

Retardanty hoření ve sladkovodních ekosystémech

Zpracoval Boris Prudík
do předmětu Ekotoxikologie vodního prostředí

Obsah

Úvod.....	2
Co jsou to retardanty hoření.....	2
Nastínění problematiky.....	2
Rozdělení.....	3
FR ve vodním prostředí.....	4
Místa akumulace.....	4
Cesta FR.....	5
Alternativní Řešení.....	5
Odkazy.....	6
Zdroje.....	6

Úvod

Retardanty hoření (dále jen FR) jsou v poslední době rozmáhající se podnět různých vědeckých prací a impaktových článků. To se děje jak z důvodu nárůstu jejich průmyslového využití a celosvětové spotřeby, tak z jejich ekologických dopadů a možných rizik v životním prostředí.

FR jsou na vzestupu asi od padesátých let 19. století, kdy se začaly ve velkém využívat ve stavebnictví a textilním průmyslu, především ve formě polymerů. Ty nahradily dosavadní materiály kvůli lepším vlastnostem a lehčímu zpracování. Dřívější FR byly většinou přírodního charakteru a na životní prostředí či lidské zdraví neměli velký význam. Již ve starém Egyptě či Římě používaly kamence a octa.

Ohledně životního prostředí zatím nejsou k dispozici testy a studie objasňující všechny možné dopady těchto látek. Avšak z toho co k dispozici je, je zřejmý neblahý dopad na životní prostředí. Zpětně u nich nalézáme nežádoucí vlastnosti jako: toxicita, vysoká perzistivita, akumulace v životním prostředí nebo i karcinogenita. Nebezpečná může být i kyselost vzniklá korozi FR založených na bázi fosforu.

Dnes na světě spotřebujeme asi 2 milióny tun retardantů hoření ročně a z toho 85% v plastech, zbytek pak v textiliích a pryžových výrobcích. Na trhu má největší podíl užití hydroxidu hlinitého, bromovaných, chlorovaných retardantů hoření a oxidu antimonitého (Šárka P. et al. (2015) *RETARDANTY HOŘENÍ, JEJICH POUŽITÍ A VLIV NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ.*).

Co jsou to retardanty hoření

FR jsou látky zastavující či zpomalující hoření. Mohou fungovat na několika principech:

- Buď na principu fyzikálním - Snižují teplotu například převodem tepla či bariérou. Někdy hasí plamen úplně.
- Nebo chemickém - Upravují průběh pyrolýzy takovým způsobem, aby vytvářel ve větší míře nehořlavé látky. Příkladem může být vytváření radikálů, které se vážou na těkavé plyny a vytváří tak stabilnější molekuly.

Také můžeme rozlišovat FR na aditivní nebo reaktivní, podle způsobu navázání s matricí. Aditivní FR se nanášejí na látku, nebo vměšují do ní. Nejsou tak s látkou vázány chemicky. Lehčeji se proto uvolňují do životního prostředí. Reaktivní FR se s látkou vážou, vazba je proto podmínkou jejich použití. Nejčastěji se používá kombinace obou typů. FR se tak podporují navzájem.

Nastínění problematiky

Po prvním seznámení se s FR by se mohlo zdát, že jsou pouze škodlivé k životního prostředí, a to proč nejsou staženy z trhu je z důvodu lobingu velkých firem. Není tomu tak. Můžeme to slyšet i od Dr. Vytenise Babrauskase v dokumentu: „Flame retardants in your home: Do they help keep you safe?“ (viz. Odkazy), který tvrdí, že FR jsou velmi důležité jak v armádním průmyslu tak i ve stavebním.

Navíc ne všechny FR mají toliko toxické či karcinogenní účinky. Tyto vlastnosti se vážou především k halogenovým FR (Ty činí asi 30% celkové spotřeby FR (Šárka P. et al. (2015) *RETARDANTY HOŘENÍ, JEJICH POUŽITÍ A VLIV NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ.*). Pravdou také ovšem je, že halogenové FR jsou díky své účinnosti a praktičnosti aditivem většiny komerčně vyráběných směsí.

Rozdělení

Anorganické FR

Patří mezi ně **Hydroxidy kovů alkalických zemin**, které představují nízko nákladové, FR. Ve vodním prostředí se rozkládají a znečištění mohou představovat snad jen ve formě kalů. Nevýhodou tohoto typu FR je, že se musí přidávat ve velkých koncentracích a tím může snižovat kvalitu materiálu. Dlouhodobé vystavování některých FR na bázi hliníku může být neurotoxické.

Další užívanou látkou anorganických FR je **Antimon**. Používá se však čistě jako synergent.

Hlavním aditivem typu FR do PVC je **Zinek**. Je jednou z možných alternativ netoxických FR, jelikož u boritanů, v jejichž formě se jej nejčastěji užívá, zatím nebyly prokázány žádné nežádoucí účinky na zdraví. Současně (2015) se výzkumy zaměřují na použití nano-boritanů zinku.

Halogenované FR

Fungují na principu uvolňování radikálů bromu dřívě, nežli materiál dosáhne zápalné teploty, ty se vážou s vodíkem a dochází ke spékání materiálu. To ubírá na počtu hořlavých a těkavých produktů pyrolýzy.

Polybromované difenylethery jsou jednou z hlavních skupin halogenových FR. Jsou to právě ty perzistivní, lipofilní, odolné látky vůči oxidačním a redukčním reakcím. Kvůli nim se zvedli ekologové, aby upozornily na opodstatněná rizika hrozící životnímu prostředí.

Do druhé důležité skupiny halogenových FR patří především **Tetrabrombisfenol A** (dále jen TBBPA). Jeho hlavní využití je především v epoxidových pryskyřicích. Také se používá v papírenském průmyslu. Do prostředí se dostává výplachem ze skládek, ale také třeba v čistírenských kalech. TBBPA je v přírodě rozložitelný. Nejdříve se v anaerobním prostředí přemění na bisfenol A a následně může být degradován za aerobních podmínek 4-hydroxybenzoovou kyselinu a 4-hydroxyacetofenonem.

FR na bázi fosforu

Jsou využitelné v různých skupenstvích (plynné, pevné). Možný dopad na životní prostředí významný z hlediska jejich kyselé eroze a potencionální karcinogenitě.

Organické fosfáty jsou účinné, ale drahé. Výhodou je, že se dají kombinovat navzájem těkavé i netěkavé fosfáty a tím využít obě skupenství jeho využití. Jejich vliv na prostředí zatím nebyl evidovaný. Některé jejich sloučeniny jsou však hepatotoxické a neurotoxické.

Anorganické fosfáty jsou závislé na obsahu Kyslíku a Dusíku v matrici. Také jsou stejně jako organické fosfáty citlivé k vlhkosti. Výhodou však je nezávadnost k životnímu prostředí. Výzkum se snaží zlepšit vlastnosti anorganických fosfátů.

Z **Halogenových fosfátů** se využívá především Tris(2-chlorethyl)fosfát. Ve vzduchu se celkem rychle degraduje, ale ve vodě vykazuje velkou odolnost. Také se ve vodě dobře rozpouští. Byla u něj potvrzena chronická toxicita, vliv na plodnost a karcinogenita. Jeho výroba je však stále povolena.

FR na bázi dusíku

mají široké spektrum využití. Velmi vhodné jsou jako synergény běžných FR. Jsou účinné za nízkých koncentrací, nejsou korozivní a jsou odolné vůči UV. Nevýhodou však je, že se váží na specifické polymery. Karcinogenita nebyla prokázána.

Ostatní retardanty

Výzkum náhrad za výše zmíněné FR se ubírá především směrem **sloučenin křemíku** či **nanomateriálů s uhlikatými bázemi**.

FR ve vodním prostředí

Vodní prostředí je dynamické, úchvatné a v jistých ohledech velmi stabilní ekosystém, v jiných pak ohledech ale také velmi křehké a lehce zranitelné. Koloběhy vody jsou navzájem propojeny po celé Zeměkouli a komunikují spolu. Voda je také velmi účinné rozpouštědlo. Především stabilní bariéra ve formě hladiny a vysoká rozpustnost dělá z vody ideální prostředí k akumulaci cizorodých látek, které mohou působit neblaze na život v ní.

Zdroje

Hlavním zdrojem FR ve vodě je textilní, elektronický, stavební průmysl a konečně také přímá výroba FR. Do vodního prostředí se mohou šířit různě: vzduchem, odpadními kaly, z objektů obsahujících FR přímým kontaktem nebo splachem.

Pohyb skrz prostředí dodávají těmto látkám jakékoli částičky, na které se naváží, ale také zvířata a jejich přesuny (migrace, přesuny za potravou, převozy za účelem chovu), protože právě živočichové jsou jedním z významných míst akumulace.

Místa akumulace

Hlavní matricí ke kumulaci FR jsou bezesporu sedimenty, právě v nich se poprvé v r. 1979 objevily vzorky, v nichž byl zjištěn obsah FR a to PBDEů (*Jan P., et al. (2005) Bromované retardátory hoření: environmentální xenoestrogeny.*). Dnes jsou obsaženy v sedimentech celého světa. Nejčastějším kongenerem je BDE 209 (*Jan P., et al. (2005) Bromované retardátory hoření: environmentální xenoestrogeny.*). Následující tabulka uvádí některé FR obsažené v sedimentech s dosaženými koncentracemi.

Oblast	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 209	Reference
Baltické moře	n.d. - 3.4	n.d. - 2.4	n.d. - 1.4	-	24
Řeka Viskan	2-50	1-53	0. - 19	n.d. - 16000	18
Velká Británie	0.3 – 368	0.6 – 898	-	0.6 – 3190	27
Nizozemí	0.3 – 7.1	0.2 – 9	-	4 – 510	26
Japonsko	24 - 59	24 - 59	24 - 59	25 – 11600	21

Tabulka: některé nálezy PBDE v sedimentech (ng/g sušiny)
(Bromované retardátory hoření: environmentální xenoestrogeny)

Další matricí FR ve vodním prostředí jsou ryby a ostatní vodní živočichové. Je známo mnoho případů nálezů FR v rybách. To je možné vidět na následující tabulce:

Oblast	Druh	Kongenery	Nálezy	Reference
Švédsko	více	47, 99, 100	26 – 520	29
Švédsko	štika	47, 99, 100	85 – 170	52
Nizozemí	úhoř	47	20 – 1700	50
SRN	více	více	18 – 983	30
Nizozemí	cejn	47	0.2 – 130	26
Británie	platýz	47, 99	73 – 1000	53
USA	kapr	tetra + penta	13 – 22	54
Kanada	jezerní pstruh	di – hepta	140 – 540	23

Nálezy BDE ve sladkovodních rybách (ng/g matrice)
 (Bromované retardátory hoření: environmentální xenoestrogeny)

Z ryb se mohou dostávat FR dále do rybožravých živočichů včetně člověka. Jelikož jsou FR lipofilní, centrem výskytu u organismů jsou především tukové tkáně. Dále také třeba játra nebo krev.

Úniky FR do prostředí

Budu teď mluvit především o halogenových FR jelikož ty jsou životnímu prostředí nejnebezpečnější a mají ve sladkých vodách největší zastoupení.

Cesta začíná v laboratoři, kde jsou stvořeny kongenery různých halogenů z kterých se následně FR skládá. Při tomto procesu mohou tyto nebezpečné látky uniknout, navážou-li se na prach, či některý z odpadních produktů výroby.

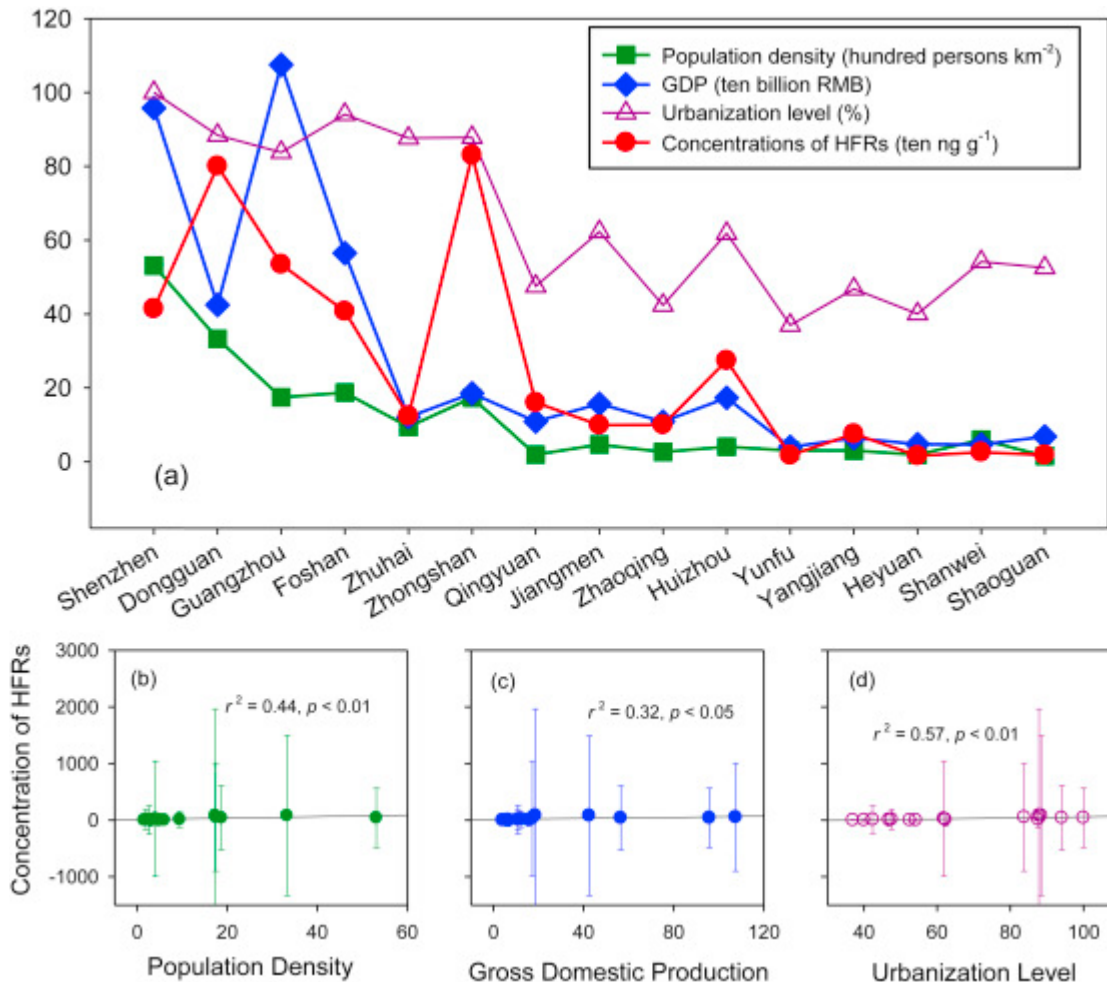
Následuje vytvoření směsi a prodej, některé další zpracovatelské firmě. Při vázání nebo vnášení směsi do materiálu, jistě může dojít také k vazbě na prach/odpadní vody/lidi (vdechováním, nebo i přes kůži). Z konečných produktů se mohou FR uvolňovat samovolně, nebo jim může napomoci havarijní jednání. Ať už prosté vyhození věcí, nebo třeba nešťastné události typu tornád, bouří, požárů atd..

FR se tedy dostávají do vody a zde se mohou ukládat.

Mezi těmito úložišti ještě může docházet k různým přechodům (např: sediment => ryby (*Roxaba S., et al. (2016) Distribution of brominated flame retardants and dechloranes between sediments and benthic fish – A comparison of a freshwater and marine habitat.*)).

Dopady

- Prvním z rizik, vztahující se k člověku je akumulace HFR (halogenids flame feterdants) v pitné vodě. Jejich hodnoty jsou o to větší, čím je zdroj pitné vody blíže třídírnám odpadů, skládkám a firmám zpracovávajícím HFR. Další závislosti koncentrace HFR můžeme vidět v následujícím grafu.



- Druhý z nejdůležitějších dopadů je vliv na přirozená prostředí živočichů.
- Poslední z důležitějších rizik je pak přímý důsledek zapříčiněný expozicí FR na organismy.

Některé z důsledků můžete najít v tabulce, na kterou odkazuje kapitola Odkazy.

Alternativní Řešení

V dnešní době se stahují halogenové retardanty z mnohých továren: Používání penta a oktobromdifenyloéterů bylo zakázáno v roce 2005 v Evropě a od roku 2008 také v USA.

Postupně se přechází na alternativní zpomalovače hoření, např. látka Firemaster 550, která je směsí halogenovaného arylesteru a fosfátu. Jsou jimi také anorganické sloučeniny hliníku, ty však nemají požadovanou účinnost bez synergentních halogenových přísad.

Další alternativou jsou pak sloučeniny dusíkatých látek v kombinaci se sloučeninami fosforu. Posledně pak nové nanotechnologické FR.

Odkazy

Dokument o FR v našich domácnostech: <http://www.cbc.ca/marketplace/episodes/2012-2013/burned>

Soupis důsledků konkrétních FR v Tabulce:

<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.muni.cz/science/article/pii/S1471489214001179>

Zdroje

Harrington T. 2012. Flame retardants in your home: Do they help keep you safe?. Video, Marketplace.

Smyslová P. (2010) ELEKTROCHEMICKÁ AKTIVITA BROMOVANÝCH ZPOALOVAČŮ HOŘENÍ. Nepublikovaná Bc. práce, Universita Palackého v Olomouci, Olomouc.

Šárka P. et al. (2015) RETARDANTY HOŘENÍ, JEJICH POUŽITÍ A VLIV NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ. *Chem. Listy* 109: 679-686.

Jan P., et al. (2005) *Bromované retardátory hoření: enviromentální xrhoestrogeny*. Výzkumný ústav rostlinné výroby, Drnovská 507, 161 06 PRAHA 6 – Ruzyně, 65 str..

Roxaba S., et al. (2016) Distribution of brominated flame retardants and dechloranes between sediments and benthic fish – A comparision of a freshwater and marine habitat. *Science of the Total Environment* 542: 578–585.

Fu-Qiang P., et al. (2014) Biotransformation of the flame retardant tetrabromobisphenol-A (TBBPA) by freshwater microalgae. *Enviroment Toxicology and Chemistry* Vol. 33, No. 8: 1705-1711.

Wei Y., et al. (2016) Characterization of anthropogenic impacts in a large urban center by examining the spatial distribution of halogenated flame retardants. *Environmental Pollution*. 2016, **215**, 187-194