenty (SPE). Mezi nejčastěji používané sorbenty pro SPE patří chemicky modifikované silikagely, či polymerní sorbenty. Fenol a chlorfenoly, podobně jako jiné aromatické kontaminanty, vykazují v alkalickém prostředí výraznou absorpci v ultrafialové spektrální oblasti, která je vhodná pro jejich rychlé spektrofotometrické stanovení. S rostoucím počtem atomů chloru v molekule chlorfenolů se ale absorpční maximum ve spektru posouvá směrem k delším vlnovým délkám, tedy do oblasti 280 až 320 nm a vzrůstá také hodnota molárního absorpčního koeficientu.

Spektrofotometrie v ultrafialové a viditelné (UV/Vis) oblasti se zabývá především měřeními a interpretací elektronových spekter molekul, případně atomů látek, které absorbují elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 200 až 800 nm. V hodnotách vlnových délek 380 až 800 nm se jedná o viditelnou část spektra. Ultrafialové záření mezi 200 až 380 nm se označuje jako „blízká UV oblast“, oblast záření s vlnovou délkou menší než 200 nm se označuje jako „vakuová UV oblast“. Ultrafialové, viditelné, jakož i všechna další, záření jsou v podstatě zářivé toky, jejichž energie se zvyšuje se zkracující délkou příslušného záření. [23-25]

5 METODY ODSTRAŇOVÁNÍ CHLORFENOLŮ

Maximální přístupný limit pro vypouštění chlorfenolů do odpadních vod definuje ekologická legislativa (Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.), kde je uveden emisní limit 0,1mg/l. Tento limit se však často překračuje a skutečné výtokové hodnoty se pohybují mnohdy kolem 100-1 000 mg/l. ^[18] Odstraňování a degradace se provádí několika způsoby, které lze rozdělit do pěti základních skupin, kterými bych se chtěla zabývat v následujících podkapitolách. Možná je samozřejmě také jejich kombinace, aby byla účinnost degradace vyšší.

Fyzikální metody jsou založené především na rozdílné distribuci látek mezi dvě fáze a na adsorpci. Jedná se o tzv. nedestruktivní metody. Přírodní sedimenty, zeminy typu alumina - montmorillonit, pórovité látky jako je aktivní uhlí, popílek a bentonit jsou příklady polárních a také nepolárních sorbentů, kterých se často využívá při zpracování především odpadních vod. Nevýhodou je následné zpracování sorbentů se zachycenými látkami. Následná oxidace chlorfenolů na povrchu oxidu manganičitého (MnO₂) může být řešením uvedené nevýhody.

Pro kontaminovanou zeminu (<500 mg chlorfenolů na 1 kg) může být použita také sanace destilací vodní parou, kdy přehřátá vodní pára (teplota >100 °C) přechází přes okyselenou hlínu (hodnota pH<2, v prostředí kyseliny sírové) a tvoří tak azeotropní směs s chlorfenoly. Po kondenzaci jsou látky ve vodě následně odbourávány metodami pro zpracování odpadních vod.

Pro zpracování většího množství odpadních výtoků se jeví jako efektivní použití zakoncentrování chlorfenolů pomocí extrakcí emulzní fází, která je tvořena vodou, hydroxidem sodným (NaOH), tenzidem (Span-80) a s nepolárním solventem (kerosin). Chlorfenoly se kvantitativně zachytí v této emulzi, která má vlastně funkci kapalné membrány. ^[6, 21]

Chemické metody mohou probíhat, jak destruktivní, tak také nedestruktivní cestou. Základem těchto metod je chemická reakce, při které se chlorfenoly přeměňují na méně toxické látky. Využívány jsou hlavně oxidačně redukční pochody. Velmi rozšířenou metodou pro degradaci chlorfenolů je spalování. Pokud je udržována vysoká teplota během procesu po delší dobu, je to jeden ze způsobů, jak lze chlorfenoly rozkládat. Tato technika

má však i svou nevýhodu, a sice je zde možné riziko vzniku nežádoucích sekundárních produktů jako jsou například PCB (polychlorované bifenyly), PCDD/F (polychlorované dibenzodioxiny/furany),

V odpadních vodách se používají k oxidaci chlorfenolů různá oxidační činidla jako například chlor, peroxid vodíku a ozon. Této reakci se účastní hydroxylový radikál ($\text{OH}\bullet$). Velmi vysokou oxidační schopnost mají tzv. „Advanced Oxidation Processes (AOPs)“, které využívají kombinace několika oxidačních systémů: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 nebo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fentovo činidlo). Oxidační dechlorace, současně za štěpení aromatického jádra, probíhá při reakci chlorfenolů s peroxidem vodíku katalyzované modifikovaným aktivním uhlím nebo tetrasulfoftalokyaninem železa. Produktem této reakce je směs fenolu, oxidu uhličitého (CO_2), chloridy (Cl^-), kyseliny chlorfumarové a chlormaleinové. [6, 11, 17]

Chlorfenoly se mohou odstraňovat také **enzymaticky**, a to z průmyslových vod, pomocí křenové peroxidasy (*horseradish peroxidase*, HRP), která v přítomnosti peroxidu vodíku katalyzuje oxidaci chlorfenolů. Touto metodou lze odstraňovat fenoxyllové radikály $\text{ArO}\bullet$, které tvoří nerozpustné sedimentující polymery. [11, 20]

Další metodou, která využívá buď systémy hydridů, nebo destrukci solvatovanými elektrony, je **reduktivní dechlorace**. Přechodnými kovy lze realizovat katalytickou dechloraci CPs v kapalně fázi. Zdrojem vodíku je voda, methanol, hydrid sodný (NaH), či plynný vodík.

Elektromagnetické vlnění o frekvenci 20-530 kHz (ultrazvuk) je často využíváno k aktivaci vodných roztoků. Toto záření podporuje vznik hydroxylových a vodíkových radikálů, které pak následně oxidují nebo redukují pentaCP až na monoCP, záleží samozřejmě také na charakteru prostředí (vzduch, kyslík, argon, peroxid vodíku). [11, 17, 21]

Elektrochemické metody jsou založeny na elektrolýze vody, z čehož je nejčastější anodická oxidace. Hydroxylový radikál $\text{OH}\bullet$ se adsorbuje na anodě a následně se pak podílí na vlastní degradaci chlorfenolů. Další použitelnou metodou, která patří mezi elektrochemické, je využití chemisorpce vodíku na katodě. Tato katalytická hydrogenace probíhá v alkalickém prostředí za vzniku fenolu nebo cyklohexanolu. **Ionizující γ záření** způsobuje rozklad vody a vznik reaktivních částic (hydratovaný elektron a hydroxylový radikál), následně pak probíhá jedoelektronová redukce chlorfenolů na fenol. [6, 11, 20]

Další vhodnou metodou použitelnou k odstranění chlorfenolů jsou **fotochemické technologie**. Chlorfenoly se rozkládají přímým ozařováním polychromatickým světlem. Redukční dechlorací tak vznikají méně chlorované fenoly. Adice hydroxylového radikálu, který při ozařování a štěpením vazeb vzniká, vede ke vzniku katecholů, hydrochinonů a benzochinonů. Pokud probíhá oxidace aromatického jádra, vzniká dichlormaleinová kyselina. Nevýhodou uvedené metody je stejně jako v případě chemických metod, možnost vzniku nežádoucích produktů, jako je například PCDD/F. Celkově je však stupeň degradace u této metody poměrně nízký.

Další velmi rozšířenou metodou degradace a mineralizace chlorfenolů je fotokatalýza na povrchu polovodičů (TiO_2 , ZnO atd.) Poměrně nízký kvantový výtěžek a kontaminace fotokatalyzátoru je však značnou nevýhodou této metody. ^[11, 21]

K významným metodám patří rovněž **mikrobiální degradace**. O mikroorganismech a jejich schopnosti degradovat chlorfenoly jsem se již zmiňovala v předcházející kapitole, která je zaměřena na osud chlorfenolů v životním prostředí. Mikroorganismy dokážou, i přes značnou toxicitu chlorfenolů, využívat jejich uhlík, který je nezbytný k jejich životu. Daný mikroorganismus je schopen takto degradovat chlorfenoly, pokud produkuje enzym dehalogenasu, který katalyzuje štěpení vazeb C-Cl. Vznikají tak látky, kde chlor je substituován vodíkem nebo hydroxylovou skupinou. Dehalogenační enzymy se mohou podle mechanismu účastnit redukční nebo oxidační dehalogenace. Konečnými produkty oxidační dehalogenace jsou katecholy či dokonce chinony. Redukční dehalogenace vede ke vzniku oxidu uhličitého a methanu. ^[20, 21]

6 ZÁVĚR

Na základě prostudované literatury bylo zjištěno, že chlorfenoly patří k poměrně rozšířeným polutantům životního prostředí. Pozornost, kterou literatura tomuto tématu věnuje je značná a podle mého názoru oprávněná. A to hlavně z důvodu vysoké toxicity chlorfenolů, jejich poměrně značné persistenci a akumulaci v živočišných tkáních. U chlorfenolů by se také neměl přehlížet jejich vliv na kvalitu vody, kterou znehodnocují po stránce chuťové i pachové, a to již při nízkých koncentracích.

V současné době je k dispozici mnoho metod, které z větší či menší části nabízejí řešení daného problému. Je ale nutné poznamenat, že ideální metoda, která by byla vysoce účinná, ekonomicky nenáročná, zároveň ještě šetrná k životnímu prostředí a její průběh by byl spolehlivý bez možnosti vzniku nebezpečných meziproductů, doposud nebyla nalezena, a tedy neexistuje.

Použitá literatura

- [1]. Stanley, E. Manahan.: Fundamentals of Environmental Chemistry, Lewis Publisher, 2001, s. 1003.
- [2]. Paleček, J; Linhart I; Horák, J.: Toxikologie a bezpečnost práce v chemii, VŠCHT Praha, 1996 (dostupné na web: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-548-X/pages-img/). 1996.
- [3]. McMurry, J.: Organická chemie, překlad: VUT v Brně, 2007, 1176 s., ISBN 978-80-214-3291-8.
- [4]. Holoubek, I., Kočan, A., Holoubková, I., Kohoutek, J.: Perzistentní organické polutanty, MŽP ČR, Praha, 2001.
- [5]. Strukturální vzorec fenolu online dostupný na www.bmrb.wisc.edu/.../Phenol/lit/3446.png.
- [6]. VLKOVÁ, L; CÍRKVA, V. Chlorované fenoly a způsoby jejich degradace. Chemické listy. 2005, 99, 125-130.
- [7]. Obecný strukturální vzorec chlorfenolu online dostupný z <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/v093eh01.gif>
- [8]. WHO Environmental Health Criteria 93. Chlorophenol Other than Pentachlorophenol. Geneva: WHO, 1989.
- [9]. JOSEPHY, P.D.; MANNERVIK, B.: Molecular toxicology. Oxford University Press US, 2006. ISBN 0195176200. 589 p.
- [10]. Rusek, V.: Základy toxikologie a úvod do problematiky hygieny a bezpečnosti práce v chemické laboratoři, Ústav ochrany životního prostředí, Univerzita Pardubice. 2001. 125 s. online dostupný na <http://webak.upce.cz/~uozp/skripta/uozp-skripta-tox-rusek.pdf>
- [11]. MALENOVSKÁ, K. Sorpce organických polutantů na netradičních sorbentech : Sorpce chlorfenolů na humátu železa. Ústí na Labem, 2004. 52 s. Diplomová práce. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně.
- [12]. Prokeš, J.: Úvod do toxikologie, Praha, 2005, s. 104.
- [13]. Binková, B; Veselý, D; Veselá, D; Jelínek, R; Šrám, R.J.: Genotoxicity and embryotoxicity of urban air particulate matter collected during winter and summer period in two different districts of the Czech Republic. Mutat. Res., 1999, 440, s. 45-58
- [14]. Šrámek V.: Chemie obecná a anorganická. Nakladatelství Olomouc, 2005, s. 264. ISBN: 80-7182-099-7.
- [15]. Lukeš, I.: Systematická anorganická chemie. Universita Karlova, nakladatelství Karolinum. 2009, s. 234, ISBN: 80-7182-099-7.
- [16]. Wogan, G.N., Gorelick, N.J. (1985) Chemical and biochemical dosimetry of exposure to genotoxic chemicals. Environ. Health Perspect., 62, s. 5-18.

- [17]. KOKEŠ, M. Odstraňování organických polutantů z odpadních vod pomocí netradičních sorbentů. Ústí na Labem, 2008. 62 s. Diplomová práce. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně
- [18]. Pitter P. *Hydrochemie*. 4. aktualizované vydání, VŠCHT Praha 2009, ISBN 978-80-7080-701-9, s. 579.
- [19]. PERA TITUS, M, et al. Degradation of Chlorophenol by Means of Advances Oxidation Processes : General review. *Applied Catalysis*. 2004, 47, s. 219-256.
- [20]. Horáková D.: *Bioremediace*. Masaryková univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav experimentální biologie, Brno, 2006.
- [21]. MATĚJŮ, V.: *Kompendium sanačních technologií*. Vodní zdroje Ekomonitor, spol. s.r.o., 2006, ISBN 80-8683-15-5, s. 255.
- [22]. HEJDA, S. Stanovení sorpčních kapacit pro polární a nepolární sloučeniny na mladém hnědém uhlí. Ústí nad Labem, 2008. 62 s. Diplomová práce. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně.
- [23]. KOSTRHOUNOVÁ, R; JANČÁŘ, L; SOMMER, L. UV spektrofotometrické stanovení směsi fenolu a chlorfenolů ve vodách s použitím projekce do latentních struktur a Kalmanova filtru. *Chemické listy*. 2003, 98, s. 269-276.
- [24]. KOSTRHOUNOVÁ, R; HRDLIČKA, A; SOMMER, L. Stanovení fenolu a chlorfenolů ve směsích s metodou HPLC po předchozím zkoncentrování na pevné hydrofobní sorbenty. *Chemické listy*. 2004, 98, s. 33-38.
- [25]. KOSTRHOUNOVÁ, R. Stanovení fenolu a chlorfenolů ve vodách s použitím spektrofotometrie UV/VIS a HPLC po předchozím zkoncentrování na pevné sorbenty. Brno, 2003. Vědecké spisy. Vysoké učení technické v Brně.

Seznam obrázků

Obrázek 1: Strukturní vzorec fenolu ^[5]	2
Obrázek 2: Obecný strukturní vzorec chlorfenolu, kde X=1-5 atomů chloru ^[7]	3
Obrázek 3: Chlorace molekuly fenolu ^[3]	9
Obrázek 4: Příprava <i>o</i> -chlorfenolu ^[11]	9
Obrázek 5: Příklady herbicidů a desinfekčních prostředků ^[6]	11
Obrázek 6: Strukturní vzorec <i>ortho</i> -chlorfenolu ^[10]	13
Obrázek 7: Strukturní vzorec <i>ortho</i> -chlorfenolu ^[8]	14
Obrázek 8: Strukturní vzorec 2,5-dichlorfenolu ^[8]	15
Obrázek 9: Strukturní vzorec 2,6-dichlorfenolu ^[8]	15

Seznam tabulek

Tabulka 1: Přehled základních vlastností devatenácti kongenerů chlorfenolů ^[8]	4
Tabulka 2: Hodnoty IC ₅₀ jednotlivých kongenerů ^[8]	6
Tabulka 3: Detekované množství pentachlorfenolu v tělních tekutinách osob pravidelně vystavených působení PCP ^[16]	7
Tabulka 4: R-věty a kategorie dopadů chlorfenolů [15]	7
Tabulka 5: Pachové prahy vybraných chlorfenolů ^[6]	8
Tabulka 6: Použití vybraných kongenerů chlorfenolů ^[8]	12
Tabulka 7: Degradace některých chlorfenolů aktivovaných kalem ^[17]	19
Tabulka 8: Imisní legislativní předpisy pro povrchové a podzemní vody	20