



CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ III

Vybrané typy environmentálních polutantů

(10/01)

Další typy POPs – PCNs, SCCPs, PBDEs, PFCs

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

Kriteria pro identifikaci “nových” POPs

Chemical identity	Structure, including specification of isomers where applicable, and the structure of the chemical class
Persistence	<ol style="list-style-type: none">1. The half-life of the chemical in water is greater than two months, or the half-life in soil is greater than six months, or the half-life in sediment is greater than six months.2. Other evidence that the chemical is sufficiently persistent to justify its consideration.
Bioaccumulation	<ol style="list-style-type: none">1. Evidence that the bioconcentration factor or bioaccumulation factor in aquatic species is greater than 5000.2. The logarithm of the octanol-water partition coefficient ($\log K_{ow}$) is greater than 5.3. Evidence that a chemical presents other reasons for concern, such as high bioaccumulation in other species, high toxicity or ecotoxicity.4. Monitoring data in biota indicating that the bioaccumulation potential of the chemical is sufficient to justify its consideration.

Kriteria pro identifikaci “nových” POPs

Potential for long-range environmental transport

1. Measured levels of the chemical in locations distant from the sources of its release that are of potential concern.
2. Monitoring data showing that long-range environmental transport of the chemical, with the potential for transfer to a receiving environment, may have occurred via air, water, or migratory species.
3. Environmental fate properties and/or model results that demonstrate that the chemical has a potential for long-range environmental transport through air, water or migratory species.
4. The half-life in air is greater than two days.

Adverse effects

1. Evidence of adverse effects to human health or to the environment that justifies consideration.
2. Toxicity or ecotoxicity data that indicate the potential for damage to human health or to the environment.

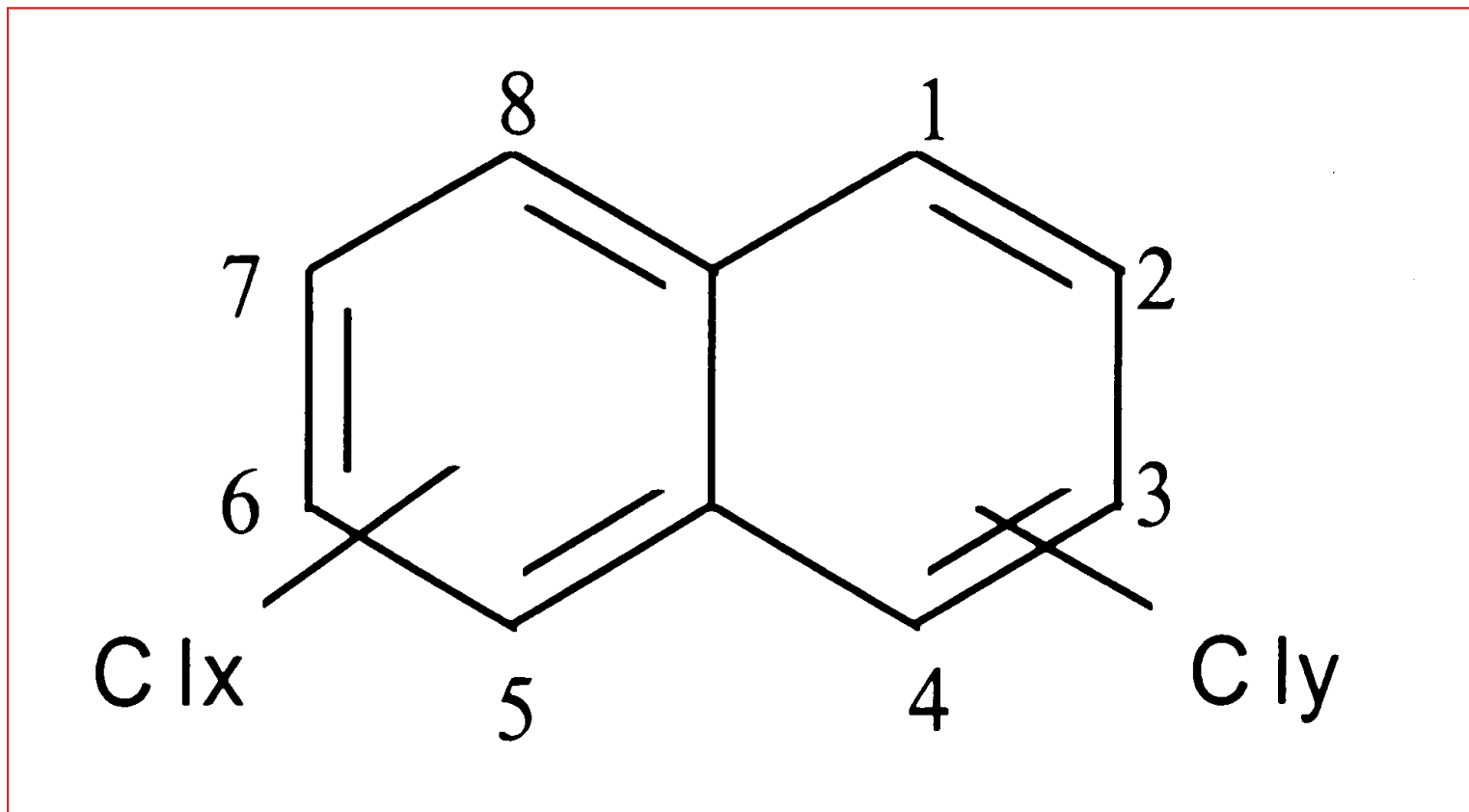
Polychlorované naftaleny (PCNs)

Jerzy Falandysz

University of Gdańsk
Department of Environmental Chemistry &
Ecotoxicology
Gdańsk, Poland

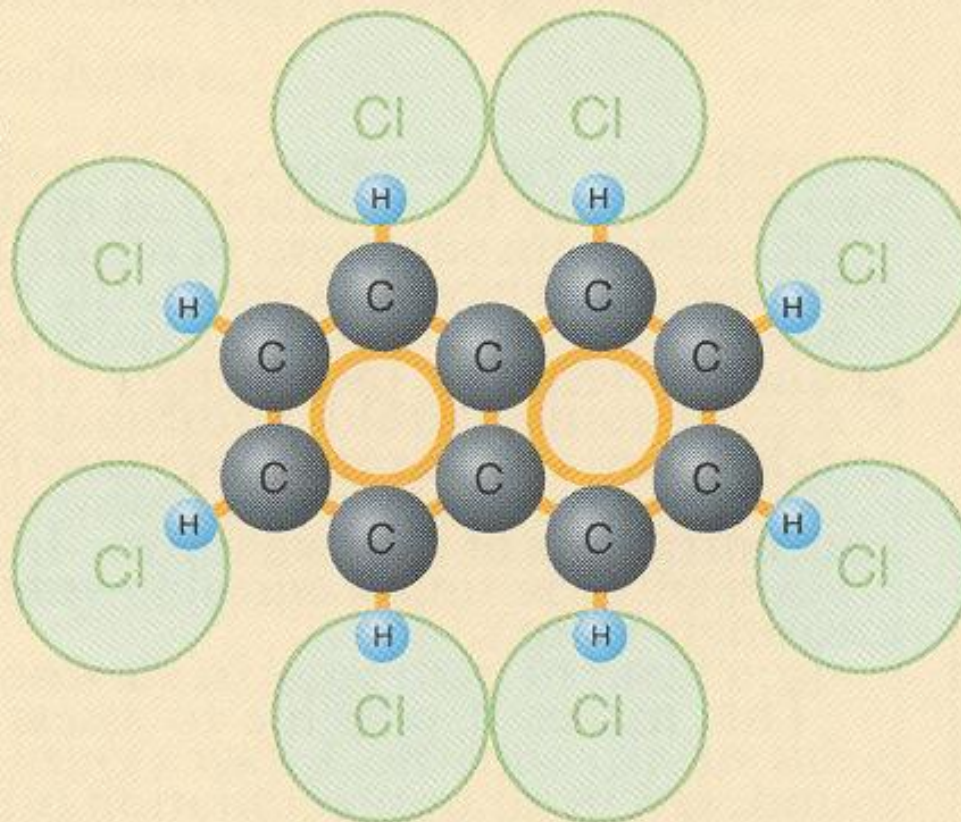
Struktura a systém číslování kruhu PCNs

Pozice 1, 4, 5, 8 se nazývají apikální a pozice 2, 3, 6, 7 laterální nebo *peri* pozice



Struktura PCNs

Polychlorinated
naphthalenes (PCNs)



Počet možných PCN homologů, isomerů a kongenerů

Homologické skupiny PCNs	Počet izomerů
- MonoCNs	2
- DiCNs	10
- TriCNs	12
- TetraCNs	14
- PentaCNs	22
- HexaCNs	12
- HeptaCNs	2
- OktaCN	1
Celkový počet kongenerů	75

Zdroje, technická syntéza

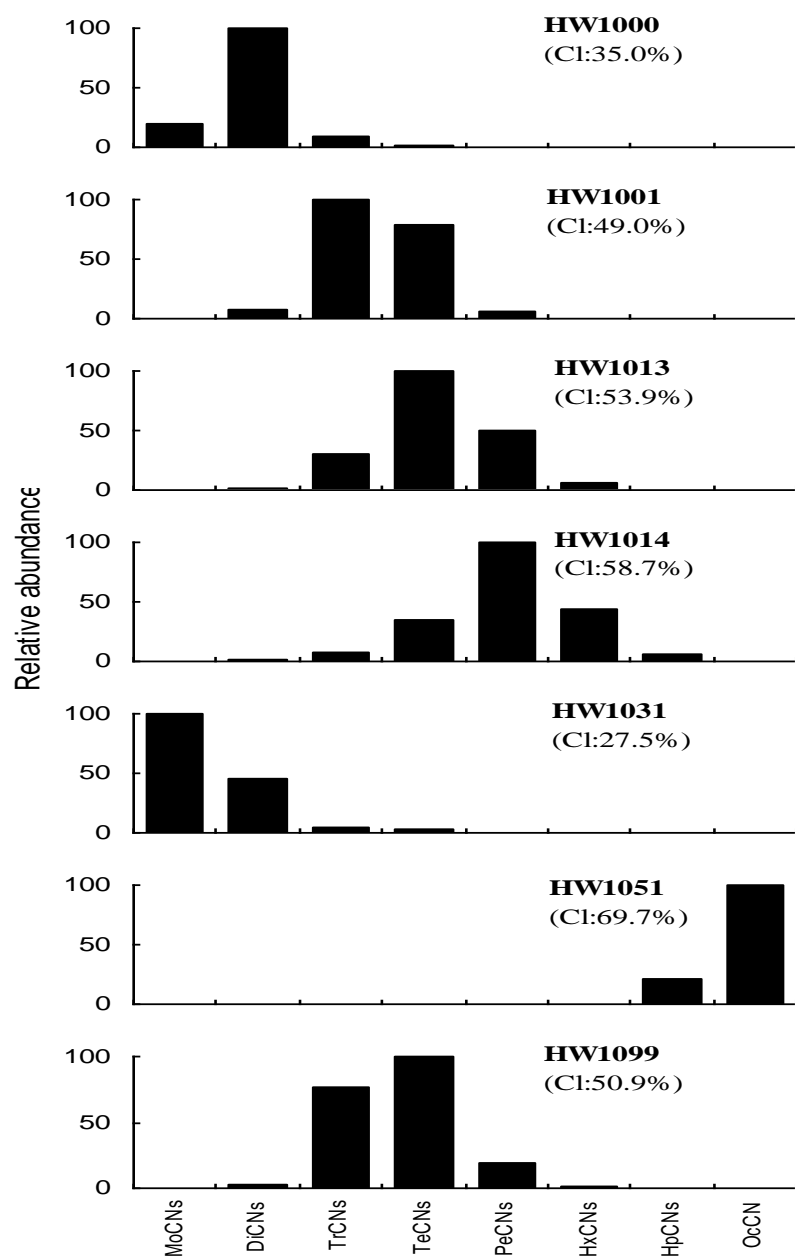
Od 1910 do 1970s byly PCNs vyráběny jako průmyslové chemikálie pod obchodními názvy:

- ↙ Halowaxes
- ↙ Nibren waxes
- ↙ Seekay waxes
- ↙ Clonacire waxes
- ↙ Perna waxes
- ↙ Basileum
- ↙ Cerifal materials
- ↙ N-oil
- ↙ N-wax
- ↙ Woskol

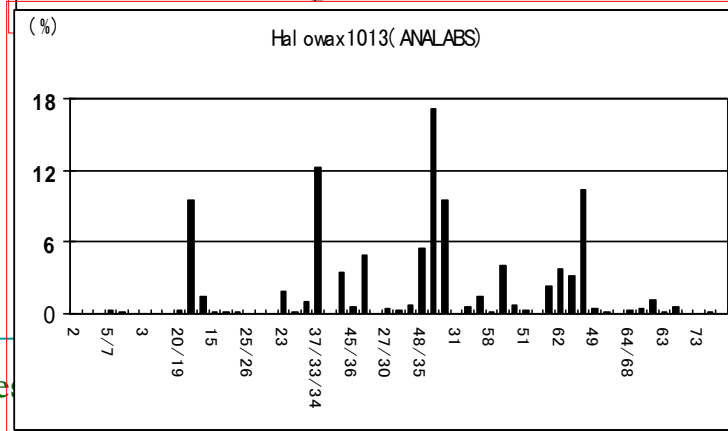
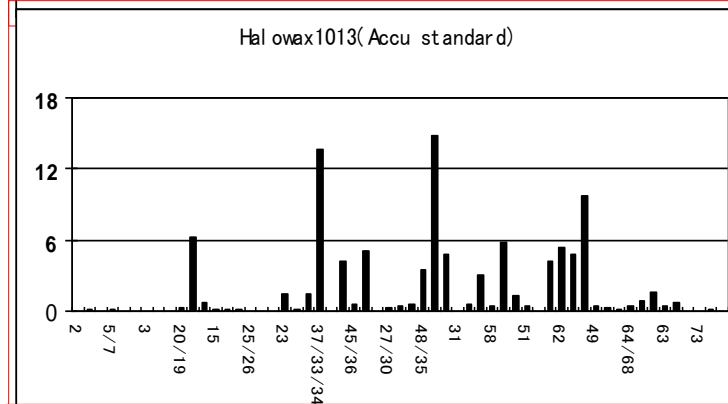
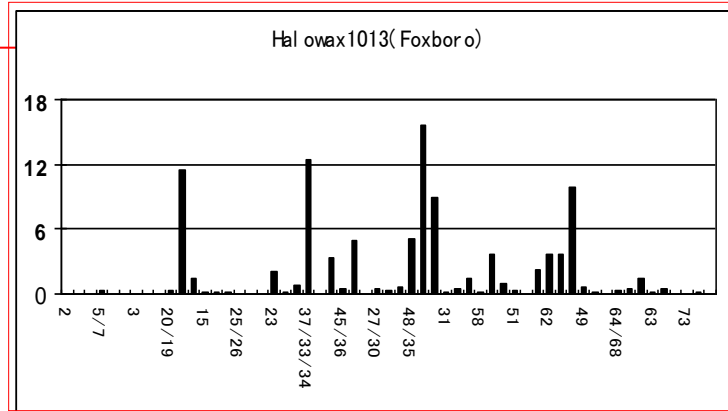
Syntézní postup I; technická syntéza

- ↪ **Substráty:** roztavený naftalen a plynný chlor
- ↪ **Katalyzátory:** FeCl_3 nebo SbCl_3
- ↪ **Teplota:** 80 - < 180 °C
- ↪ **Mechanismus:** naftalen podléhá elektrofilní a nukleofilní substituci přednostně v apikální α -positions (1, 4, 5, 8 - pozice) molekuly, a vstupující chlor bude řízen do polohy *para* (nebo *ortho*) vzhledem ke chloru již přítomnému na aromatickém jádře

Homologické profily PCNs v Halowaxes



Fingerprint CN kongenerů v různých Halowax 1013



Syntézní postup II; vedlejší produkt

↪ Substráty:

Roztavený naftalen přítomný jako nečistota v technickém bifenyly (do 1 %)

Plynný chlór

↪ Katalyzátory: FeCl_3 nebo SbCl_3

↪ Teplota: 70 - 160 °C

Obsahy PCNs v technických PCB směsích

↪ Aroclors: 5,2 - 67 mg.g⁻¹

↪ Kanechlors: 32 - 160 mg.g⁻¹

↪ Phenoclors: 150 - 460 mg.g⁻¹

↪ Delors: 82 - 450 mg.g⁻¹

↪ Clophens: 86 - 103 mg.g⁻¹

Syntézní postup III; nechtěný vznik během termických procesů

Mechanismus: radikálové ataky

- ↪ Spalování tuhých komunálních odpadů
- ↪ Aglomerace rud
- ↪ Tavení hliníku
- ↪ Druhotná výroba hořčíku
- ↪ Pyrolýza chlorovaných rozpouštědel jako jsou vinylchlorid a tetrachloroethylen (laboratorní experiment)
- ↪ Pyrolýza PAHs (laboratorní experiment)

Výrobci PCNs: ~1910-1970s

Dlouhodobě známý:

USA - Halowax series, N-oil, N-wax

FRG – Basileum, Nibren wax

Francie – Clonacire wax

Italie – Cerifal Materials

UK – Seekay wax

V poslední době potvrzeni:

Poland - Woskol

Japan – Wako PCN

Potenciální další:

Čína, Austrálie, Španělsko, Rusko, Československo

Další výrobci PCNs ?

Hypotéza:

- ↪ Elektrická energie byla vyráběna před rokem 1910 a byly potřebné kondenzátory
- ↪ Snadná syntéza PCNs
- ↪ Celosvětová produkce elektrické energie
- ↪ Vynikající izolační vlastnosti PCNs a nedostatek jiných alternativních přípravků v období 1910-1950 je možné, že některé země v minulosti PCNs vyráběly (Čína, Brazílie, Argentina) ?

Odhadovaná celková produkce PCNs ve XX. století

↪ Z technických PCN směsí: 150 000 t

↪ Z technických PCB směsí: 200 t

↪ Z termických procesů: 1-10 t

Vlastnosti

- ↪ Polychlorované naftaleny jsou **hydrofóbní**, vykazují vysokou chemickou a termickou stabilitu, dobrou odolnost vůči povětrnostním vlivům, elektroizolační vlastnosti, nízkou hořlavost, jsou chemicky inertní.
- ↪ Fyzikální a chemické vlastnosti a aplikace PCNs jsou velmi podobné aplikacím polychlorovaných bifenyly (PCBs), které byly jejich hlavní náhradou.

Použití PCNs

Pro komerční využití:

- ↪ Syntetický kaučuk jako náhrada přírodního (Němci během 2. světové války)
- ↪ Dielektrika jako izolační a nehořlavý materiál při výrobě elektrické energie a v automobilovém průmyslu
- ↪ Impregnace kabelů, dráty, kondenzátorů a transformátorů
- ↪ Fungicidní a insekticidní ochranné prostředky v papírenském, dřevařském a textilním průmyslu
- ↪ Pro ochranu trámů, překližek, impregnace a plášt'ů
- ↪ Impregnační papírové vložky v plynových maskách
- ↪ Aditiva do motorů

Použití PCNs

- ↪ **Aditiva, mazadla**
- ↪ **Lubrifikanty pro grafitové elektrody**
- ↪ **Separátory v bateriích**
- ↪ **Vysokovroucí rozpouštědla a teplosměnné kapaliny**
- ↪ **Dispergátory při výrobě barev**
- ↪ **Vlhkosti odolné tmely, chemicky odolné kapaliny**
- ↪ **Zhášecí hoření**
- ↪ **Maskovací látky při elektropokovování**
- ↪ **Aditiva do syntetického kaučuku a adhesiv – do 2002**

Komerční produkty vyráběné z Neoprene FB: spektrum použití PCNs

- ↪ Kaučukové produkty, těsnící a sklenářské tmely, adhesivní materiály, materiály pro výrobu tlumičů, izolační materiály, gumové pásy, etc.

Použití PCNs



18 t. of technical PCNs

Showa DDE

12.6 t. used

Neoprene FB
259 t.
(stock : 22 t.)

commercial products
rubber compounds, sealant, putty, adhesive materials, shock absorbing materials, insulating materials, rubber belt, etc.

domestic usage in Japan

12 Co.

16 Co.

rubber compounds

29 t.

14 Co.

recall (736kg)

207 t.

International market

54 t. of adhesive material
(contains Neoprene FB)

Sumitomo 3M

manufacturer

Aerosol
adhesive
bombs

Total :
210,000
bombs

(stock: 10 000
bombs)

(40 - 100kg of PCNs)

Charakteristiky PCNs

- ↪ Všudypřítomné v prostředí
- ↪ Strukturně podobné PCDDs, PCDFs a PCBs
- ↪ 75 možných kongenerů (obtížně rozdělitelných analyticky)
- ↪ Mnoho kongenerů bylo syntetizováno
- ↪ Toxické účinky se projeví prostřednictvím Ah receptoru

Toxické účinky PCNs (zejména po expozici směsmi Halowax)

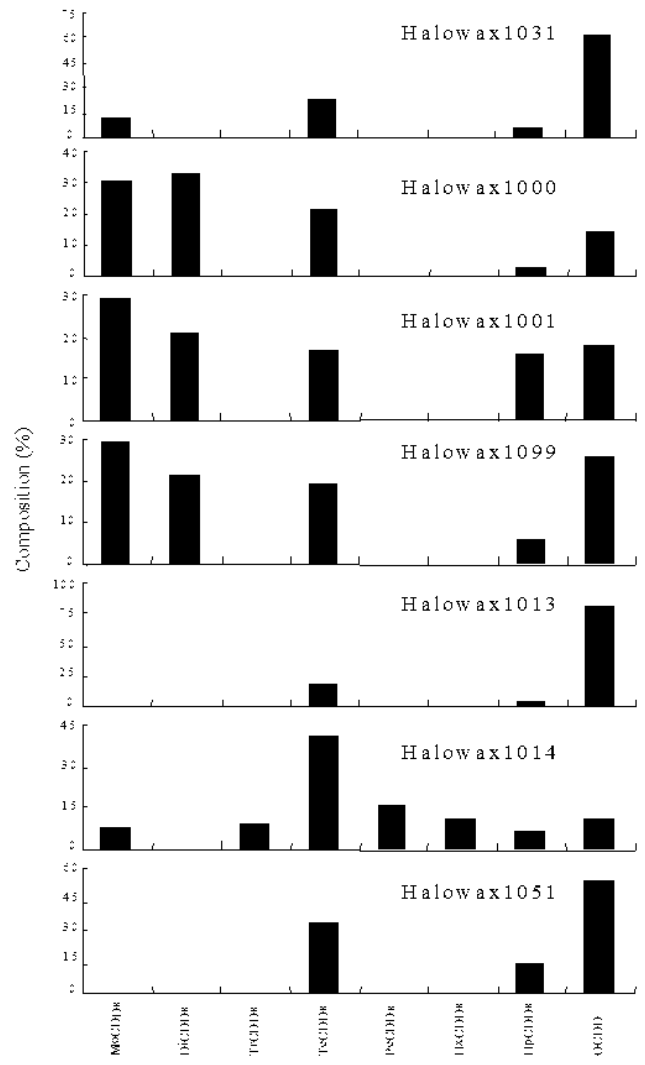
- ↪ Druhově-, pohlavně-, tkáňově- a věkově-specifické účinky
- ↪ Soubor biochemických účinků ovlivňujících Ah receptor (e.g., CYP1A1 indukce)
- ↪ Syndrom chřadnutí
- ↪ Imunosuprese
- ↪ Chlorakne
- ↪ Zvětšování jater a nekrozy, smrt (člověk)

TCDD TEQs PCNs (EC-50TCDD/EC-50CN)

PCN	H4II-EROD	H4II-EROD	H4II-luc	H4II-luc
■ 2-CN	<0.0000002			
■ 1,4-DiCN	0.000000051		0.0000002	
■ 2,4-OH-CN	0.000000033			
■ 2,7-DiCN	<0.00000042			
■ 1,2,7-TrCN	<0.00000084			
■ 1,2,4,7-	0.00000042			<0.00000069
■ 1,2,6,8-				0.000016
■ 1,3,5,7-	<0.0000042			<0.0000069
■ 1,2,3,5,7-	0.0000042			
■ 1,2,3,6,7-	0.000092		<0.00069	0.00017
■ 1,2,3,7,8-	0.000024		0.00049	
■ 1,2,4,5,6-	0.0000017		0.0000037	
■ 1,2,4,6,7-	<0.00000042		0.000028	
■ 1,2,4,6,8-	<0.00000042			
■ 1,2,3,4,5,6-		0.002		
■ 1,2,3,4,5,7-		0.00002		
■ 1,2,3,4,6,7-	0.00061		0.0024	0.0039
■ 1,2,3,5,6,7-	0.00028	0.002		0.001
■ 1,2,3,5,6,8-		0.002		0.00015
■ 1,2,3,5,7,8-		0.002		
■ 1,2,3,6,7,8-	0.002		0.0095	0.00059
■ 1,2,3,4,5,6,7-	0.00040	0.003	0.0006	0.001

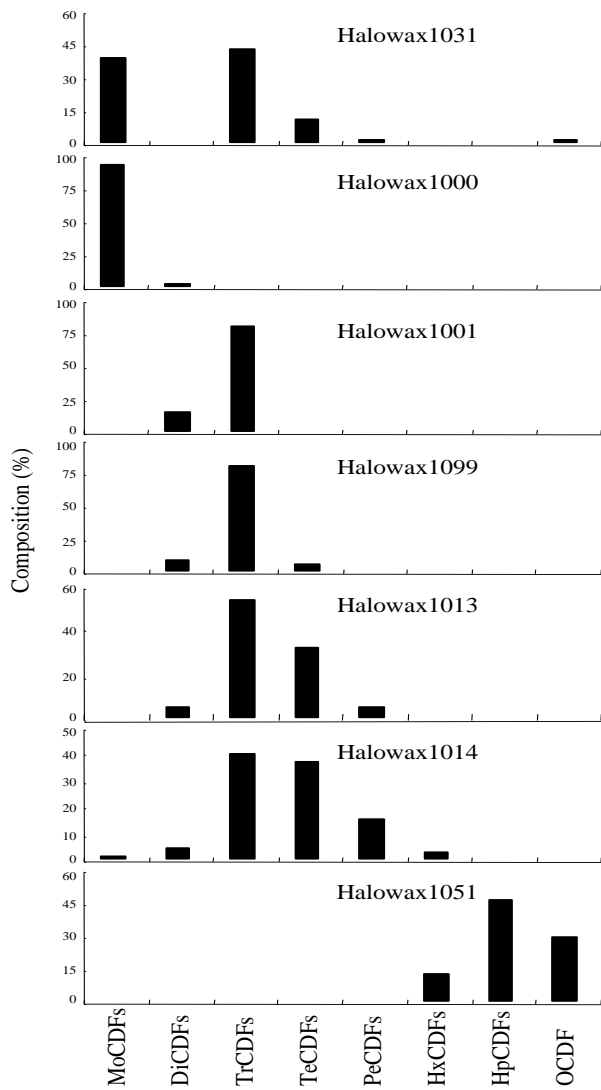
Toxické nečistoty v technických směsích

PCDDs homologický skupinový profil (%) směsí Halowax - HRGC/HRMS data (Noma et al., 2004)



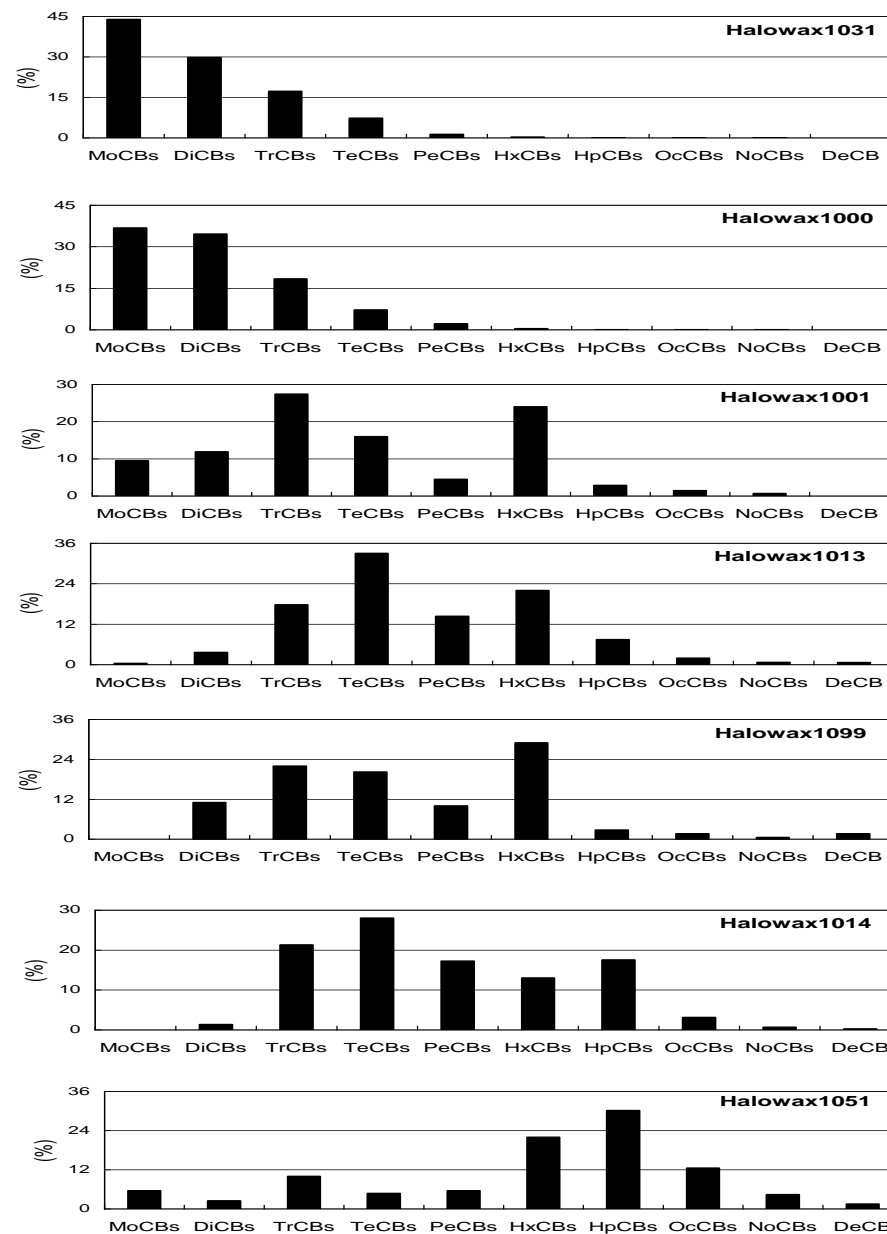
Toxické nečistoty v technických směsích

PCDFs homologický skupinový profil (%) směsí Halowax - HRGC/HRMS data (Noma et al., 2004)



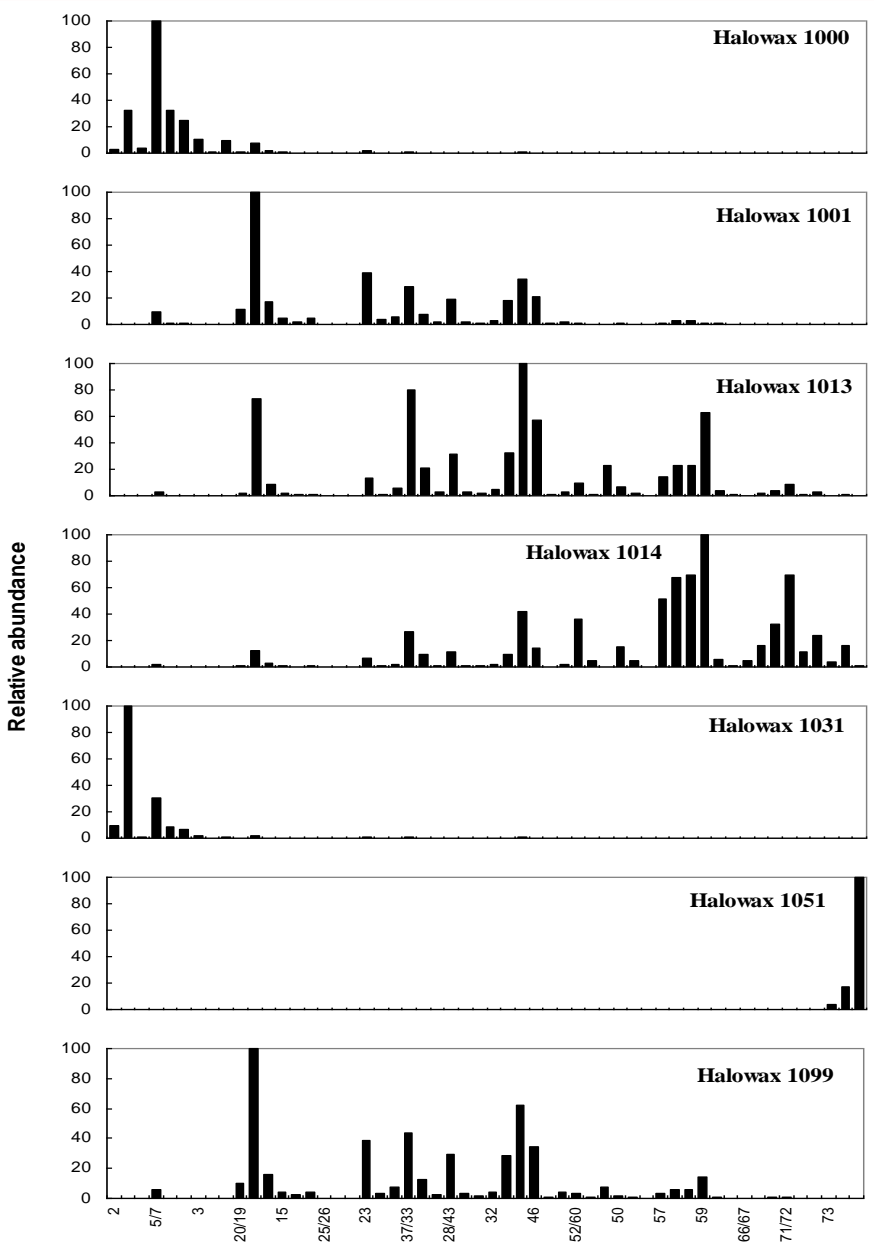
Toxické nečistoty v technických směsích

PCBs homologický skupinový
profil (%) směsí Halowax
- HRGC/HRMS data
(Noma et al., 2004)



Toxické nečistoty v technických směsích

Kongenerové profily PCBs v Halowaxes



Nečistoty v technických směsích PCN ?

Co bylo nalezeno v Halowaxes: 1031, 1000, 1001, 1099, 1013, 1014 a 1051

- ↪ 75 PCDDs: 1.5 - 370 ng.g⁻¹; median 20 ng.g⁻¹
- ↪ 135 PCDFs: 250 - 16 000 ng.g⁻¹; median 2 800 ng.g⁻¹
- ↪ 209 PCBs: 220 - 640 000 ng.g⁻¹; median 2 700 ng.g⁻¹
- ↪ 19 CPhs: 1 050 - 34 200 ng.g⁻¹; median 1 350 ng.g⁻¹
- ↪ 12 CBzs: 1 100 - 9 800 ng.g⁻¹; median 1 400 ng.g⁻¹
- ↪ PCDDs: 0,00068 - 0,95 ng.g⁻¹
- ↪ PCDFs: 1,3 - 210 ng.g⁻¹
- ↪ Planar PCBs: 0,00029 - 0,67 ng.g⁻¹
- ↪ PCNs: 2 800 - 220 000 ng.g⁻¹ (na základě limitovaných TEFs dat z bioassays)

Odhadovaná produkce PCDDs, PCDFs, PCBs, PCPs a PCBzs daná výrobou technických směsí PCN během XX. století

Celkově:

- ↪ PCDDs: 3,0 kg (medián)
- ↪ PCDFs: 420 kg (medián)
- ↪ PCBs: 40,5 kg (medián)
- ↪ CPhs: 42 kg (medián)
- ↪ CBzs: 3,0 kg (medián)
- ↪ **Technický PCNs: > 150 000 000 kg**

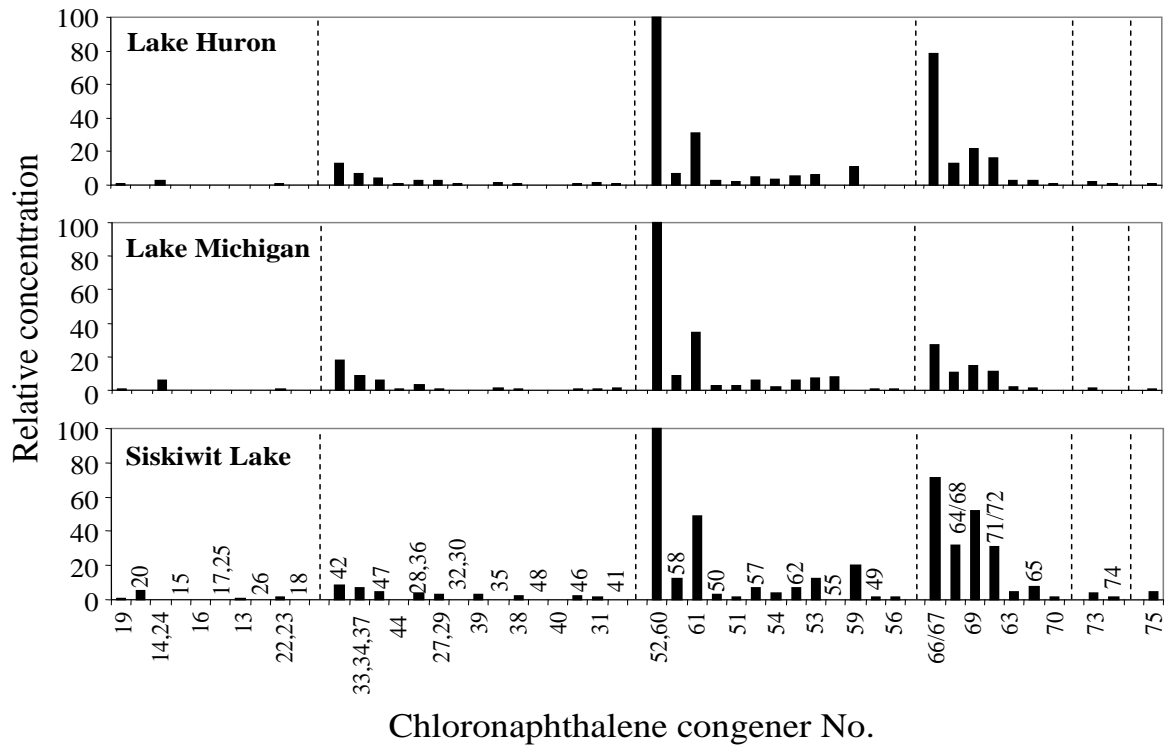
Nalezené koncentrace [pg.m⁻³] PCNs ve spodní troposféře na různých místech planety

Region	Období	Koncentrace	Reference
Arktica a Skandinavia	1994	10-46	Harner et al. 2000
Severní Atlantický Ocean	1994	29-71	
The British Isles	1994	34-340	
Evropa	1994	22-170	
Chicago, USA	1994	24-180	
The British Isles	1998	22-160	Lee et al. 2002
The British Isles	1999	27-140	
The British Isles	2001	85-100 (31-310)	
Toronto, Canada	2001	7-84	Helm & Bidleman, 2003
Toronto, Canada	2001	31-78	

Nalezené koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d.m.] PCNs v půdách na různých místech planety

Oblast a typ půdy	Počet vzorků	Koncentrace	Reference
Evropa, Bavorsko, Bayeruth			
Venkovské oblasti Zemědělské	6	130 (<0.1 - 290)	Kraus & Wickle 2003
Nivní louky	3	440 (70 - 820)	
Pastviny	6	130 (<0.1 - 820)	
Městské oblasti			
Zemědělská	4	100 (<0.1 - 510)	
Nivní louky	10	1 600 (350 - 1 700)	
Zahrady	10	3 600 (290 – 15 000)	
Jiné		460 – 1 900 median	
USA, Georgia			
Vytěžená kontaminovaná půda	1	18 000	Kannan et al. 1998

Relativní koncentrace PCN kongenerů (pstruzi, the Great Lakes) (Kannan et al. 2000)



Koncentrace PCNs [pg.g⁻¹ tuku] lidský podkožní tuk

Země	Rok	n	Průměr	Rozsah
Kanada	1993	16		100 - 2 400
Švédsko	1998	7	2 200	1 000 - 3 900
Japan-Tokyo	1973-74	10	6 500	2 800 - 17 000
Japan-Ehime	2000	6	59 000	3 200 - 10 000
Japan-Osaka	2000	15	32 000	2 000 - 250 000
Japan-Fukuoka	1995	2	Not detected	
Japan-"Yusho"		1	1 400	
Rusko-Saratov	2000	9	8 800	4 100 – 14 000
Kazachstan	2000	9	7 700	2 000 – 18 000
FRG	2000	30	2 100 - 12 000	(900 – 35 000)

CPs (polychlorované n-alkany)

Nové polutanty, sumární vzorec $C_nH_{2n+2-z}Cl_z$

Vyráběny od roku 1930 chlorací n-alkanů za vysokých teplot a přítomnosti UV záření

Užití:

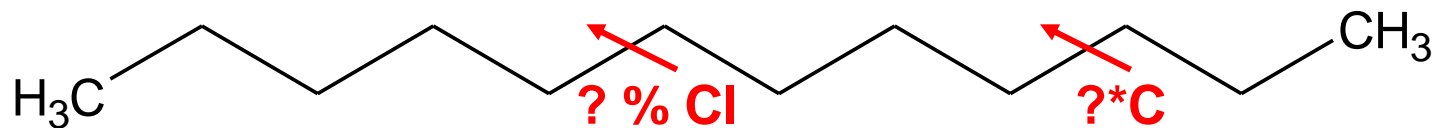
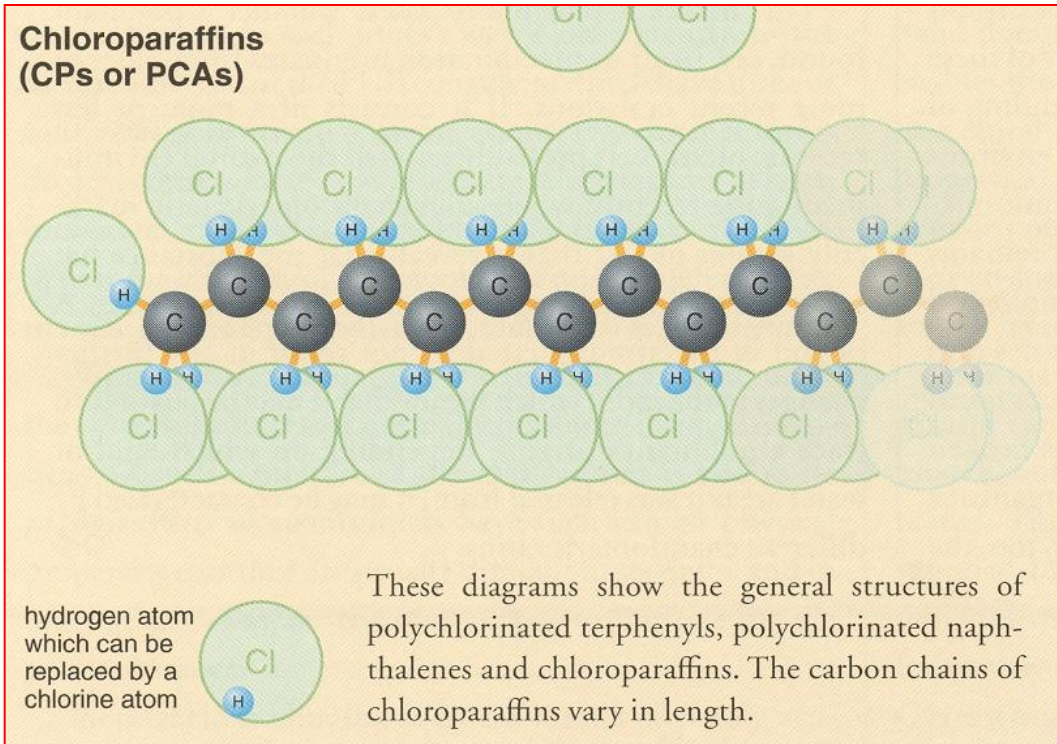
Světová produkce 300 000 tun/rok, roční nárůst produkce o 1%

Náhrada za PCBs (od 80. let), pro srovnatelné fyzikálně-chemické vlastnosti

Strojírenský průmysl (71%), gumárenský průmysl (10%)

- ↪ plastifikátory, lubrikanty, retardanty hoření, jako aditiva
- ↪ při výrobě barviv, tmelu, adhesiv aj.

CPs (polychlorované n-alkany)



CPs (polychlorované n-alkany)

Dělení dle délky řetězců:

SCCPs (Short chain chlorinated paraffins C10-13)

CAS No: 85535-84-8;

IUPAC Name: Alkany, C10-13, chloro

Molekulární vzorec: $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$, kde $x = 10$ až 13 a $y = 1$ až x

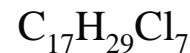
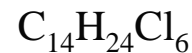
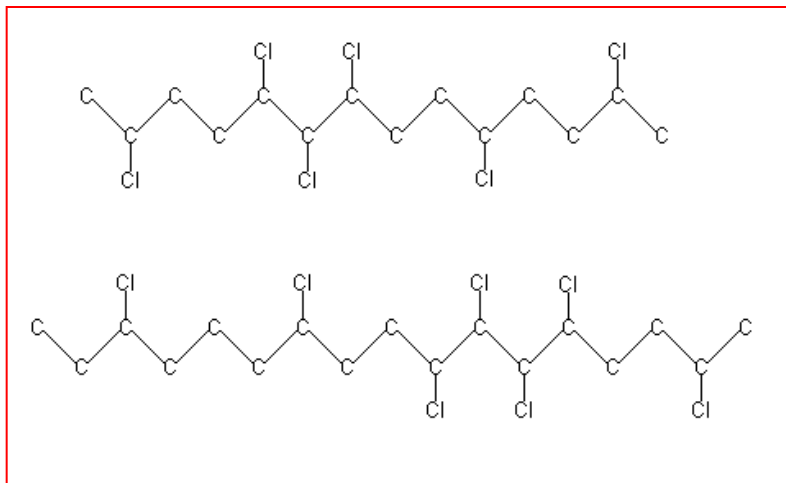
CPs (polychlorované n-alkany)

MCCPs (Medium chain chlorinated paraffins C14-17)

CAS No: 85535-85-9

IUPAC Name: Alkany, C14-17, chloro

Molekulární vzorec: $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$, kde $x = 14-17$ a $y = 1-17$



CPs (polychlorované n-alkany)

LCCP (Long chain chlorinated paraffins C18-30)

Dle % chlorace: 40-50%, 50-60%, 60-70%

=> !!! Tisíce látek v technických směsích !!!

Vzhledem k množství sloučenin v technických směsích existují pouze prvotní informace o kontaminaci ŽP chlorovanými parafíny

Doposud nebyly publikovány chirální separace CPs

Nejčastěji jsou CPs stanovovány v biotických matricích, v sedimentech v koncentracích ~ ppb, ppm, stanoveny byly také v atmosféře ve Velké Británii ~ ppt

CPs (polychlorované n-alkany)

Dosavadní studie – převážně biotické matrice, sedimenty,
ojediněle atmosféra (HRMS)

Evropa – UK, SRN, Švédsko, Švýcarsko, ČR – RECETOX a
VUV Praha

(61. nařízení vlády ČR o ukazatelích a hodnotách přípustného
znečištění vod, imisní koncentrace SCCP 0,5 ug/l)

Svět – USA, Kanada, Japonsko

Proč monitorovat chlorované parafíny ?

Značné objemy CPs emitované do prostředí a jejich persistence

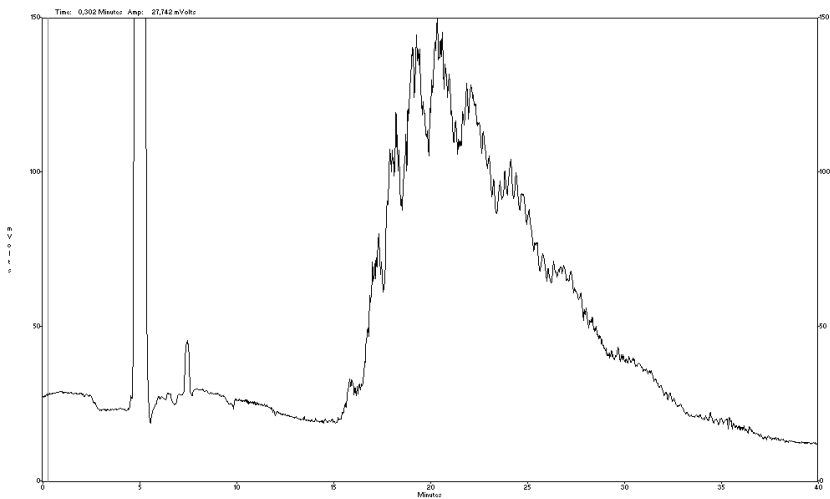
Přetrvávající chemická výroba CPs – Novácké chemické závody,
SR – SCCP, MCCP; CP12, CP15 40-64%Cl

Příprava zařazení CPs na listinu látek sledovaných v rámci
monitoringu Convention on Long-range Transboundary Air
Pollution POPs Protocol, Evropa

Zařazení do seznamu látek Environmental Protect Agency's
(EPA) Toxic Release Inventory (TRI) v USA, i v Kanadě
(Environment Canada's Priority Substances List)

CPs (polychlorované n-alkany)

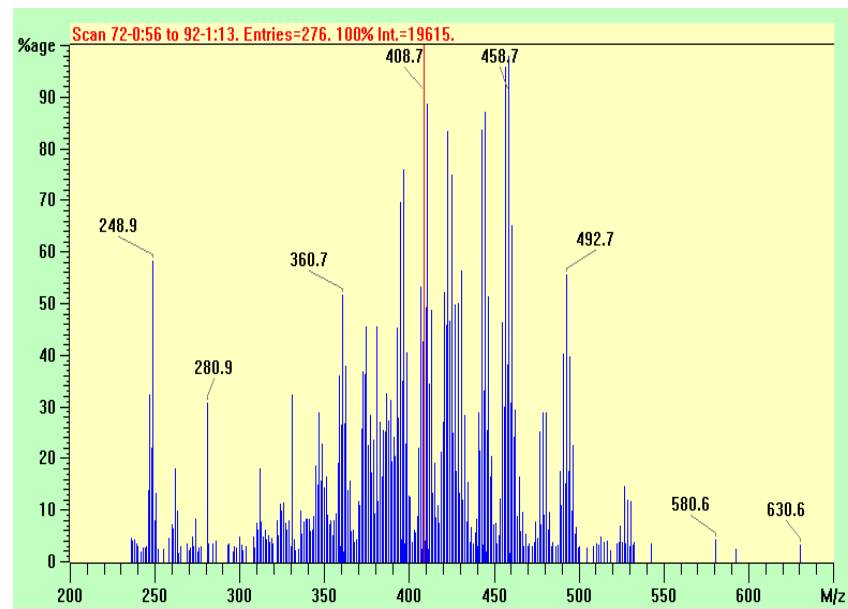
42 vzorků sedimentů - Košetice (14), Zlín (10), Beroun (18) -
2001/2002



«GC-ECD

»SCGC/ECNI-MS

Cereclor 63L

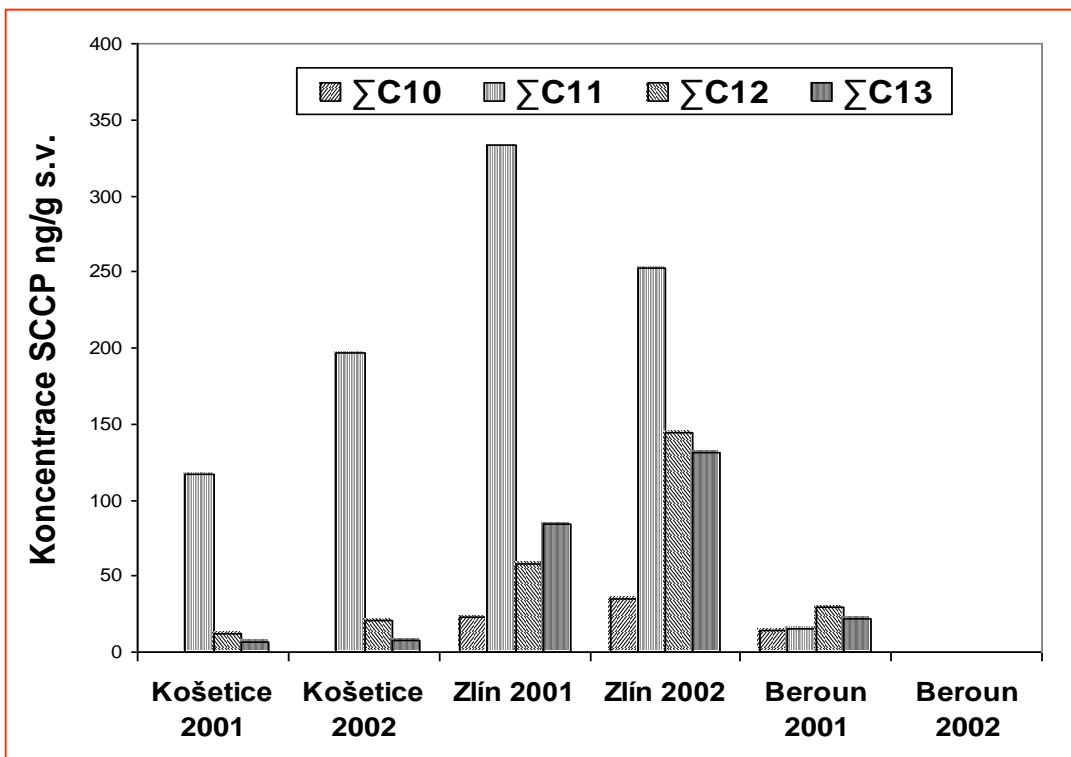


CPs (polychlorované n-alkany)

Košetice: $\sum C_{11}-C_{13}$: 24 – 45,78 ng.g⁻¹ s.v.

Zlín: $\sum C_{10}-C_{13}$: 16,30 – 180,75 ng.g⁻¹ s.v., (6 vz. > 100 ng.g⁻¹ s.v.)

Beroun: $\sum C_{10}-C_{13}$: 4,58 – 34 ng.g⁻¹ s.v. (jen v 5 vzorcích)



Nejvíce CPs

7, 8, 9 Cl atomů

Molekuly:



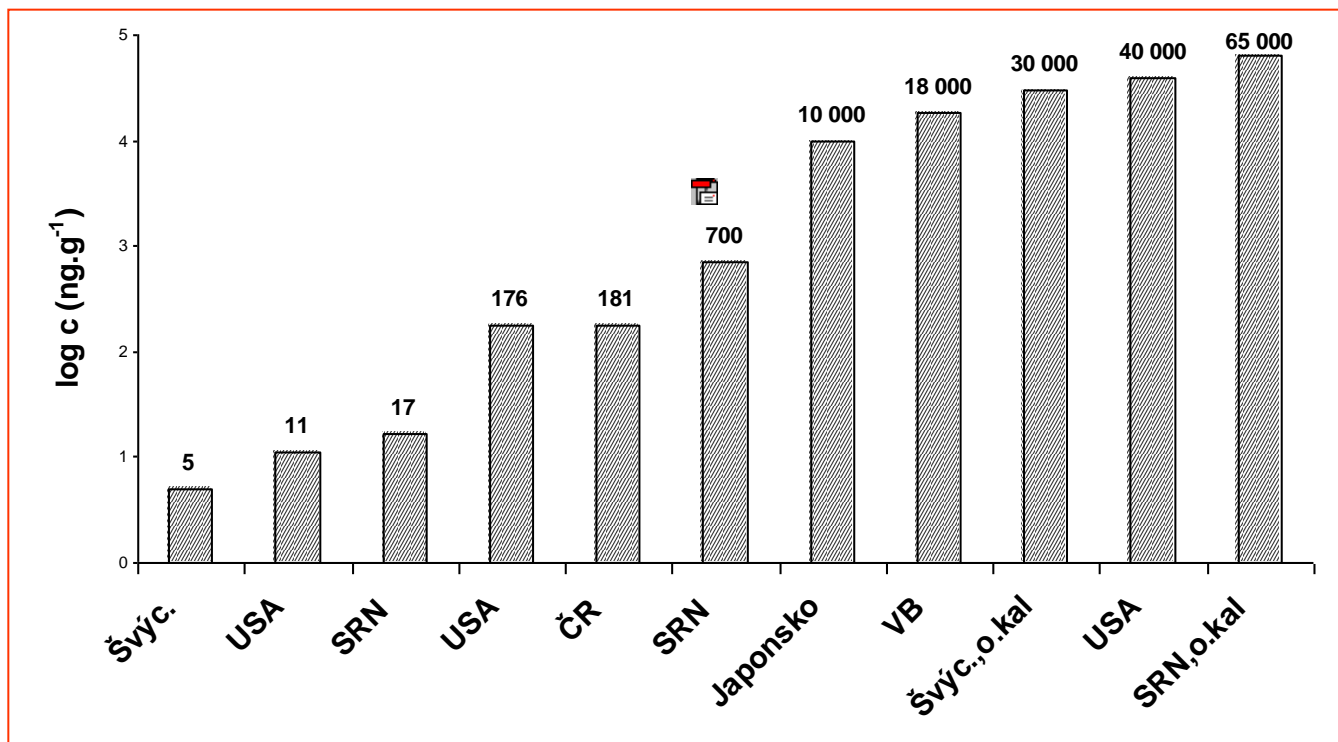
CPs (polychlorované n-alkany)

Koncentrace SCCP v sedimentech

Západní Evropa: 45-62% chlorace

ČR: 60-70% chlorace

Kanada: 60-70% chlorace



CPs (polychlorované n-alkany)

Závěr

Celosvětová roční produkce CPs ~ 300 000 t

Ročně 1% nárůst, od 80. let náhrada PCBs

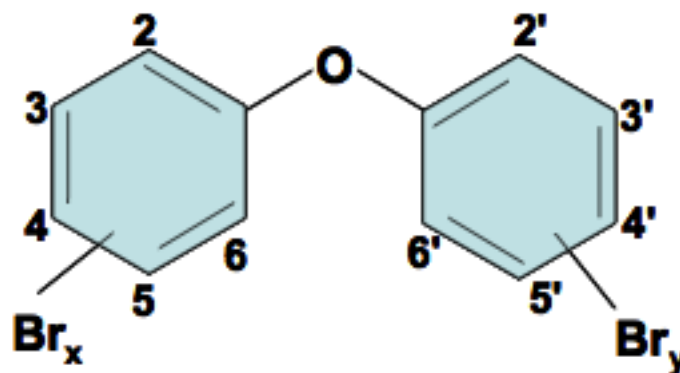
- Koncentrační hladiny SCCP v ČR: 4,58 (Beroun) - 180,75 ng.g⁻¹ s.v. (Zlín)
- Nejvíce zastoupeny C11 se 7, 8, 9 atomy chlóru
- % chlorace SCCP v sedimentech z ČR 60-70%

Nedostatek informací o CPs s vysokým bioakumulačním potenciálem v ŽP vyžaduje více analýz a testů

Flame retardants – zhašeče hoření

- ↪ Nechořlavé materiály, pro snížení nebezpečí požárů, interference se spalovacím procesem
- ↪ Široké použití v řadě produktů: umělé hmoty, textil, pěny...
- ↪ Bromované retardéry hoření - BFRs: nejlacinější alternativa - 40 % celkové produkce retardérů

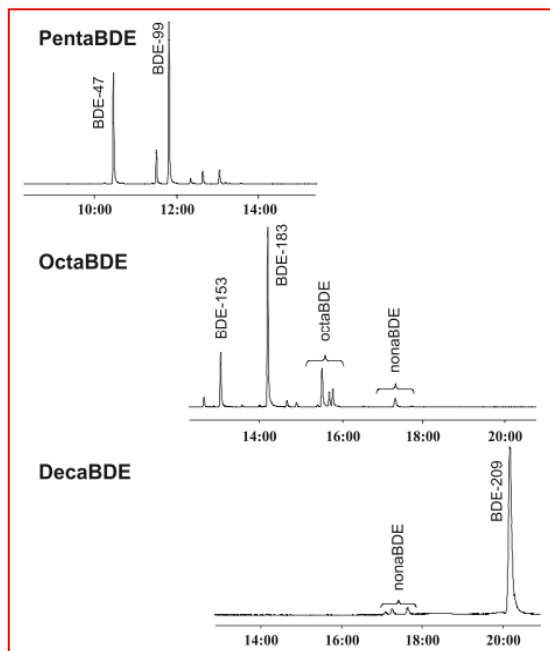
Polybromované difenyletery (PBDEs)



PBDE were produced by the bromination of diphenyl oxide, the degree to which it was brominated resulted in products containing mixtures of brominated diphenyl ethers with the three principle commercial mixtures being PentaBDE, OctaBDE and DecaBDE.

Polybromované difenyletery (PBDEs)

The formula is thus $C_{10}H_{10}Br_{x+y}O$, where $x + y$ ranges from 1 to 10. When the different possibilities of geometric isomers are taken into account there are 209 possible individual congeners, as with polychlorinated biphenyls (PCBs) and they are numbered according to the position of the bromine atoms on the ring using the same IUPAC system as that used for numbering PCBs and similarly the nomenclature proposed by Ballschmiter for PCBs is also used for PBDE (Ballschmiter & Zell 1980). The total number of possible isomers for mono-, di-, tri- up to decabromodiphenyl ethers are: 3, 12, 24, 42, 46, 42, 24, 12, 3, and 1, respectively (WHO & IPCS 1994).



Chromatograms of three PBDE commercial products (from (Alaee et al. 2003))

Product	Composition								
	PBDE ^a	TrBDE	TeBDE	PeBDE	HxBDE	HpBDE	OBDE	NBDE	DeBDE
DeBDE								0.3-3%	97-98%
OBDE					10-12%	43-44%	31-35%	9-11%	0-1%
PeBDE		0-1%	24-38%	50-62%	4-8%				
TeBDE ^b	7.6%	--	41-41.7%	44.4-45%	6-7%				

Composition of commercial brominated diphenyl ethers (WHO & IPCS 1994)

Polybromované difenylethery (PBDEs)

The POP-BDE and the most commonly reported congeners (USEPA 2010) are:

PBDE	Congeners
TetraBDE	47, 49, 66, 71, 75, 77
PentaBDE	85, 99, 100, 105, 116, 118, 119, 126, 138, 140
HexaBDE	153, 154, 155, 166
HeptaBDE	181, 183, 190

It is likely that each of the congeners listed in this table has been a component of one of the Penta or OctaBDE commercial mixtures at some stage, albeit possibly at very low levels, and that all are thus Stockholm POPs.

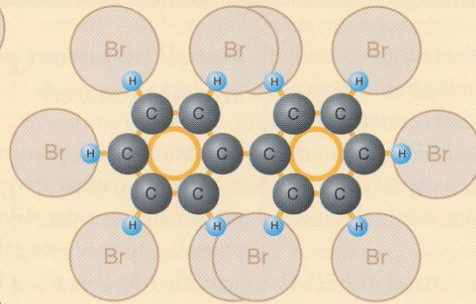
Flame retardants – zhášecé hoření

Brominated flame retardants

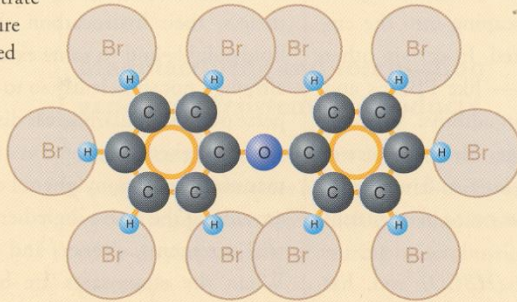
hydrogen atom
which can be
replaced by a
bromine atom



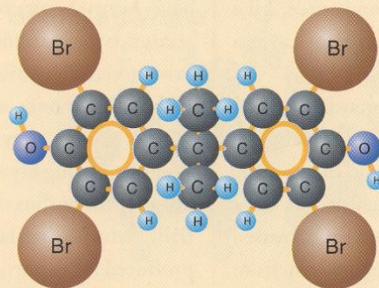
By the bromination
of biphenyl and of di-
phenyl ether, it is in
theory possible to pro-
duce 209 different con-
geners of PBBs and the
same number of PBDEs,
respectively. The top
two diagrams illustrate
the general structure of
these brominated
molecules.



Polybrominated biphenyls (PBBs)



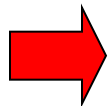
Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)



Tetrabromobisphenol-A (TBBP-A)

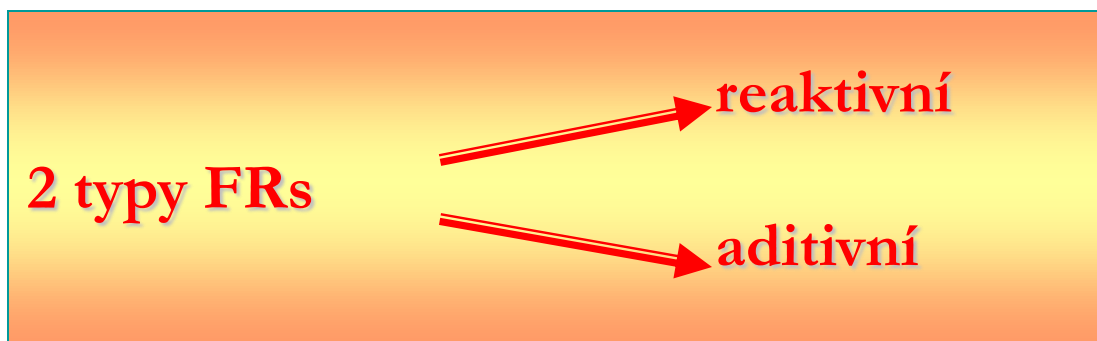
Tetrabromobisphenol-A
is now the most widely
used of the brominated
flame retardants.

Mechanismus zhášení hoření



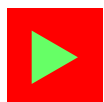
Teplo (nárůst teploty) → rozklad FRs (dříve než rozklad matrice polymeru) → vstup produktů zabraňujících / likvidujících požár

Ideální situace: retardant se rozkládá při teplotě přibližně o 50 °C nižší než polymer – **bromované reterdéry hoření (BFRs)** v kombinaci s mnoha polymery splňují tento požadavek

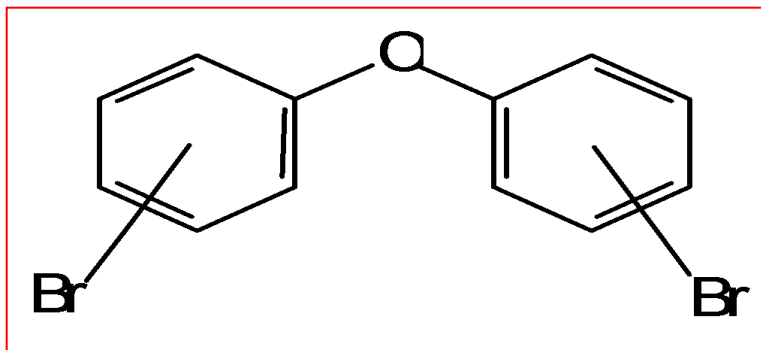


Aditivní zhášeče hoření

PBDEs

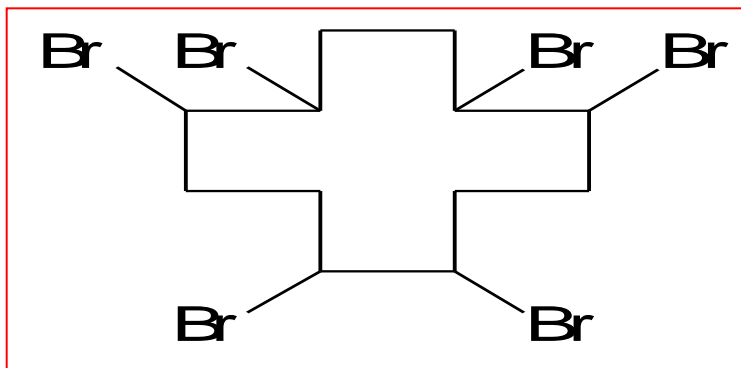
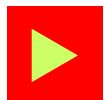


(DeBDE - 75 %)



Komerční technické směsi obsahující PBDEs: BROMKAL 70,
DE - 71, FR 1205....)

HBCD



Jak působí polybromované zhašeče hoření ?

- They are thermally labile
- Break down with heat – give off HBr (g)
- HBr ‘quenches’ flame
- Increases ‘flash-over’ time - More time to escape
- BFRs save lives, but are toxic and persistent!

Non-flame retarded:



Treated with PBDEs:



Fyzikálně-chemické vlastnosti PBDEs

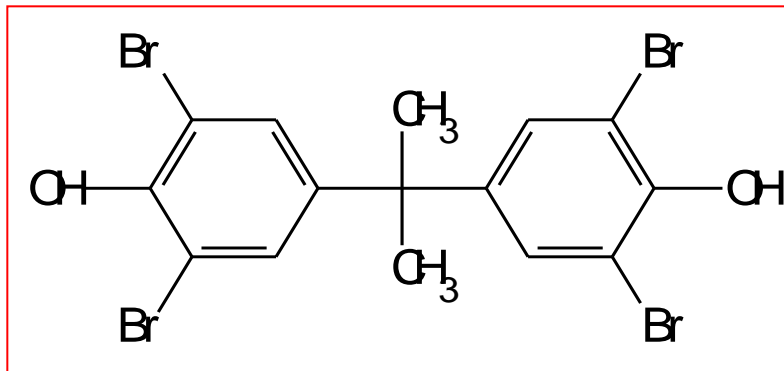
BDE skupina	Molekulová hmotnost [(g.mol ⁻¹)]	Log K _{ow}	Stav	Rozpustnost ve vodě [mg.l ⁻¹ , 25°C]	Bod varu [°C]
TetraBDEs	485,8	5,87 – 6,16	l	0,07	Není dostupný
PentaBDEs	564,9	6,64 – 6,97	s	9.10 ⁻⁷	> 300
HexaBDEs	643,6	6,86 – 7,92	l	4.10 ⁻³	Není dostupný
DecaBDE	959,2	9,97	s	0,02 – 0,03	310

Hlavní použití aditivních BFRs

- ↪ **DekaBDE** – nejrozšířenější aditivní typ používaný ve vysoce resistantních polystyrenech, termoplastech, polyolefinech, PVC, elastomerech a textiliích
- ↪ **Další PBDEs** – izolace kabelů a rozvodů, elektronické spoje, stavební materiály (stěny, střechy), balící materiál
- ↪ **HBCD** - polystyrénové pěny a textilie

Reaktivní zhášecí hoření

TBBPA



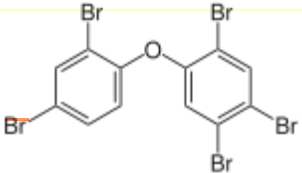
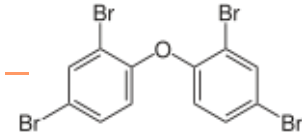
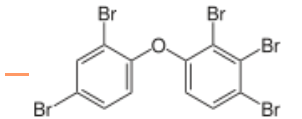
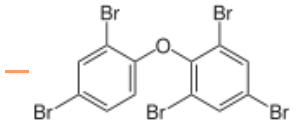
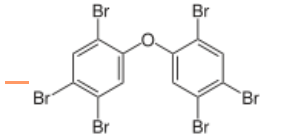
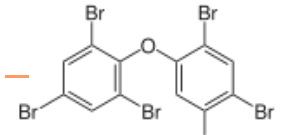
Hlavní použití tetrabromobisfenolu (TBBPA):

- ↪ Epoxy pryskyřice – pro tištěné spoje v počítačích
- ↪ Fenolové pryskyřice

Výroba BFRs v t.r⁻¹ (2001)

Kontinent	PeBDE	OcBDE	DeBDE	TBBPA	HBCD
Evropa	8 290	1 375	24 300	21 600	3 100
Asie	210	450	7 500	13 800	8 900
Amerika	0	2 000	23 000	85 900	3 900
Celkem	8 500	3 825	54 800	121 300	15 900

Commercial mixture of pentabromodiphenyl ether

Structure	Congener	Name	Fraction
	BDE-99	2,2',4,4',5-penta-bromodiphenyl ether	45–49 %
	BDE-47	2,2',4,4'-tetra-bromodiphenyl ether	38–42 %
	BDE-85	2,2',3,4,4'-penta-bromodiphenyl ether	2.2–3.0 %
	BDE-100	2,2',4,4',6-penta-bromodiphenyl ether	7.8–13 %
	BDE-153	2,2',4,4',5,5'-hexa-bromodiphenyl ether	5.3–5.4 %
	BDE-154	2,2',4,4',5,6'-hexa-bromodiphenyl ether	2.7–4.5 %

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether

- Past use: Most commonly used as a **flame retardant** in flexible polyurethane foam (PUF); also used in **printed circuit boards**. The annual demand worldwide was estimated as 7,500t in 2001, (US: 7,100t, Europe 150t, and Asia 150t)
- Currently: There should be no current production of commercial pentaBDE in Europe, Japan, Canada, Australia and the US; however, it is possible that production continues elsewhere in the world.
- Alternatives: Some known alternatives e.g. triphenyl phosphate, tribromoneopentyl alcohol, tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate
- **Guidance on feasible flame-retardant alternatives to commercial pentabromodiphenyl ether (POPRC 2008)**
 - **Environmental Profiles of Chemical Flame-Retardant Alternatives for Low-Density Polyurethane Foam (USEPA 2005)**

Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether

DEFINITION

“Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether” means:

- 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47, CAS No: 40088-47-9) and
- 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (BDE-99, CAS No: 32534-81-9) and
- other tetra- and pentabromodiphenyl ethers present in commercial pentabromodiphenyl ether.

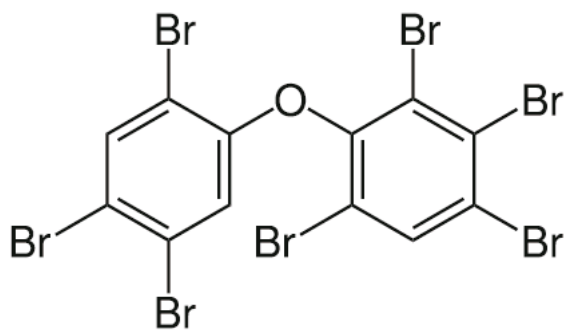
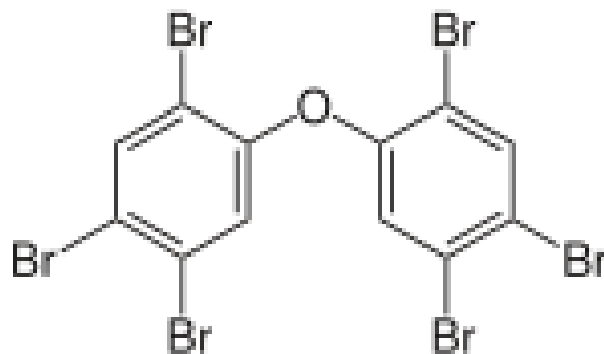
→ Listed in **Annex A (Elimination)**

→ Exemption for production: **none**

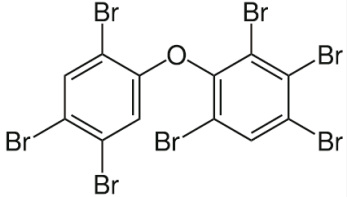
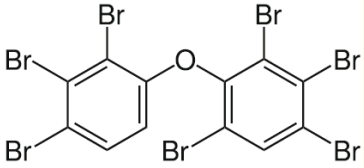
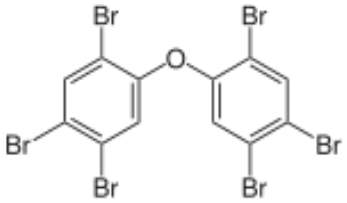
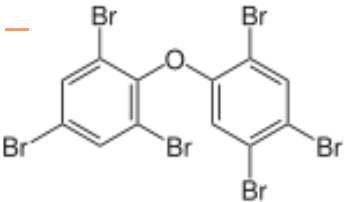
→ Exemption for use: **may allow recycling of articles that (may) contain the chemicals, and the use and final disposal of articles manufactured from recycled materials that (may) contain the chemicals**

Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether

Originally proposed as: “Commercial mixture of octabromodiphenyl ether



Commercial mixture of octabromodiphenyl ether

Structure	Congener	Name	Fraction
	BDE-175/183	2,2',3,4,4',5',6-hepta-bromodiphenyl ether	13–42 %
		2,2',3,3',4,5',6 heptabromodiphenyl ether	
	BDE-153	2,2',4,4',5,5'-hexa-bromodiphenyl ether	0.15–8.7 %
	BDE-154	2,2',4,4',5,6'-hexa-bromodiphenyl ether	

Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether

- Past use: Most commonly used as a **flame retardant** in flexible polyurethane foam (PUF); also used in **printed circuit boards**. The annual demand worldwide was estimated as 7,500t in 2001, (US: 7,100t, Europe 150t, and Asia 150t)
- Currently: There should be no current production of commercial pentaBDE in Europe, Japan, Canada, Australia and the US; however, it is possible that production continues elsewhere in the world.
- Alternatives: Some known alternatives e.g. triphenyl phosphate, tribromoneopentyl alcohol, tris(1,3-dicholoro-2-propyl)phosphate
- **Guidance on feasible flame-retardant alternatives to commercial pentabromodiphenyl ether (POPRC 2008)**
 - **Environmental Profiles of Chemical Flame-Retardant Alternatives for Low-Density Polyurethane Foam (USEPA 2005)**

Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether

DEFINITION

“Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether” means:

- 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether (BDE-153, CAS No: 68631-49-2),
- 2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenyl ether (BDE-154, CAS No: 207122-15-4),
- 2,2',3,3',4,5',6 heptabromodiphenyl ether (BDE-175, CAS No: 446255-22-7),
- 2,2',3,4,4',5',6-heptabromodiphenyl ether (BDE-183, CAS No: 207122-16-5) and
- other hexa- and heptabromodiphenyl ethers present in commercial octabromodiphenyl ether.

→ Listed in **Annex A (Elimination)**

→ Exemption for production: **none**

→ Exemption for use: **may allow recycling of articles that (may) contain the chemicals, and the use and final disposal of articles manufactured from recycled materials that (may) contain the chemicals**

Výskyt v prostředí

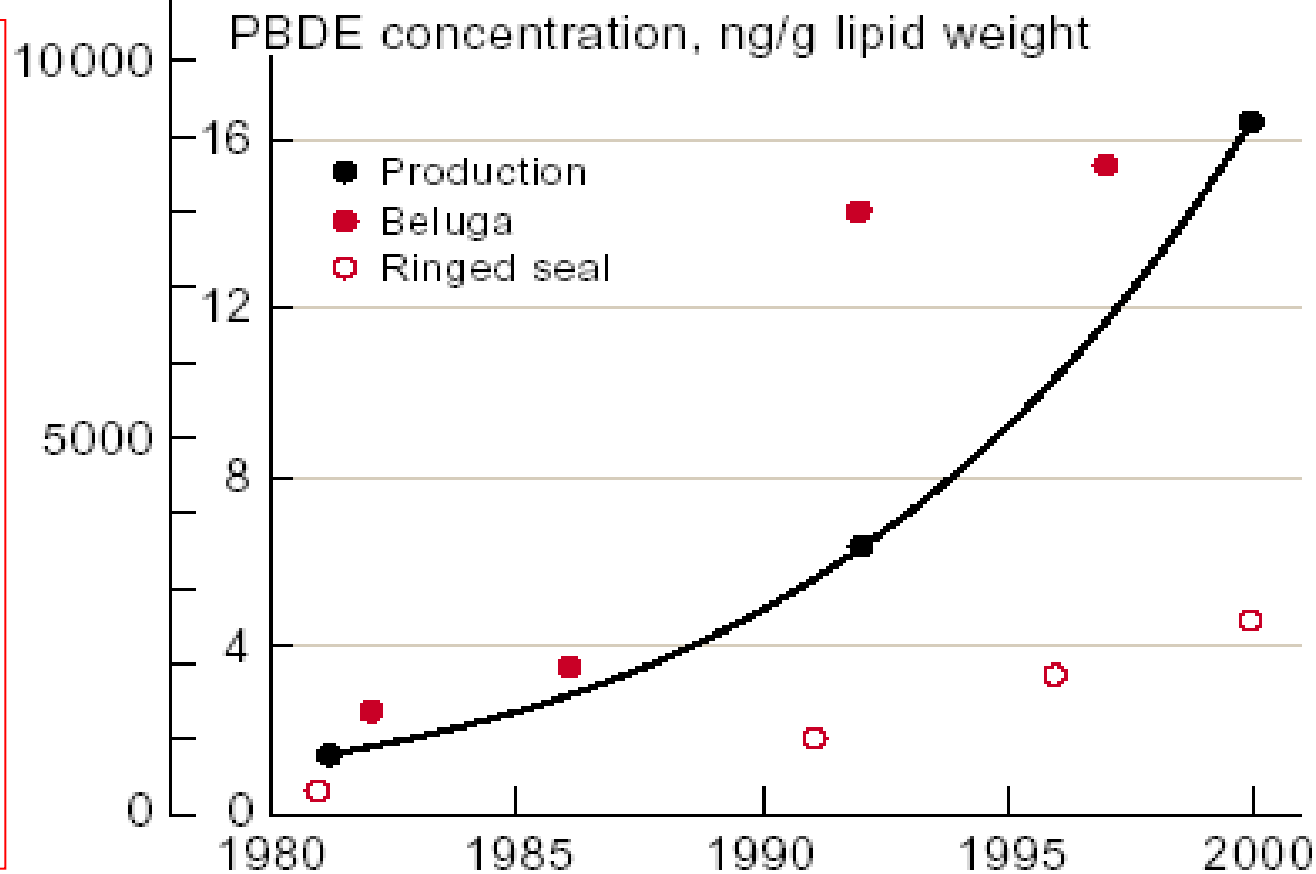
- ↪ 1979 (USA) – detekován v půdách, povrchové vodě a kalech
 - ↪ 80's – nálezy v dalších zemích
 - ↪ Výskyt v biotě včetně lidských tkáních
 - ↪ **Sedimenty** – dominantní BDE 209 (94 - 96 %)
 - ↪ **Biotické vzorky** – nejvyšší koncentrace BDE 47 (hlavní složka technických směsí); BDE 99, 100, 153 a 154 obvykle také detekovány ve vysokých koncentracích
- BDE 209** nedetekován ⇒ degradace
⇒ bionedostupný

Typická množství BFRs v prostředí

Typ vzorků	Oblast	Σ PBDEs	Rok
Ovzduší	USA (Chicago)	6,9 – 77 pg.m ⁻³	2000
	Švédsko	1 - 8 pg.m ⁻³	1997
Sedimenty	Holandsko (několik řek)	5 – 500 ng.g ⁻¹ suchého sedimentu	1998
	Baltické moře	n.d. – 6 ng.g ⁻¹ suchého sedimentu	2000
Štika	Švédsko	85 – 170 ng.g ⁻¹ tuku	1997
Bream	Holandsko	0.2 – 130 ng.g ⁻¹ ryby	2001
Kapr	USA	13 - 22 ng.g ⁻¹ ryby	2000
Lidský podkožní tuk	Švédsko	3.8 - 16 ng.g ⁻¹ tuku	1997
Tkáň lidských jater	Švédsko	6 - 14 ng.g ⁻¹ tuku	1999
Mateřské mléko	Německo	0.6 - 11 ng.g ⁻¹ tuku	1988
	Finsko	0.88 - 5.9 ng.g ⁻¹ tuku	2000

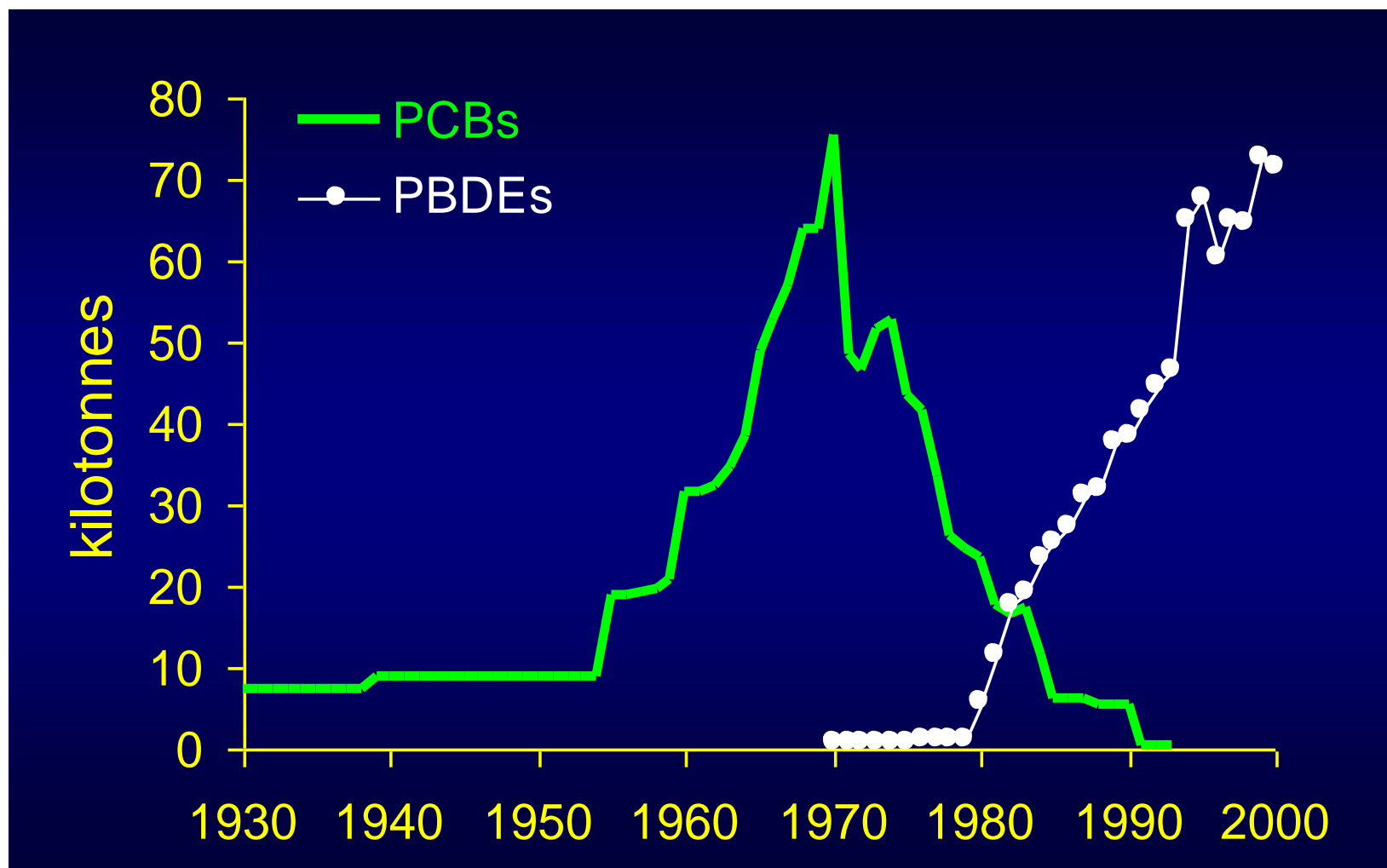
Světová výroba PeBDE a hladiny výskytu PBDE v arktických organismech

Worldwide penta-BDE production, tonnes/year



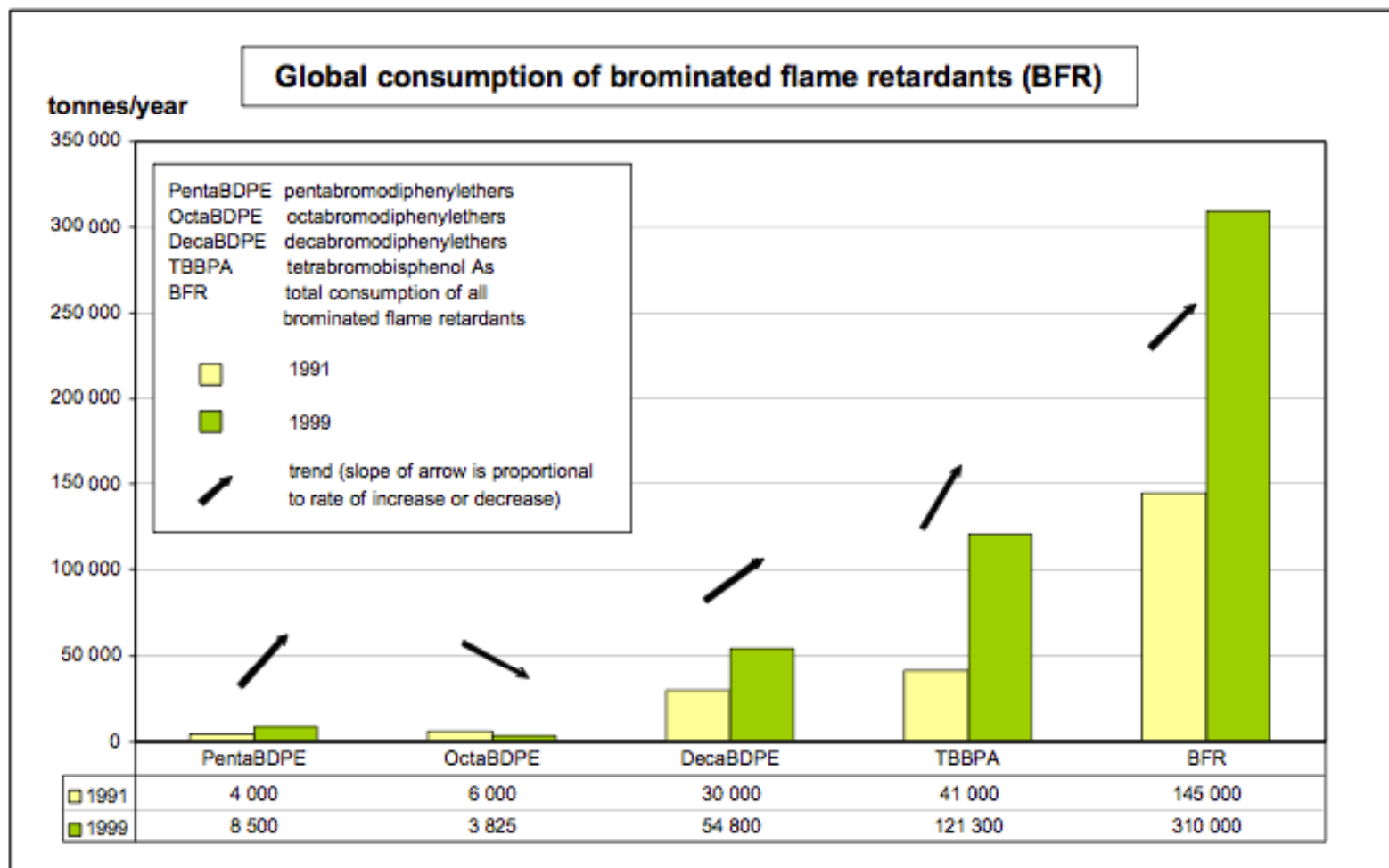
POLFOTO / PREBEN KIRKHOOLT

Změny v časových trendech

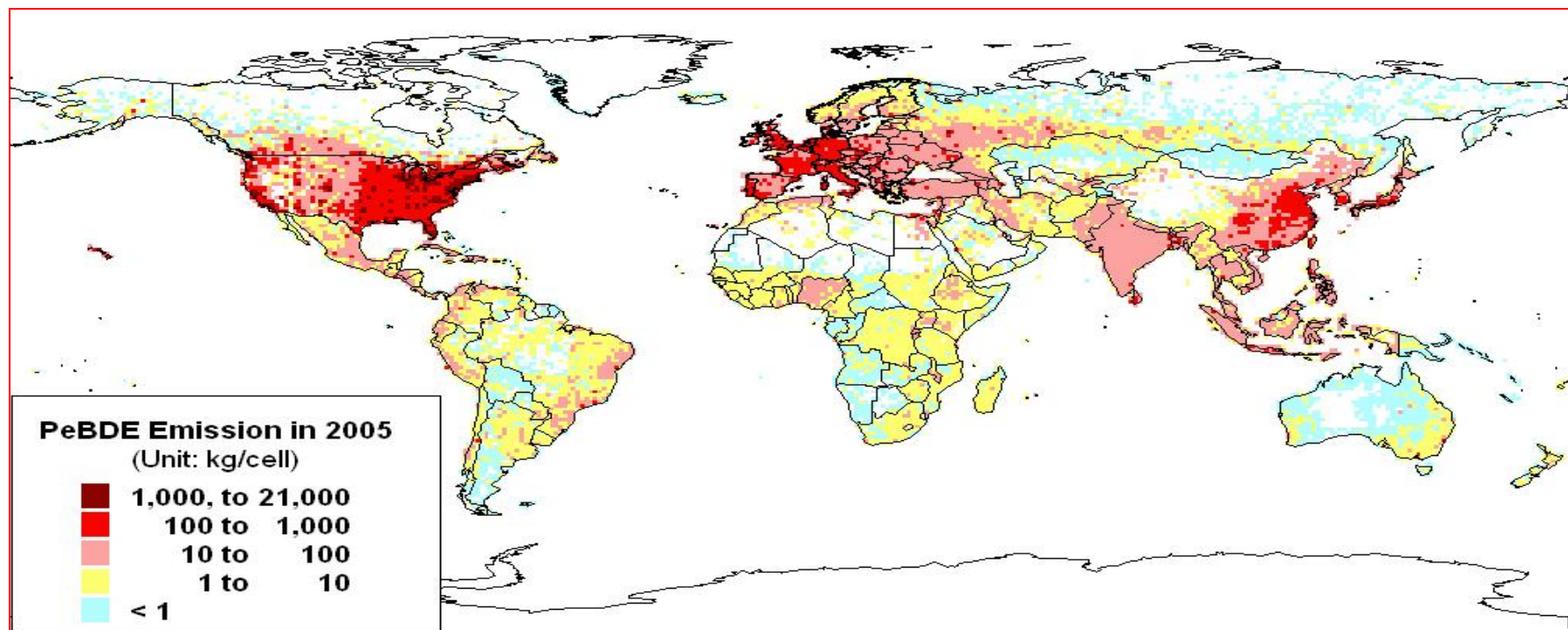


PBDEs: Anna Palm (*Pers. Comm.*) PCBs: Breivik et al (2002)

Globální spotřeba BFRs



Globální spotřeba PeBDE



Global gridded PentabDE emission in 2005 on a 1° latitude by 1° longitude resolution (trial output) (Li et al. 2010b)

Transformační produkty BFRs v prostředí

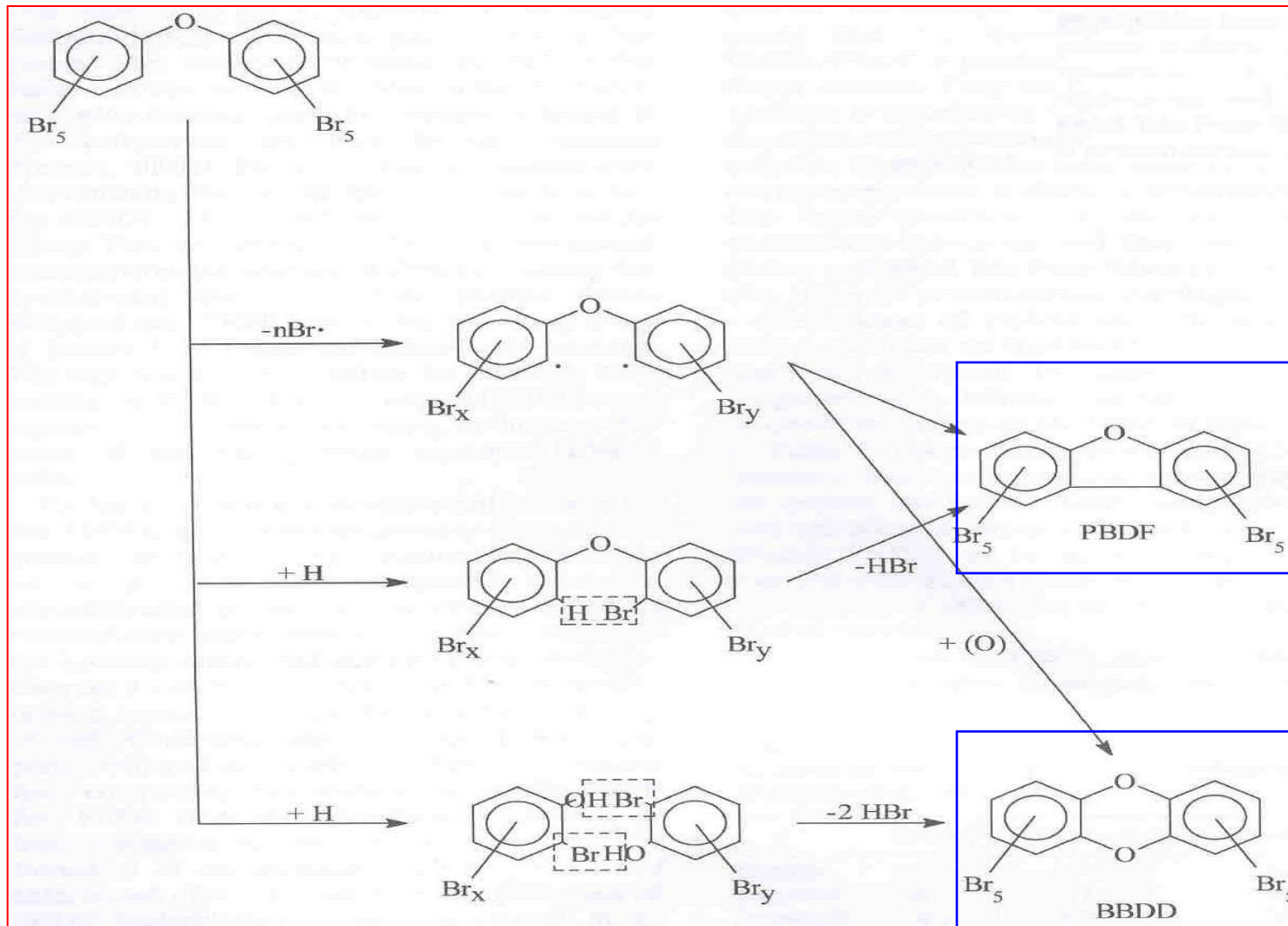
- ↪ hydroxy bromované difenyl ethery přírodně přítomné v prostředí - produkované houbami *Dysidea herbecea* or *Phylospongia falascens*
- ↪ methoxy bromované difenyl ethery nalezené ve volně žijících organismech - produkované *Phylospongia foliascens*

Antropogenní
zdroje

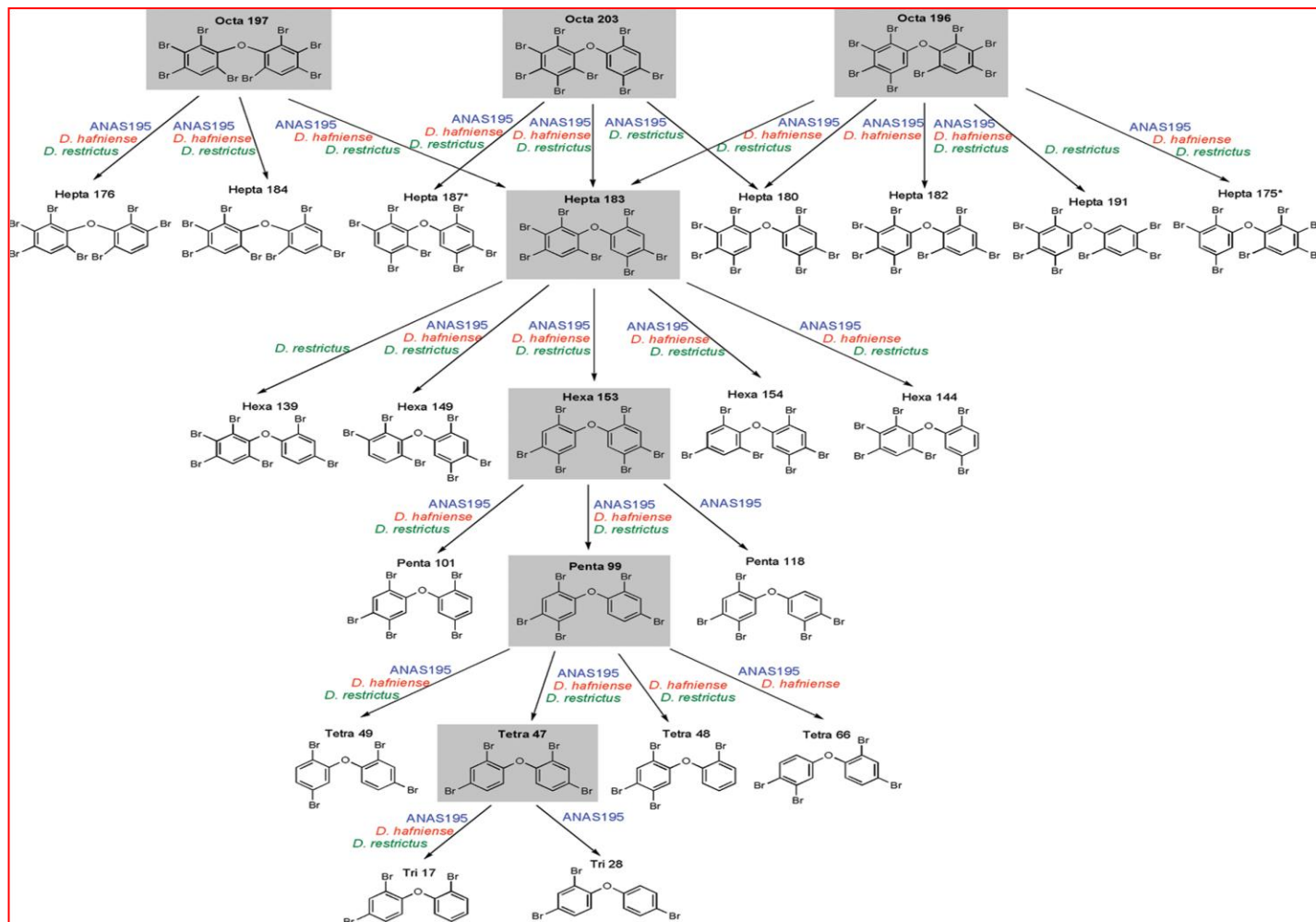
Vymývání ze skládek

Během spalování (Br dioxiny ?)

Možné mechanizmy vzniku PBDDs/PBDFs z dekaBDE



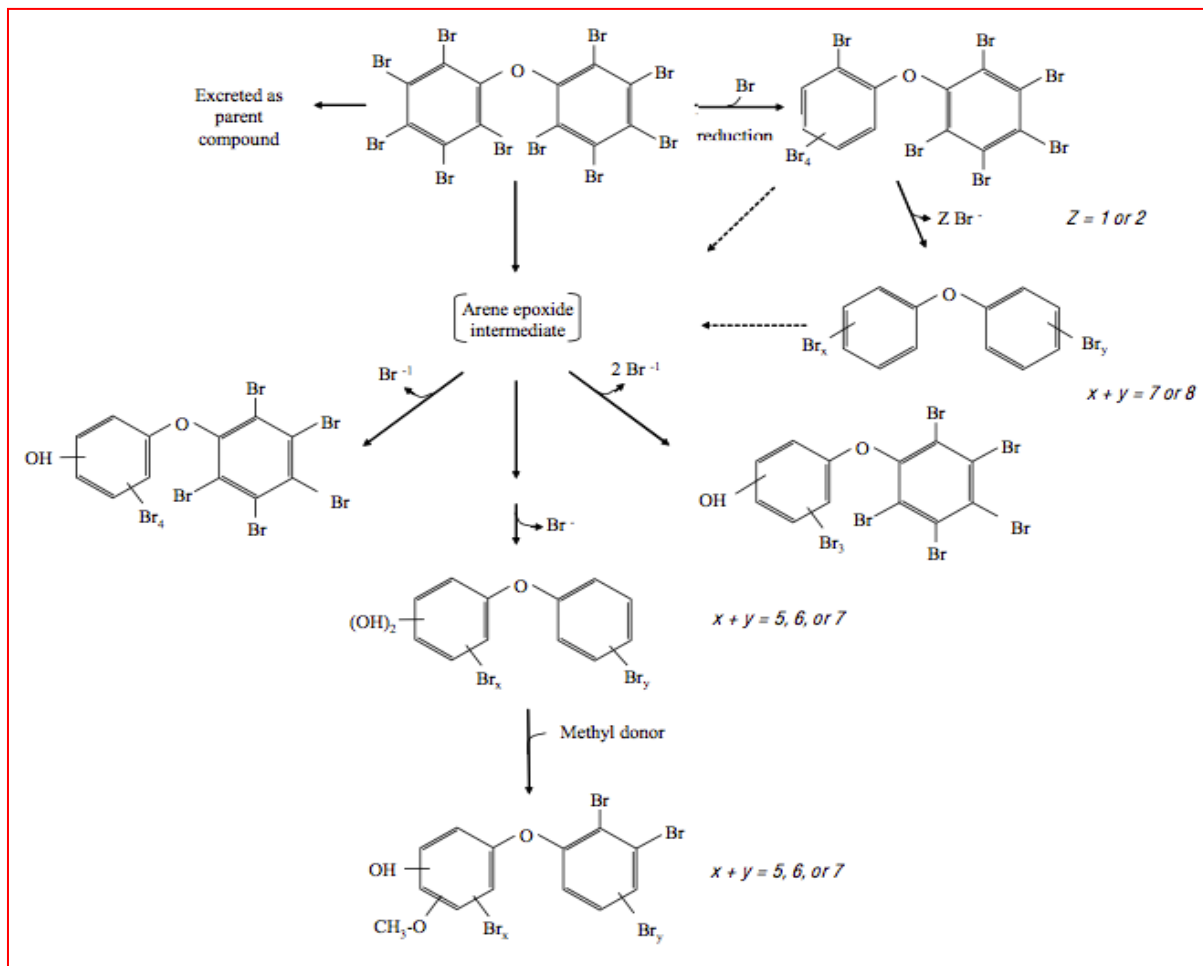
Možné mechanizmy debrominácie PBDEs



Suggested PBDE debromination pathway (Robroek, Korytar et al. 2008)

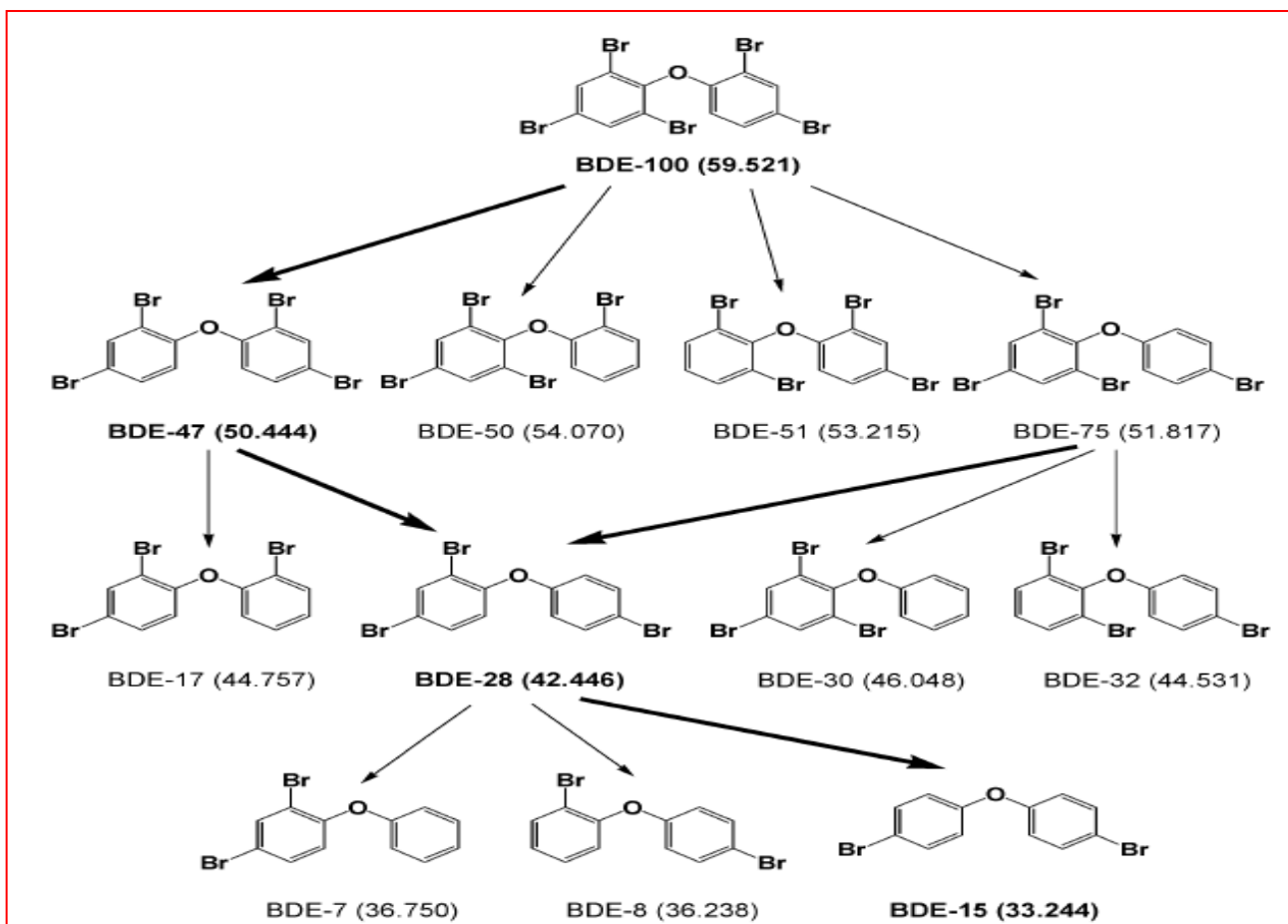
Asterisk (*) indicates congener that is presumptively identified due to lack of available standards.

Možné mechanizmy debrominace PBDEs



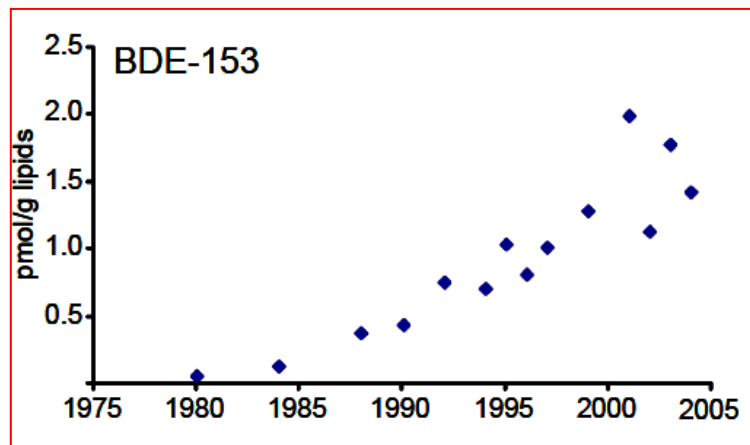
Alternative PBDE debromination pathway derived by USEPA (USEPA 2008b) (Huwe & Smith 2007, Sandholm et al. 2003 and Mörck et al. 2003)

Možné mechanizmy debrominace PBDEs

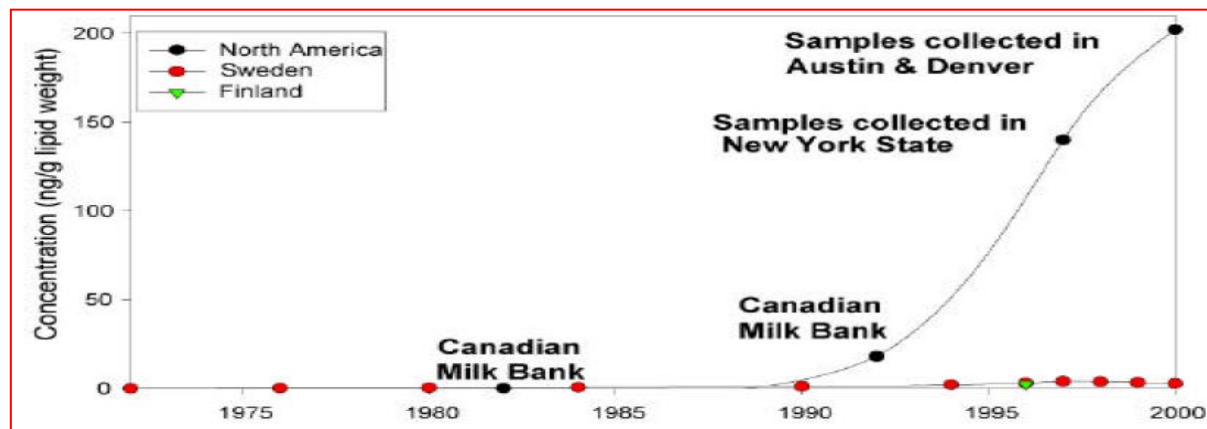


Proposed debromination pathways of BDE 100, 75, 47, and 28
(Keum & Li 2005)

Výskyt PBDEs v prostředí

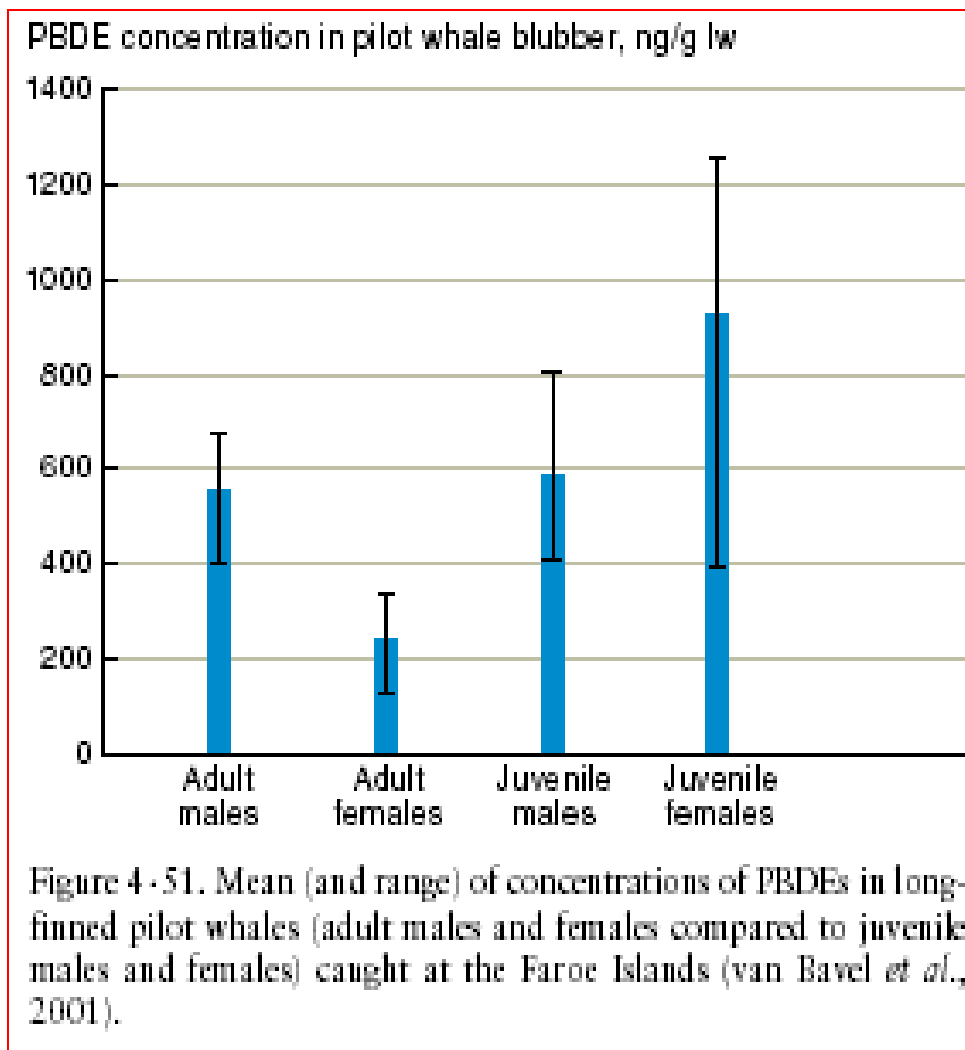


BDE-153 concentrations in pmol/g lipids in pooled milk samples from Sweden 1980 to 2004 (Fångström et al. 2005b)



Comparison between the concentrations of BDE reported in human milk from North America and Europe (ENVIRON 2003a)

PBDEs ve velrybách, Faroe Islands



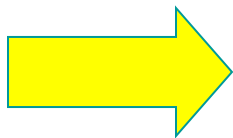
Toxikologie



Nedostek systematických informací

Jsou prováděny pokusy na hlodavcích:

- ↪ **Ztráta paměti (neurotoxicita)**
- ↪ **Hepatotoxicita (TBBPA)**
- ↪ **Snížení tělesné váhy**



Předpokládá se narušování endokrinní rovnováhy

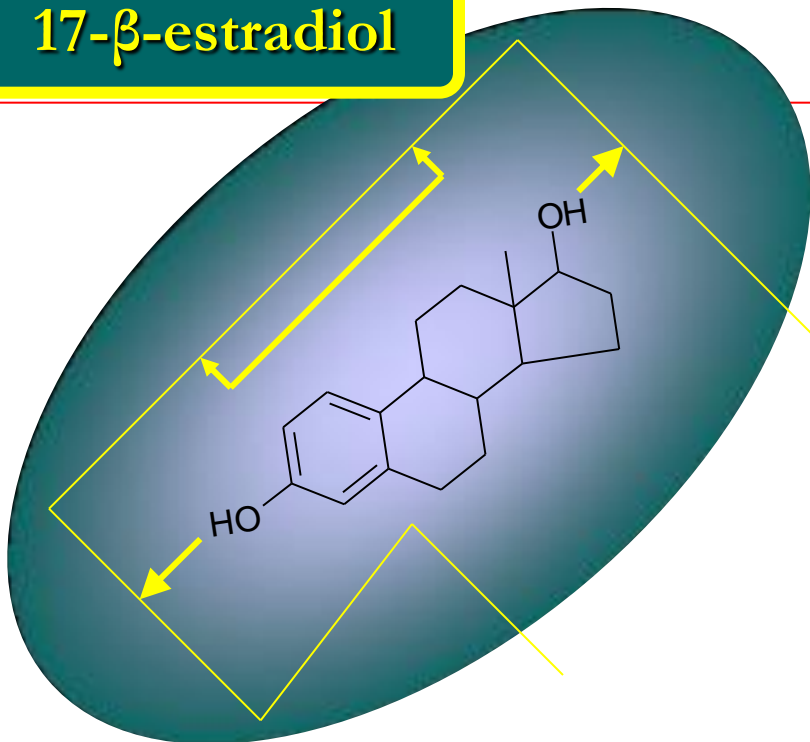
Endocrine Disrupting Chemicals

The logo for the International Programme on Chemical Safety (IPCS), consisting of the letters 'IPCS' in a bold, blue, sans-serif font.

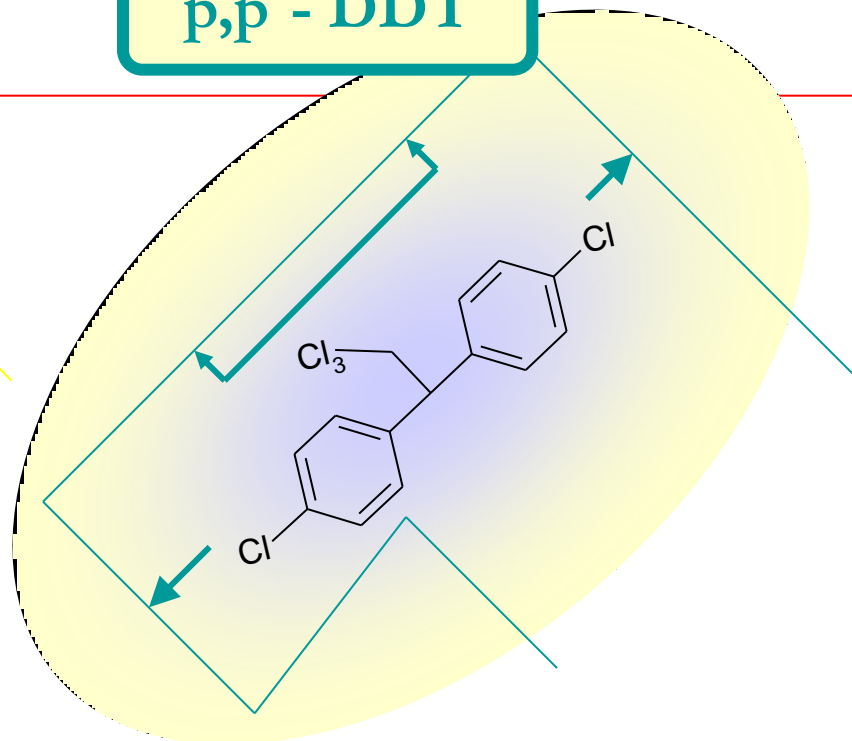
(International Programme on
Chemical Safety):

Exogenous substances that alter function(s) of the endocrine system and consequently cause adverse health effects in an intact organism, or its progeny, or (sub)population

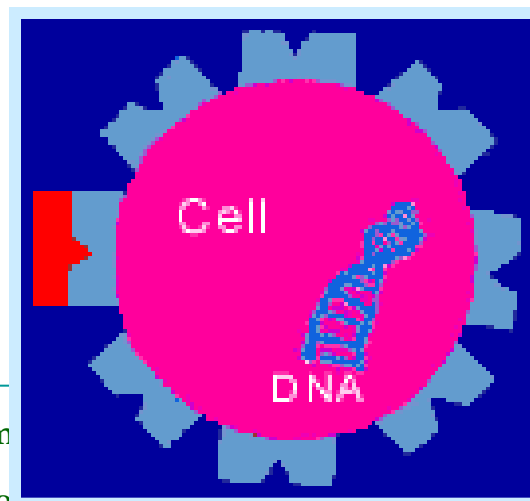
17- β -estradiol



p,p'-DDT



Binding on
receptor



Research Centre for Toxic Com

<http://receto>

Klasifikace endokrinních disruptorů

Dvě třídy:

- ↪ Přírodní hormony
- ↪ Člověkem vyrobené látky, které zahrnují synteticky vyráběné hormony a uměle syntetizované chemikálie

Potrava – hlavní zdroj expozice člověka

PCBs, MeHg:



**Kontami-
nované ryby**

Bisphenol A:



Mohou být
vymývány z
plastů do
potravin

Pesticides
(DDE, DDT
etc):



**Kontami-
nované ryby**
Ovoce
Zelenina

Dioxiny a
dioxinům-po-
dobné látky:



**Zvířecí tuk v
mastných
produktech**
Ryby

Bromované
zhášedce hoření:

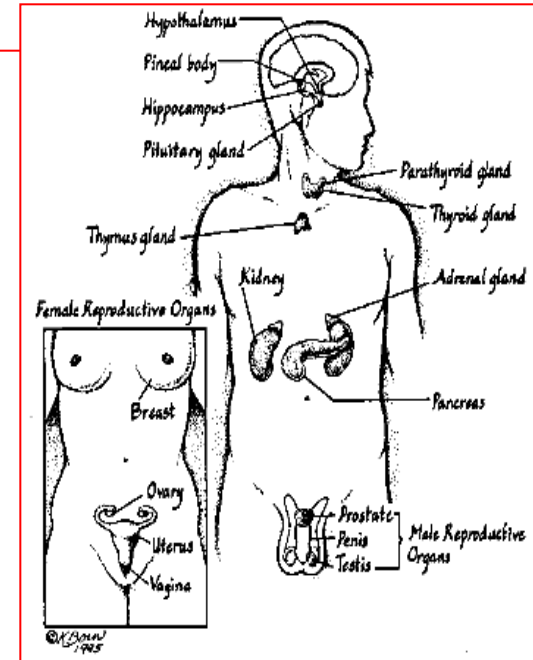


Ryby

EDC: potenciální zdravotní rizika

Pro ženy:

- ↪ Rakovina prsů a reprodukčních orgánů
- ↪ Fibrocystické onemocnění prsů
- ↪ Polycystický ovariální syndrom
- ↪ Endometriosa, děložní fibroidy
- ↪ Snížení poměru pohlaví (méně žen)



Pro muže:

- ↪ Nízká kvalita semene (nízký počet spermií, nízký objem ejakulátu, vysoký počet abnormálních spermií, nízký počet pohyblivých spermií)
- ↪ Rakovina varlat
- ↪ Malformované reprodukční orgány (testy sestoupení varlat, malá velikost penisu)
- ↪ Onemocnění prostaty a další pozorovatelné abnormality mužských reprodukčních orgánů

Co jsou perfluorované látky (PFCs)?

PFCs PerFluorinated Compounds

↪ Látky stálé v prostředí

↪ Bioakumulativní

↪ Celosvětově rozšířené

↪ Plně fluorované

Perfluorované látky (PFCs)

- ↪ syntetické fluorované látky (včetně jejich oligomerů a polymerů)
- ↪ persistentní látky s bioakumulačním potenciálem
- ↪ od poloviny 90. let se výzkum zaměřuje na fluorované uhlovodíky s delším řetězcem – v průmyslových směsích C₄ - C₂₀

perfluoroalkylové kyseliny (PFOA)

solí perfluoroalkylsulfonových kyselin (PFOS)

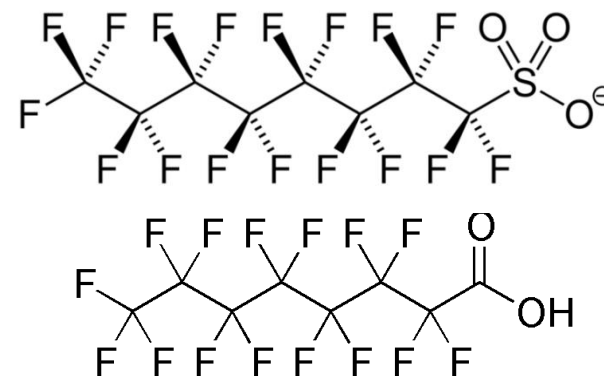
perfluoroalkylsulfonové kyseliny

perfluoroalkylsulfoamidy

perfluoroalkyl alkoholy

alkylované odvozeniny

→ producenti 3M, DuPont, Clariant, Daikan



Charakteristika – fluorované deriváty

- ↪ **FOCs Fluorinated Organic Compounds**
- ↪ **Vlastnosti:** odolnost vůči hydrolýze, fotolýze, mikrobiální degradaci a metabolismu obratlovců
- ↪ **Zástupci:** freony, teflon, haloethan
- ↪ **Známá produkce rostlinami:** rod Dichapetalum

Charakteristika – perfluorované deriváty

- ↪ **Látky plně fluorované**
- ↪ **Jedinečné fyzikální, chemické a biologické vlastnosti**
- ↪ **Zástupci:** perfluorované alifatické uhlovodíky
perfluorované karboxyly
perfluorované sulfonáty

Perfluoroktansulfonová kyselina a její soli

Chemical	Activity	Acceptable purpose or specific exemption
<p>Perfluorooctane sulfonic acid (CAS No: 1763-23-1), its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (CAS No: 307-35-7)</p> <p>^a For example: potassium perfluorooctane sulfonate (CAS no. 2795-39-3); lithium perfluorooctane sulfonate (CAS no. 29457-72-5); ammonium perfluorosulfonate (CAS no. 29081-56-9); diethanolammonium perfluorooctane sulfonate (CAS no. 70225-14-8); tetraethylammonium perfluorooctane sulfonate (CAS no. 56773-42-3); didecyldimethylammonium perfluorooctane sulfonate (CAS no. 251099-16-8)</p>	<p>Production</p>	<p>Acceptable purpose: In accordance with part III of this Annex, production of other chemicals to be used solely for the uses below. Production for uses listed below.</p> <p>Specific exemption: As allowed for Parties listed in the Register.</p>

Perfluoroktansulfonová kyselina a její soli

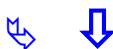
Activity	Acceptable purpose or specific exemption
Use	<p data-bbox="305 294 726 339">Acceptable purpose:</p> <p data-bbox="305 351 1870 511">In accordance with part III of this Annex for the following acceptable purposes, or as an intermediate in the production of chemicals with the following acceptable purposes:</p> <ul data-bbox="305 522 1846 1080" style="list-style-type: none"><li data-bbox="305 522 620 568">• Photo-imaging<li data-bbox="305 579 1456 625">• Photo-resist and anti-reflective coatings for semiconductors<li data-bbox="305 636 1547 682">• Etching agent for compound semiconductors and ceramic filters<li data-bbox="305 694 797 739">• Aviation hydraulic fluids<li data-bbox="305 751 1489 796">• Metal plating (hard metal plating) only in closed-loop systems<li data-bbox="305 808 1846 968">• Certain medical devices (such as ethylene tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) layers and radio-opaque ETFE production, in-vitro diagnostic medical devices, and CCD colour filters)<li data-bbox="305 979 683 1025">• Fire-fighting foam<li data-bbox="305 1036 1789 1080">• Insect baits for control of leaf-cutting ants from <i>Atta spp.</i> and <i>Acromyrmex spp.</i>

Perfluoroktansulfonová kyselina a její soli

Activity	Acceptable purpose or specific exemption
Use	<p data-bbox="305 292 710 335">Specific exemption:</p> <p data-bbox="305 349 1680 449">For the following specific uses, or as an intermediate in the production of chemicals with the following specific uses:</p> <ul data-bbox="305 464 1864 1128" style="list-style-type: none"><li data-bbox="305 464 1787 506">• Photo masks in the semiconductor and liquid crystal display (LCD) industries<li data-bbox="305 521 956 564">• Metal plating (hard metal plating)<li data-bbox="305 578 956 621">• Metal plating (decorative plating)<li data-bbox="305 635 1864 678">• Electrical and electronic parts for some colour printers and colour copy machines<li data-bbox="305 692 1497 735">• Insecticides for control of red imported fire ants and termites<li data-bbox="305 749 956 792">• Chemically driven oil production<li data-bbox="305 806 483 849">• Carpets<li data-bbox="305 863 705 906">• Leather and apparel<li data-bbox="305 921 772 963">• Textiles and upholstery<li data-bbox="305 978 724 1021">• Paper and packaging<li data-bbox="305 1035 898 1078">• Coatings and coating additives<li data-bbox="305 1092 705 1135">• Rubber and plastics

Vlastnosti PFCs

- ↪ chemicky inertní, vysoce tepelně stabilní
- ↪ nepodléhají fotodegradaci, mikrobiální degradace pouze u perfluoroalkylsulfoamidů ⇒ PFOS
- ↪ snižují povrchové napětí
- ↪ odpuzují vodu (hydrofóbní)
- ↪ odpuzují olej (oleofóbní)
- ↪ nejsou lipofilní (v porovnání s ostatními POPs) ⇒ nekumulují se v tukových, ale v bílkovinových složkách tkáních (játra)



- ↪ v r. 2009 byl v Ženevě PFOS (perfluoroktylsulfonan) zařazen do Stockholmské úmluvy o perzistentních znečišťujících látkách

J. Bečanová

Použití PFCs

→ ochrana textilií, kůže a koberců proti znečištění, olejům i vodě (PFOA při výrobě funkčních materiálů - GoreTex)



→ ochrana papíru a papírových obalů proti vodě a olejům (PFOS - 3M - papírové talíře, tašky, obaly - v r. 2001 linka odstavena ⇒ nově používání fluorovaných telomerů - sáčky na hranolky)



J. Bečanová

Research Centre for Toxic Compounds in the Environm

<http://recetox.muni.cz>

Použití PFCs

→ součást hasicích pěnových přístrojů používaných při hašení požárů hořlavých tekutin



→ aditiva do nátěrových hmot ⇒ odpudivost vody a špíny
(3M)



→ ve fotografickém průmyslu pro lepší funkce fotografického media

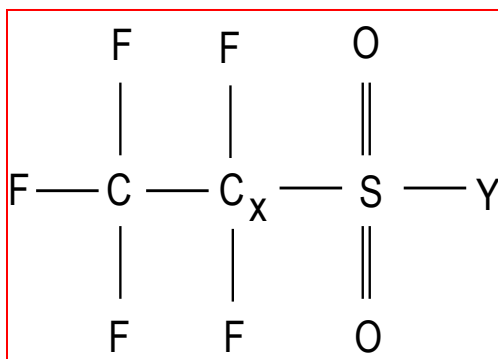
→ při výrobě polovodičů

→ jako surfaktanty do hydraulických tekutin

J. Bečanová

Charakteristika – sulfonované perfluorochemikálie

Struktura:



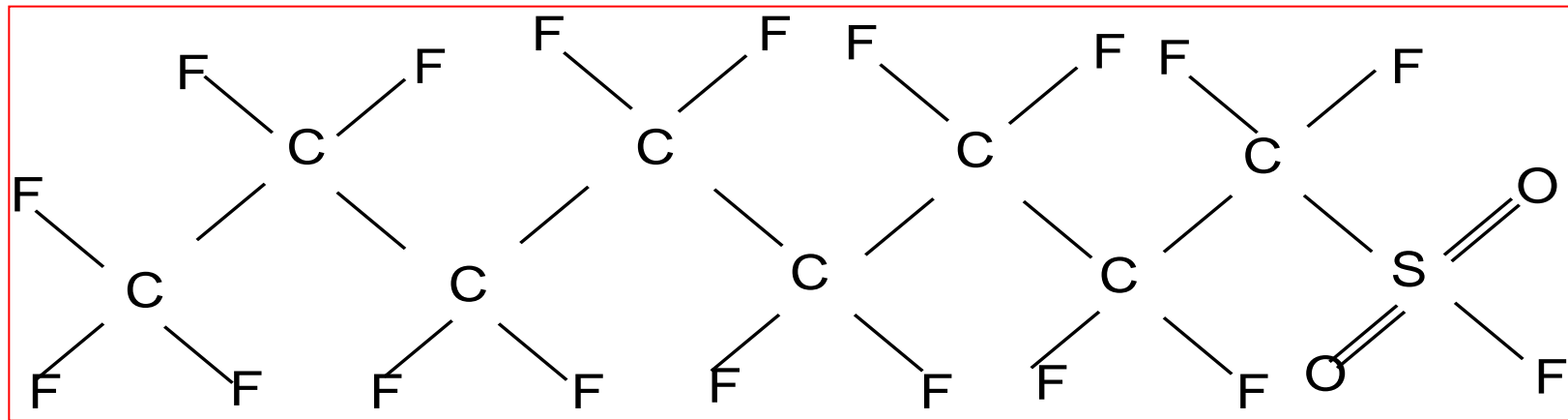
$x = 4 - 10$, $Y = \text{OH}, \text{OM}, \text{†}$ nebo NH_2

Vlastnosti:

- ↪ Řetězce hydrofobní
- ↪ Lipofobní vlastnosti surfaktantů, snižují povrchové napětí vody, silná smáčidla

Charakteristika – PFOS (perfluorooktansulfonáty) a příbuzné látky

↪ **Základní stavební jednotka: perfluorooktansulfonyl fluorid (POSF)**



↪ **Příbuzné látky: PFOA Perfluorované kyseliny**

↪ **Globální produkce, bioakumulace, perzistence**

PFOS – vlastnosti, výroba, použití

- ↪ **Stabilní molekula**
- ↪ **Surfaktant v řadě aplikací: hasicí pěny, povrchové úpravy**
- ↪ **Výroba: elektrochemická fluorizace**
nákladný proces
výsledkem je směs homologů a isomerů

PFOA – vlastnosti, použití

↪ Syntetická chemikálie

↪ Aditivum ve výrobě fluoropolymerů

Fluoropolymery – ohnivzdornost, vodoodpudivost

Užití:

↪ nepřilnavé povrchy kuchyňského nádobí

↪ povrchové ochrany

↪ průmysl (automobilový, kosmický...)

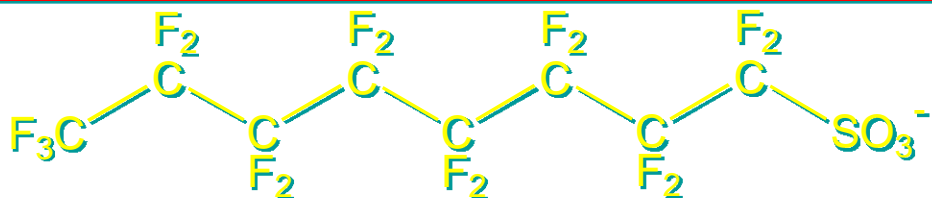
↪ chemické procesy

PFOS & PFOA

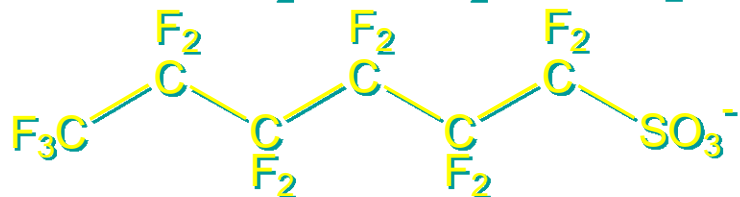
- ↪ **Celosvětová produkce není známá**
- ↪ **Hlavní producent** – společnost 3M (v roce 2000 produkce téměř 3 000 t, z toho 37% použito na povrchové aplikace a 42% na produkty papírenství; další použití: hasicí pěny, alkalická čistidla, leštidla, šampony, insekticidy)

Perfluorované sloučeniny

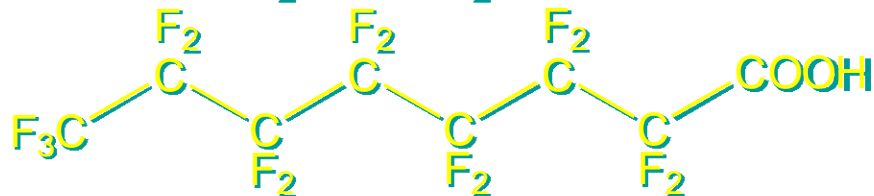
PFOS



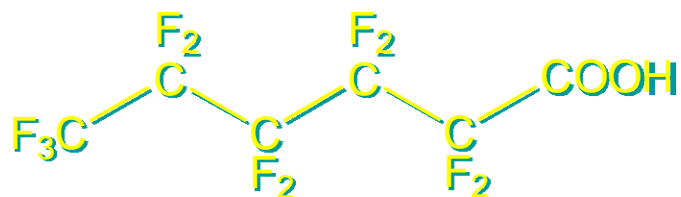
PFHS



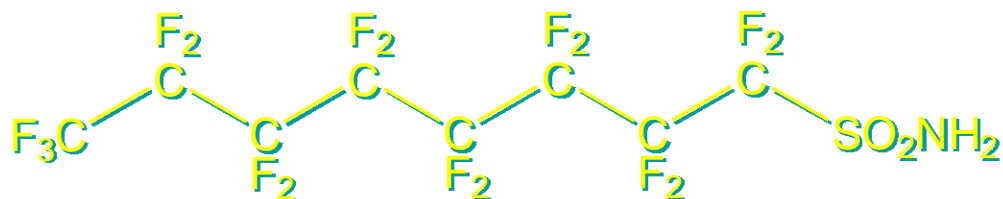
PFOA



PFHA



PFOSA



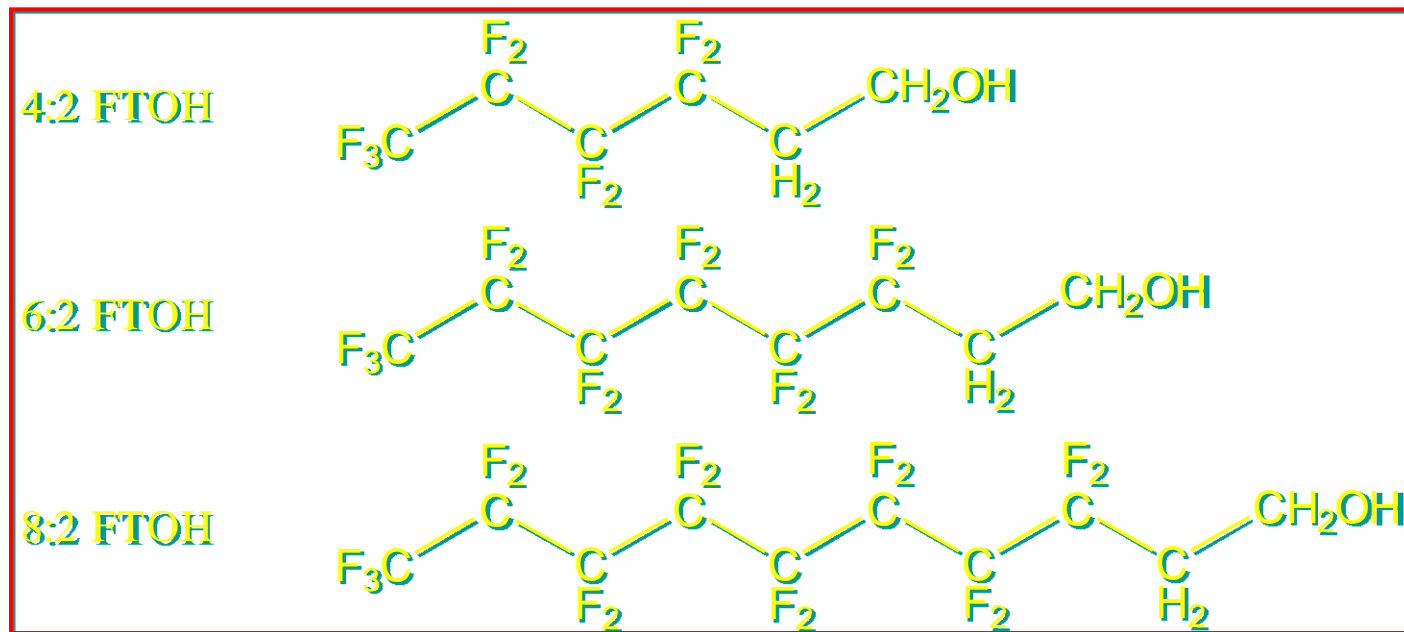
Výroba:

**Elektrochemická fluorinace
(alternativně telomerizace)**

Vede k přímým a lomeným řetězcům se sudým nebo lichým počtem C atomů.

Analýza LC-MS

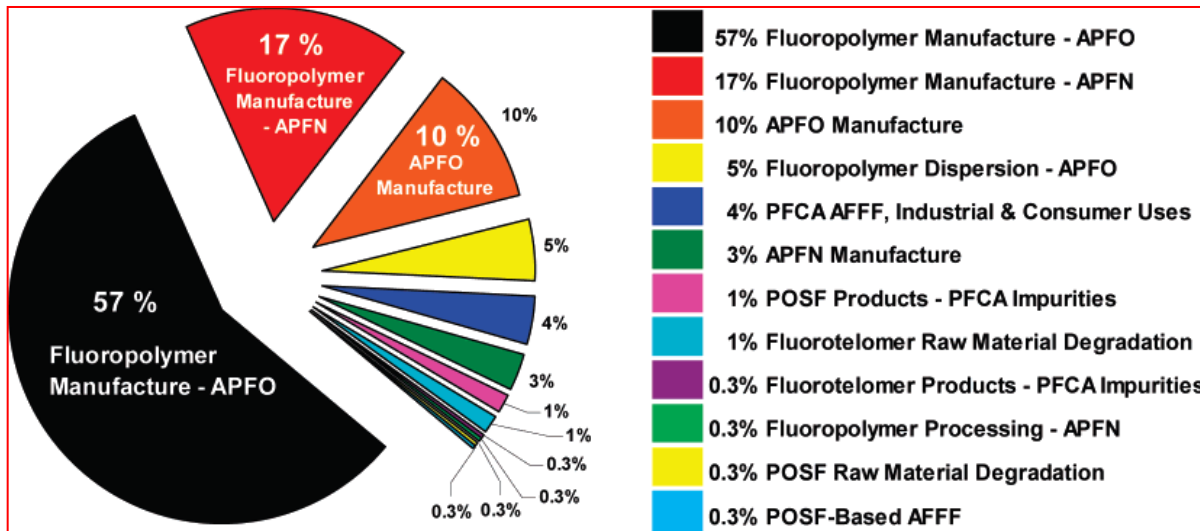
Perfluorované telomer alkoholy FTOH



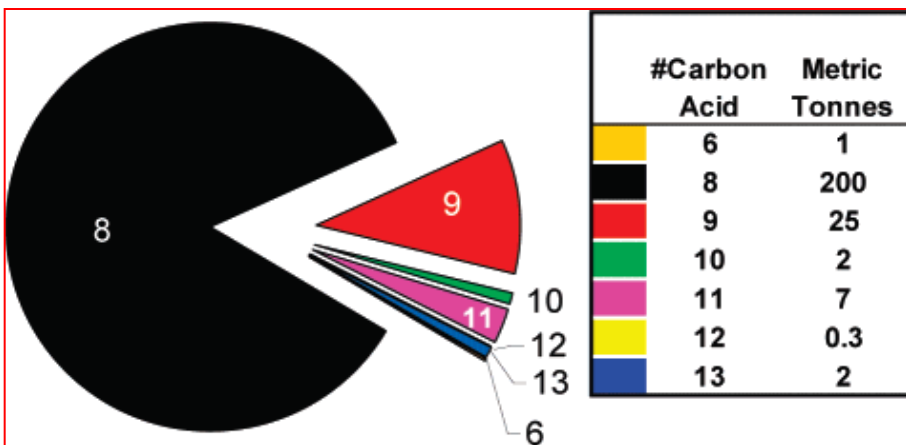
Výroba: telomerizace

Vede výlučně k přímým řetězcům se sudým počtem atomů C

Analýza GC-MS nebo LC-MS



Percent of total historical global PFCA emissions by source



Estimated 2000 global PFCA emissions by carbon chain length

Analytické metody

- ↪ Způsob detekce závisí především na typu vzorku a na účelu stanovení
- ↪ Metody: destruktivní X nedestruktivní
specifické X méně specifické

Analytické metody – detekce fluoru v organických sloučeninách

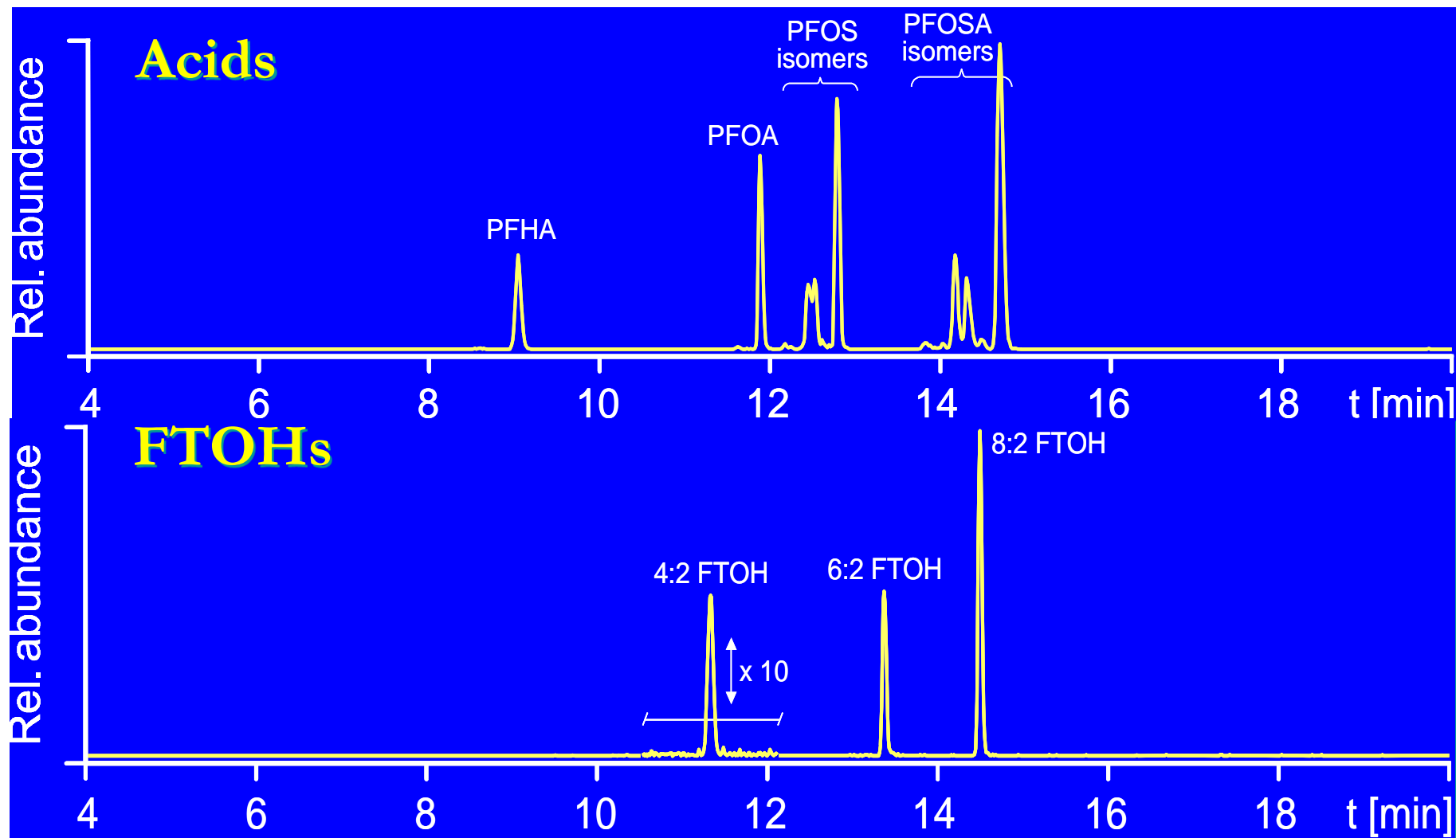
- 1) Metody neutronové aktivace nebo fluorescence
 - nízká citlivost, neumožňuje identifikaci a kvantifikaci jednotlivých organofluorových sloučenin
- 2) Stanovení hořením (spalováním)
 - nutné přísné podmínky

Metody lze použít pro determinaci celkového fluoru v prostředí a v biologických vzorcích

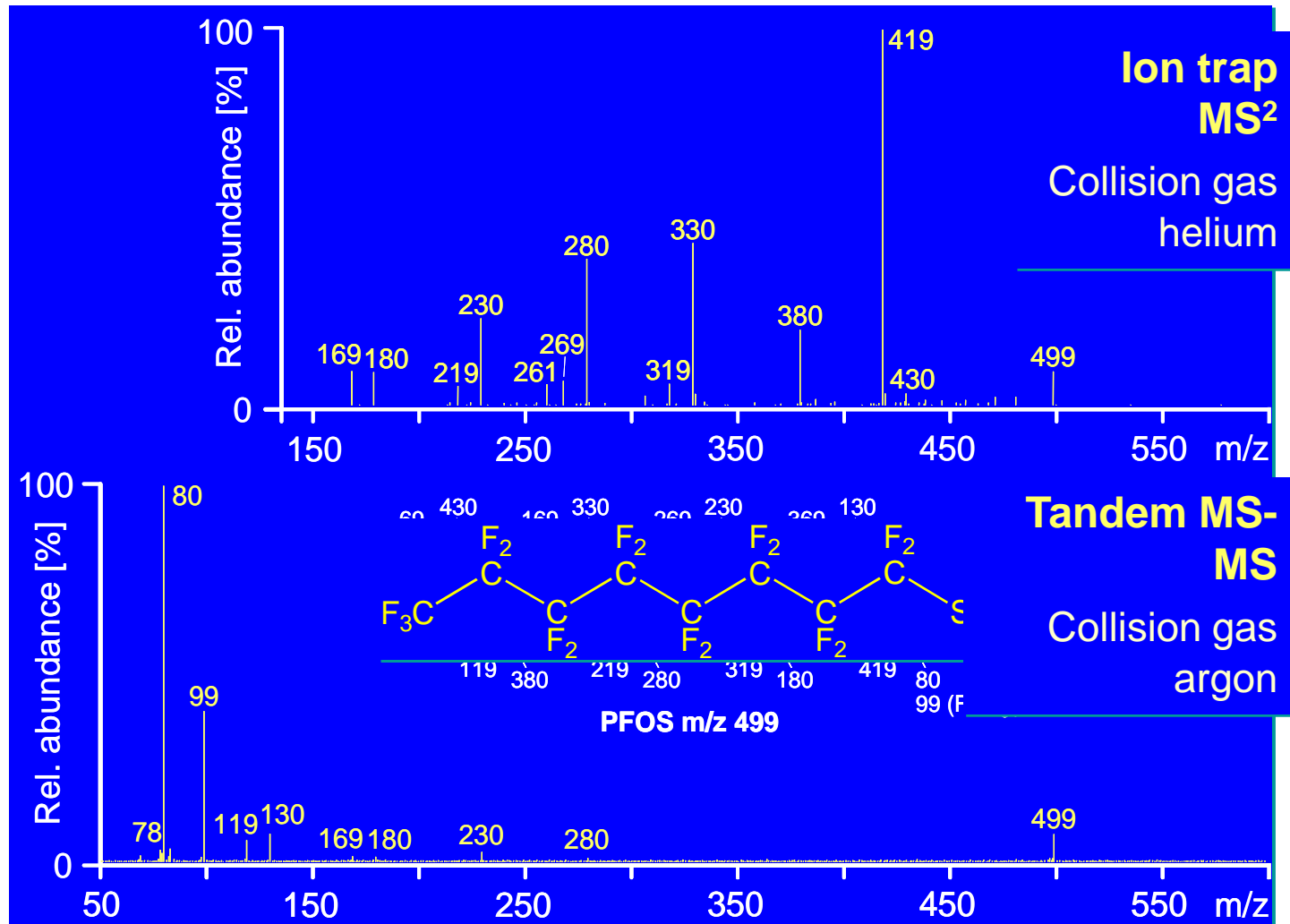
Analytické metody – detekce perfluorovaných surfaktantů

- ↪ **Použití derivatizačních technik** spojených s plynovou chromatografií a následnou spektrometrickou detekcí
- ↪ **Nízká těkavost PFOS a nestabilní deriváty** ⇒ koncentrace PFOA v biologických vzorcích měřená pomocí HPLC a fluorescenční detekce
- ↪ **NMR** – detekce perfluorovaných surfaktantů v biologických vzorcích, měření FOCs v kontaminovaných vzorcích vody a analýza FOCs z lidské krve
- ↪ **Potřeba vyvíjet další metody detekce PFCs** v biologických a environmentálních vzorcích a k dokonalejšímu monitoringu těchto látek v atmosféře

LC/ESI(-)-TOF-MS chromatography



PFOS fragmentation patterns



Výskyt PFCs v prostředí

Emitovány nejčastěji do prostředí přímo v místě jejich výroby, v
místech používání (domácnosti), na skládkách odpadů

zemědělská půda po aplikaci odpadního kalu

průsaky ze skládek - sorpce na sediment a organickou matici

Netěkavé látky (PFOS, PFOA) - povrchově aktivní - vazba na povrch
částic a transport s prachem na delší vzdálenosti

Těkavé látky (perfluorované alkoholy) emitovány do vzduchu a
deponovány mokrou depozicí

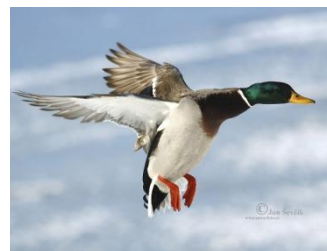
Nalezeny ve všech maticích:

voda, sníh, led

sediment, půda, prachové částice

vzduch, vzdušná prašnost

biota, člověk



J. Bečanová

Environmentální chemie

- ↪ **Osud a chování PFCs** v prostředí dán vlastnostmi těchto látek a vlastnostmi prostředí, v němž se vyskytují
- ↪ **Způsob transportu** do vzdálených oblastí není zcela objasněn; sloučeniny téměř kompletně ionizují a stávají se tak méně těkavými, jejich tlak par je totožný s tlakem jiných, globálně distribuovaných sloučenin, jako jsou DDT a PCBs; nízká rozpustnost ve vodě ⇒ snížení rozdělovacího koeficientu voda - vzduch ⇒ pokles schopnosti transportu vzduchem

Environmentální chemie – koncentrace ve vodách

- ↪ **Kontaminace podzemních vod** perfluorochemikáliemi v oblastech vojenských základen na Floridě nebo v Michiganu spojována s tréninkovými požáry – voda obsahující tyto chemikálie vstupovala do půdy – následně transport do podzemní vody
- ↪ **Kontaminace povrchových vod** – užití metody HPLC – MS s předchozí extrakcí na pevné fázi (SPE) – kvantitativní měření hladin organických perfluorochemikálií v pitné a povrchové vodě už ve vzorcích obsahujících méně než 25 ppt této látky

Environmentální chemie – výskyt v lidských tkáních

- ↪ Organofluorované sloučeniny v lidské krvi poprvé zjištěny v roce **1968 v USA**
- ↪ Analýzy krevního séra zaměstnanců **výroben fluorochemikálií**
- ↪ PFOS a PFOA nalezeny v koncentracích 12,8 a 114 mg.ml⁻¹ séra
- ↪ Spojováno s výskytem nádorů nejméně 4 různých orgánů a se vzrůstajícím počtem rakoviny prostaty u zaměstnanců pracujících s PFOA

Environmentální chemie

- ↪ **Možné vysvětlení transportu – prekurzory PFOS: vyšší tlak par a nižší rozpustnost ve vodě ⇒ transport atmosférou nebo vodou, následně metabolizace na PFOS v živočiších**
- ↪ **Některé prekurzory PFOS:**

n – ethyl perfluorooktansulfonamid ethanol

n – methyl perfluorooktansulfonamid ethanol

Environmentální chemie – výskyt PFOS v tkáních živočichů

- ↪ Studie potenciální bioakumulace a biomagnifikace
- ↪ Účinky PFCs spojovány se vzrůstem úmrtnosti plodů, snižováním hmotnosti orgánů apod.

Environmentální chemie – koncentrace v tkáních ptáků

- ↪ Studie ptactva v Korei a Japonsku, analýzy vzorků jater na přítomnost látek typu PFOS a PFOA: v 95% nalezena koncentrace vyšší než je limit, tedy 10 ng.g⁻¹ váhy živočicha
- ↪ Množství nalezených látek bez vlivu pohlaví nebo stáří ptáků
- ↪ Koncentrace i ve vejcích, zvýšené hodnoty v rybožravých ptácích - **biomagnifikace**

PFOS v mořských savcích

Table 4-9. Concentrations of PFOS in liver and/or blood of Arctic marine mammals (ng/g ww or ng/mL) from Kannan *et al.* (2001a) and Giesy and Kannan (2001).

Species/tissue	Location	n	Collection year	Sex	Age class	PFOS ^a
Ringed seal blood plasma	Cumberland Sound	24	1998	M and F		<3-12
Ringed seal blood plasma	Spitsbergen	10	1996	4 M; 6 F	3.0-20 yr	8.1±2.5
Ringed seal blood plasma	Spitsbergen	8	1998	3 M; 5 F	2.0-12 yr	10.1±2.7
Northern fur seal liver	Pribilof Islands (Bering Sea)	13	1995 and 1998	11 M; 2 F	3 pups (<4 m); 10 subadults (2-4 yr)	<10-122 [38]
Northern fur seal blood	Pribilof Islands (Bering Sea)	10	1995	10 F	adult (>3 yr)	<6
Northern fur seal blood	Pribilof Islands (Bering Sea)	7	1995	7 M	subadult (2-4 yr)	<6
Polar bear liver	Northwestern Alaska (Barrow; Nuiqsut; Point Lay; Gambell; Shishmaref; Little Diomedea; Savoonga)	17	13 Dec. 1997- 15 Jun. 1999	14 M; 3 F	13 adults (>5 yr); 4 subadults (3-4 yr)	175-678 (350)
Polar bear blood	Beaufort Sea	14	1999	7 M; 7 F	n.a.	26-52 (34)

^aValues in brackets [] indicate the percentage of detectable observations. Values in parentheses () indicate the mean.

Environmentální chemie – koncentrace v tkáních ryb

- ↪ Také zde výskyt ve vajíčkách (jikrách)
- ↪ Studované organismy: tuňák, kapr
- ↪ Různé koncentrace v různých oblastech, vliv intenzity znečištění v dané oblasti

Environmentální chemie – akumulace v mořských savcích

- ↪ Detekce v játrech a krvi živočichů
- ↪ Nebyl pozorován nárůst koncentrací v závislosti na věku a pohlaví
- ↪ Nejvyšší koncentrace v krvi delfínů z Floridy 1 520 ng.g⁻¹ váhy
- ↪ Výskyt v mořských savcích z arktických vod dokazuje opět širokou globální distribuci těchto látek do vzdálených oblastí

Toxikologické vlastnosti PFCs

Přesný účinek PFCs není zcela objasněn

Živé organismy neumí většinu PFCs metabolizovat (výjimkou je metabolizace vybraných perfluorovaných alkoholů na PFOS)

Pro sladkovodní organismy akutně netoxické, chronická toxicita LC₅₀ (PFOS) pro ryby ⇒ středně až vysoce toxický

PFOS pro savce akutně netoxický (testy prováděny na potkanech), chronická toxicita - hepatotoxický a smrtící efekt (potkan), křeče, změny v pankreatu (opice)

Epidemiologická studie (37let) ⇒ expozice pracovníků při výrobě PFCs ⇒ významné riziko rakoviny močového měchýře, zvýšené riziko rakoviny střev a prostaty u mužů

J. Bečanová

Ekotoxikologie PFCs – toxické efekty a jejich mechanismy

- ↪ Síla efektu závisí na délce uhlíkového řetězce, některé studie uvádějí jako nezanedbatelnou redukci toxicity exkrecí moči
- ↪ **Nejvýznamnější efekty PFCs:**
 - proliferace peroxizomů
 - alternace v buněčných membránách
 - ovlivnění mitochondriálních, mikrozomálních a cytosolových aktivit
 - akumulace triglyceridů v játrech
 - redukce tyroidního hormonu v krevním oběhu atd.

Ekotoxikologie PFCs – proliferace peroxizomů

- ↪ **Peroxisomy:** jednomembránové organely, podíl na beta-oxidaci mastných kyselin, na syntéze žlučových kyselin, cholesterolu a plazmalogenu, metabolismus AMK a purinů
- ↪ **Proliferátory peroxizomů:** skupiny látek různé struktury, které jsou schopny ovlivnit enzymy podílející se na beta-oxidaci MK v peroxizomech

Ekotoxikologie PFCs – proliferace peroxizomů

Efekty:

- ↪ Zvýšená úroveň oxidace – vyšší produkce peroxidu – buněčná kataláza nestíhá rozkládat – metabolismus peroxidů není v rovnováze
- ↪ Tvorba hepatocelulárních karcinomů u myší a krys
- ↪ Promotory nádorů u GJIC
- ↪ Změna aktivity jaterní glutathion-S-transferázy a epoxid hydrolázy – vliv na jaterní detoxifikační systém
- ↪ Kombinace změn – až oxidativní stres – transformace látek

Ekotoxikologie PFCs – alternace v buněčných membránách

- ↪ **Amfifilní povaha PFCs** ⇒ primární efekty na buněčné membráně: ovlivnění membránové fluidity, membránového potenciálu a mezibuněčné komunikace
- ↪ **Perfluorooktansulfonová kyselina** – zvýšení permeability membrány pro hydrofobní ligandy
- ↪ **Studie na epiteliálních buňkách krys a delfínů**

Ekotoxikologie PFCs – interakce s proteiny

- ↪ L – FABP (liver-fatty acid binding protein) – hojně se vyskytující, váže na svém povrchu lipidy
- ↪ Testy PFCs na schopnost ovlivňovat afinitu vazeb L-FABP a MK: PFOS a PFOA se svojí hydrofobicitou podobají MK, proto mohou být za ně zaměněny a vázány tak na proteiny v krevní plazmě, játrech nebo varlatech kovalentní vazbou
- ↪ Z krve – možný přenos do dalších orgánů, včetně mozku

Ekotoxikologie PFCs – interakce s proteiny

Efekty:

- ↪ Pokles produkce pohlavních hormonů
- ↪ Kalcifikace
- ↪ Redukce přírůstku hmotnosti
- ↪ Varlatární nekrózy u krys

Ekotoxikologie PFCs

Přes všechny možné efekty, epidemiologické studie na exponovaných lidech nenaznačily významnou klinickou hepatotoxicitu v daných koncentracích PFOA

Studie toxicity:

- ↪ Používání především hlodavci
- ↪ Testy in-vitro: vazba peroxizomálních proliferátorů na L-FABP
- ↪ Testy in-vivo: přímá expozice organismů těmto látkám
- ↪ Testy na obojživelnících a rybách

Toxicita

PFOS and PFOA

Nízká až střední akutní a chronická toxicita pro řasy, ryby a mořští bezobratlé

Ale:

- ↘ Velmi persistentní v prostředí
- ↘ $t_{1/2}$ pro člověka: PFOS 8,7 let; PFOA 1 – 3,5 roků
- ↘ PFOS vysoce bioakumulativní

FTOH:

- ↘ ?
- ↘ 8:2 FTOH vykazuje vysokou biokoncentraci,
- ↘ Může být metabolizován krysami na PFOA



Závěr

- ↪ **Nepředvídatelné mechanismy účinku, další druhy organismů exponované PFCs => potřeba získávat stále další informace o toxicitě, chování a osudu těchto látek v prostředí**
- ↪ **Produkce postupně omezována, nutnost monitoringu**
- ↪ **Perzistence** ⇨ tyto látky budou pravděpodobně ještě dlouhou dobu kontaminanty prostředí a potravních řetězců