

## Retardanty horenia v sladkovodných ekosystémoch

Ochrana sladkovodných ekosystémov pred chemickým znečistením (jak organickým, tak anorganickým) je v dnešnej dobe kľúčová. Jedným z dôvodov je zachovanie ich biodiverzity (1). Ekosystémy s vyššou biodiverzitou sú vo všeobecnosti stabilnejšie a lepšie odolávajú stresovým faktorom. Biodiverzita je taktiež ukazovateľom zdravia sladkovodných ekosystémov a kvality vody. Z pohľadu ľudskej populácie je najdôležitejšia práve kvalita vody, pretože mnohé sladkovodné ekosystémy predstavujú zdroj pitnej vody (2). Avšak ľudská rasa sa po dlhé roky snažila chrániť iba seba a na environmentálne dopady svojich činov neprihliadala. Príkladom môžu byť aj spomaľovače (retardanty) horenia. Sú to látky, ktoré sa pridávajú do najrôznejších materiálov a produktov (stavebné materiály, nábytok, textilie, matrace, obaly káblov, elektronika...), aby znížili ich zápalnosť, spomalili proces horenia a tým zvýšili čas na únik. Spomaľovače horenia majú rôzne štruktúry i mechanizmy fungovania. Najrozšírenejšou skupinou spomaľovačov horenia sú **polybromované difenyl étery (PBDs – PolyBrominated Diphenyl ethers)**, ktorým sa táto seminárna práca prevažne venuje (3). Avšak ich použitie bolo značne obmedzené po tom, čo boli niektoré kongenery zavedené do Štokholmskej úmluvy (4). Okrem PBDs sa používajú teda čo raz častejšie aj retardanty na báze organofosfátov (PFRs – Phosphorous Flame Retardants). Donedávna boli obľúbenou náhradou PBDs aj chlorované parafíny (SCCPs – Short Chain Chlorinated Parafins), no ich použitie bolo taktiež obmedzené Štokholmskou úmluvou (4, 5, 6, 7).

Horenie má obecné 4 kroky – predhrievanie, dekompozícia a vytiekávanie volatilných látok, vznietenie a šírenie ohňa – a zabránením alebo inhibíciou ktoréhokoľvek z nich dochádza k spomaleniu celého procesu horenia. Podstata spomaľovačov horenia tkvie v tom, že začínajú horieť pri nižších teplotách (teda skôr) než nosný materiál. Pri zahriatí nosnej látky obsahujúcej halogenovaný spomaľovač horenia dochádza k uvoľňovaniu HBr (prípadne HCl), ktorá efektívne inhibuje šírenie ohňa, a to práve nahradzovaním vysokoreaktívnych vodíkových a hydroxylových radikálov v radikálových reťazových reakciách pomalšími a menej reaktívnymi radikálmi brómu (prípadne chlóru). Dá sa teda povedať, že halogenované spomaľovače horenia inhibujú štvrtý krok v procese horenia – šírenie (3).

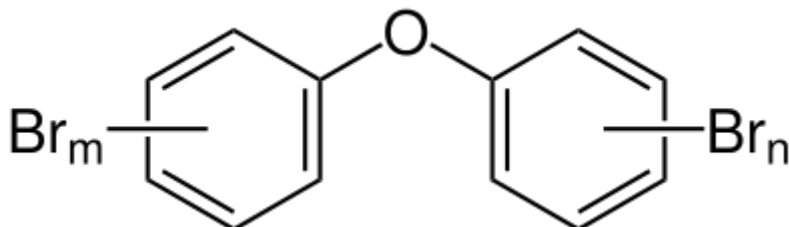
Avšak každý list má dve strany a aj navzdory ich skvelým inhibujúcim účinkom na proces horenia predstavujú spomaľovače horenia environmentálnu hrozbu. Najväčšia vedecká pozornosť sa venuje polybromovaným difenyléterom, ktorých štruktúra je už na prvý pohľad podozrivá (obr. č. 1) – dve fenylové jadrá s variabilným počtom brómov spojené kyslíkovým

mostíkom. Celá molekula je nepolárna a má **hydrofóbny charakter**, znamená to že sa rozpúšťa lepšie v organických rozpúšťadlách (dichlórmetán, hexán) či v **tukoch**. Takýto charakter sa spája s tendenciou k **bioakumulácií**, teda hromadeniu látky z prostredia v živých organizmoch. Hydrofóbne molekuly sa v životnom prostredí prednostne sorbujú na častice s vyšším obsahom organickej hmoty, vyššie koncentrácie budú teda nachádzané napríklad v pôde, **sedimentoch** či na prachových časticiach v ovzduší. Hodnoty rozdeľovacích koeficientov oktanol-voda ( $K_{ow}$ ) a voda-organický uhlík ( $K_{oc}$ ) vybraných kongenerov zhrňuje tabuľka č. 1. V ovzduší sa môžu nachádzať aj voľne vo forme plynov, prevažne kongenery s nižším bromovaním (ľahšie) (7).

Tabuľka č. 1: Skratky, CAS čísla a hodnoty rozpustnosti,  $K_{ow}$  a  $K_{oc}$  vybraných kongenerov (7). Vyššie hodnoty  $K_{ow}$  a  $K_{oc}$  potvrdzujú tendenciu k bioakumulácii a sorpcii na častice s vysokým obsahom organického uhlíka.

Name	Abbreviation	CAS no.	Solubility	log $K_{ow}$	log $K_{oc}$
2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	BDE-28	41318-75-6	0.02642 mg/L <sup>a</sup>	5.88 <sup>a</sup>	3.91 <sup>a</sup>
2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE-47	5436-43-1	0.001461 mg/L <sup>a</sup>	6.77 <sup>a</sup>	4.12 <sup>a</sup>
2,2',3,4,4'-Pentabromodiphenyl ether	BDE-85	182346-21-0	$7.9 \times 10^{-5}$ mg/L <sup>a</sup>	7.66 <sup>a</sup>	4.34 <sup>a</sup>
2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE-99	60348-60-9	$9 \times 10^{-7}$ mg/L <sup>a</sup>	6.84 <sup>a</sup>	4.34 <sup>a</sup>
2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE-100	189084-64-8	0.04 mg/L <sup>b</sup>	6.51, 6.53 <sup>b</sup>	Not available
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE-153	68631-49-2	$4.08 \times 10^{-6}$ mg/L <sup>b</sup>	7.13, 7.08 <sup>b</sup>	Not available
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE-154	207122-15-4	$4.08 \times 10^{-6}$ mg/L <sup>b</sup>	7.39 <sup>b</sup>	Not available
2,2',3,4,5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE-183	207122-16-5	$1.50 \times 10^{-6}$ mg/L <sup>b</sup>	7.14 <sup>b</sup>	Not available
Decabromodiphenyl ether	BDE-209	1163-19-5	$1 \times 10^{-4}$ mg/L <sup>a</sup>	12.1 <sup>a</sup>	5.44 <sup>a</sup>

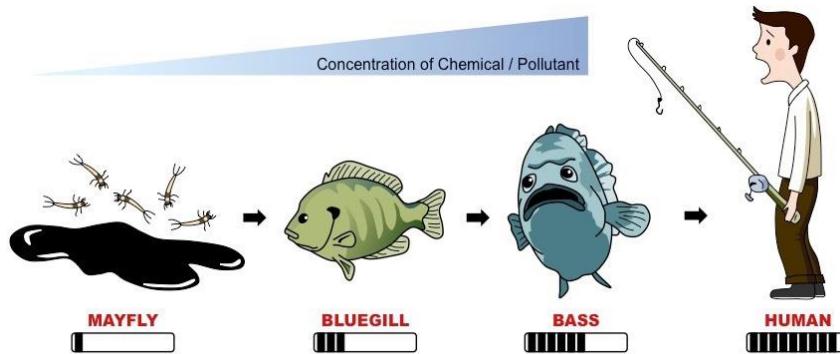
Väzba bróm – uhlík v kombinácii s aromatickým jadrom je veľmi pevná a robí celú molekulu **perzistentnú**, čo je okrem bioakumulácie ďalšia environmentálne vysoko relevantná vlastnosť. Perzistentné molekuly majú dlhý poločas rozpadu, z ktorého vychádza potenciál k diaľkovému transportu, a to aj do oblastí v ktorých neboli nikdy využívané (napríklad polárne oblasti). Významnosť bioakumulácie a perzistencie ešte podčiarkuje fakt, že polybromované difenyl étery nie sú v nosných materiáloch vo väčšine prípadov viazané chemicky, ale sú len primiešané ako **aditíva** a teda sa ľahko uvoľňujú do okolitého prostredia (7).



Obr. č. 1: Štruktúra polybromovaných difenyl éterov.

Okrem všetkých týchto vlastností napovedá štruktúra PBDs aj o ich toxicite. Dva fenyle spojené labilným kyslíkovým mostíkom dávajú molekule možnosť rotácie. V prípade, že je molekula planárna, pasuje do Ah receptoru a môže pôsobiť ako **endokrinný disruptor** (dioxine-like toxicity). *In vitro* štúdie poukazujú na potenciál bromovaných spomaľovačov horenia narúšať homeostázu hormonálnej regulácie (cieľovými molekulami sú predovšetkým hormóny štítnej žľazy), čo môže viesť k vývojovej toxicite či imunotoxicite (8). Vo vodných ekosystémoch sú výrazne citlivé na tieto efekty práve obojživelníky, ale i ryby či niektorí bezobratlí, z dôvodu viacerých „okien citlivosti“ v priebehu ich vývoja. Pri expozícií žubrienok PBD 47 a PBD 99 boli pozorované negatívne účinky ako napríklad redukované zadné končatiny, znížená váha, dĺžka, inhibícia resorpcie chvosta, oneskorená metamorfóza či inhibícia pigmentácie (9). Takéto účinky na jednotlivcoch vedú až k efektom pozorovateľným na úrovni populácií (zmena vekového zloženia populácie, zníženie abundancie) či ekosystémov (pokles biodiverzity, narušenie potravných reťazcov). Obecne pôsobia endokrinné disruptory vo významnej miere i na reprodukčný systém organizmov (vznik imposex, intersex či superfemale jedincov), čo môže v konečnom dôsledku viesť k zmenám pomerov medzi pohlaviami v rámci populácií (niektoré pohlavie je zastúpenejšie než druhé, či zvýšený výskyt intersexov) (2).

Ako už bolo spomínané, BFRs majú hydrofóbnu povahu a po vstupe do vodného ekosystému budú sorbovať prevažne na sediment či koloidné častice vo vodnom stĺpci. **Sediment** je preto aj najčastejšie **vzorkovanou maticou** pre analýzu zaťaženia vodných ekosystémov spomaľovačmi horenia. Okrem sorpcie vstupujú tieto látky i do organizmov. Potravné siete vo vodných ekosystémoch sú značne prepletené a keďže spomaľovače horenia sú perzistentné, dochádza v rámci nich k **biomagnifikácií** – hromadenie toxickej látky v tkanivách organizmov v závislosti od ich potravnej stratégie (Obr. č. 2). Na začiatku biomagnifikácie sú teda bentické organizmy. Na špičke biomagnifikačnej pyramídy sa nachádzajú terminálni predátori, v ktorých telách sa teoreticky dajú očakávať najvyššie koncentrácie. V prípade akvatických ekosystémov reprezentujú túto skupinu napríklad vtáky, ale i človek (7).

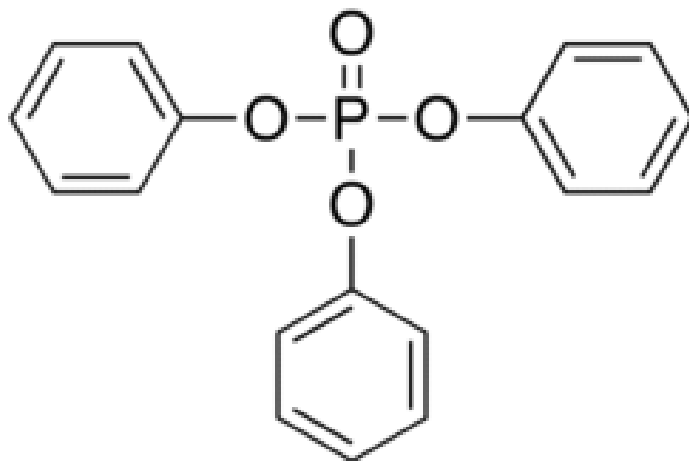


Obr. č. 2: Biomagnifikácia vo vodnom prostredí (10)

Existuje viacero vstupov bromovaných spomaľovačov horenia do sladkovodných ekosystémov. V dôsledku masovej aplikácie týchto látok do širokého spektra produktov či materiálov sa za zdroje považujú čističky odpadných vôd, bežný komunálny odpad či splachy z miest. Ruku v ruku s perzistenciou ide i recyklácia materiálov (najmä elektroniky), ktorá spôsobuje, že sa v prostredí stále zachovávajú pomerne vysoké koncentrácie kongenerov, ktoré sú už zakázané (7). Významnými lokálnymi zdrojmi sú skládky elektroniky (takzvané e-waste), ktoré sú vo veľkej miere rozšírené v rozvojových krajinách a v Číne. Neustály vývoj nových technológií vedie k zvyšujúcej sa produkcií elektronických odpadov, z ktorých **80% skončí v rozvojových krajinách**. V dôsledku neprepracovanej legislatívy a nízkych bezpečnostných limitov predstavujú elektronické skládky v týchto krajinách environmentálny problém. Medzi najznámejšie skládky elektronického odpadu patria skládky v Číne – Guiyu a Taizhou (11). Pri prieskumoch týchto a i ďalších zaťažených lokalít v Číne bol v riečnych **sedimentoch** najzastúpenejší kongener **BDE-209**. Jeho koncentrácie boli o dva rády vyššie (tisícky ng/l) než v lokalitách nezaťažených skládkou elektronického odpadu. Vzorky povrchovej vody obsahovali rádovo desatiny či jednotky nanogramov na liter, čo sa dalo očakávať v dôsledku hydrofóbného charakteru celej molekuly. Analýzy bioty poskytli veľmi zaujímavé výsledky. Koncentrácie PBDEs v bezobratlých a rybách sa nachádzali v rozmedzí pg až ng na gram tuku. Vyššie koncentrácie namerané v dravých rybách potvrdzujú biomagnifikáciu v rámci potravných sietí. Avšak na rozdiel od sedimentov, boli **v biologických tkanivách** zastúpené prevažne **ľahšie PBDEs** (BDE-47). Tento fakt je pravdepodobne daný relatívne silnou sorpciou BDE-209 na riečne sedimenty, v dôsledku čoho je nedostupný pre vodné organizmy. Koncentrácie vybraných PBDEs vo vtáctve sa merali iba na jednej zaťaženej lokalite. Tkanivo vtákov žijúcich v blízkosti skládky elektronického odpadu malo o dva rády vyššie koncentrácie PBDEs než v nezaťažených lokalitách (7).

Pred zákazom polybromovaných difenyléterov tvorili **fosfátové spomaľovače (PFRs)** horenia iba 20% z celkovo užívaných. Po tom, čo dodatky Štokholmskej úmluvy o PBDEs vstúpili v platnosť, sa na ne upriamila vyššia pozornosť, pretože sa nepovažujú za perzistentné a predstavovali teda alternatívu pre zakázané PBDEs. Začali sa používať do najrôznejších materiálov a dnešnej dobe sú už v životnom prostredí nachádzajú bez problémov merateľné a v zaťaženejších lokalitách sa nachádzajú aj vo vyšších koncentráciách. Za zdroje pre sladkovodné ekosystémy sa považujú komunálne odpady, skládky či čističky odpadných vôd. Existujú tri skupiny PFRs – **anorganické, organické a halogenované**. U organických PFRs sa rozoznávajú tri základné štruktúry – organofosfátové estery, fosfináty a fosfonáty. Príkladom organických PFRs môžu byť bisfenol-A difenyl fosfát či trifenyl fosfát. Halogenované PFRs obsahujú navyše aj atóm halogénu, ktorý stabilizuje celú molekulu (napríklad tris (chloropropyl)fosfát). Skupina fosfátových spomaľovačov horenia je veľmi rozmanitá, čo do štruktúry, vlastností i toxicity. Obecne u nich platí, že s nárastom molekulovej hmotnosti klesá ich rozpustnosť vo vode. Ľahké PFRs sa budú v akvatických ekosystémoch nachádzať aj vo vode, ťažké budú prítomné prevažne len v sedimentoch. Hodnoty  $K_{ow}$  sú u väčšiny molekúl kladné (sú viac lipofilné), hodnoty Henryho konštanty sú veľmi rôznorodé (12).

Hoci množstvo týchto látok je v prostredí ľahko degradovateľných, z toxikologického hľadiska sa nepovažuje táto skupina za úplne nevinnú. V dôsledku štruktúrnej rôznorodosti sem spadajú niektoré látky s pomerne bezvýznamnými, no iné s významnými toxickými účinkami. Príkladom relevantnej látky je **trifenyl fosfát** (Obr. č.3). Štúdie ukazujú, že táto látka pôsobí na organizmus ako **endokrinný disruptor**. Narušuje hladiny tyroxínu a trijódtyronínu a vedie k celkovej **zvýšenej estrogenite** u samcov i samičiek (13). Wang a kolektív svojimi experimentami na modelovom organizme *Danio rerio* predstavili i problematiku bioakumulácie a dokonca i prenosu tejto látky do ďalších generácií. Testovali environmentálne relevantné koncentrácie ( $1/150 EC_{50}$  a  $1/30 EC_{50}$ ) počas 19 dňovej expozície a 3 dňovej fázy očisty. Najvyššie koncentrácie namerali v svalovom tkanive (14). Ďalšie experimenty na rovnakom modelovom organizme poukazujú aj na **zhoršenú mieru reprodukcie** (15). S touto látkou je spájaná taktiež **neurotoxicita** (12). Všetky tieto efekty na úrovni organizmov sa môžu premietnuť do vyšších úrovní podobným spôsobom, aký bol spomínaný pri PBDEs – pokles abundancí, zmena vekového a pohlavného zloženia populácií, narušenie potravných reťazcov, ktoré môže viesť k narušeniu celkového fungovania sladkovodných ekosystémov (13).



Obr. č.3: Molekula trifenyl fosfátu.

Veľa bolo zistené, no veľa ešte treba zistiť. Z tohto stručného prehľadu je asi jasné, že problematika spomaľovačov horenia na bázy polybromovaných difenyl éterov sa ich zákazom v rámci Štokholmskej úmluvy rozhodne nekončí. Stále sa vynárajú nové otázky a problémy spojené s ich detekciou v prostredí, toxicitou či recykláciou, na ktoré je treba nájsť odpovede a riešenia. Moderný človek trávi čoraz viac a viac času vo vnútornom prostredí, z ktorého sa ťažko uniká v prípade požiaru, a práve preto požaduje legislatíva aplikáciu spomaľovačov takmer do všetkého, čím sme vnútri obklopení. Po zakázaní PBDEs musel prísť chemický trh s nejakými novými účinnými náhradami, ktoré nemali tak negatívne vlastnosti (PFRs). Avšak zdanlivé vyhovenie týmto kritériám, môže byť v prípade niektorých látok len dočasná neznalosť ich skutočných vlastností. Výsledok je, že do prostredia sa neuvolňuje len jedna skupina látok, ktorej toxické účinky už sčasti poznáme, ale práve obrovská **komplexná zmes** štruktúrne rôznorodých látok, ktorej stanovenie koncentrácie a toxických účinkov je veľmi náročné.

#### Použitá literatúra:

1. Malaj, E., von der Ohe, P. C., Grote, M., Kühne, R., Mondy, C. P., Usseglio-Polatera, P. & Schäfer, R. B. (2014). Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(26), 9549–9554. <https://doi.org/10.1073/pnas.1321082111>
2. Prednášky z predmetu Ekotoxikologie vodních ekosystémů, 2017
3. Zhang, M., Buekens, A. & Li, X. (2016). Brominated flame retardants and the formation of dioxins and furans in fires and combustion. *Journal of Hazardous*

- Materials*, 304, 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.014>
4. Stránka Štokholmskej úmluvy, dostupné z:  
<http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>  
(30.11.17)
  5. Sun, R., Luo, X., Tang, B., Chen, L., Liu, Y. & Mai, B. (2017). Bioaccumulation of short chain chlorinated paraffins in a typical freshwater food web contaminated by e-waste in south china: Bioaccumulation factors, tissue distribution, and trophic transfer. *Environmental Pollution*, 222, 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.060>
  6. Wei, G. L., Li, D. Q., Zhuo, M. N., Liao, Y. S., Xie, Z. Y., Guo, T. L. & Liang, Z. Q. (2015). Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure. *Environmental Pollution*, 196, 29–46.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.09.012>
  7. Yu, G., Bu, Q., Cao, Z., Du, X., Xia, J., Wu, M. & Huang, J. (2016). Brominated flame retardants (BFRs): A review on environmental contamination in China. *Chemosphere*, 150, 479–490. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.034>
  8. Vos, J. G., Becher, G., van den Berg, M., de Boer, J. & Leonards, P. E. G. (2003). Brominated flame retardants and endocrine disruption. *Pure and Applied Chemistry*, 75(11–12), 2039–2046.
  9. Wu, J. P., Luo, X. J., Zhang, Y., Chen, S. J., Mai, B. X., Guan, Y. T. & Yang, Z. Y. (2009). Residues of polybrominated diphenyl ethers in frogs (*Rana limnocharis*) from a contaminated site, South China: Tissue distribution, biomagnification, and maternal transfer. *Environmental Science and Technology*, 43(14), 5212–5217.  
<https://doi.org/10.1021/es901103y>
  10. Internetový zdroj (obrázok), dostupné z:  
[http://nile.riverawarenesskit.org/English/NRAK/RS\\_L3/html/biomagnification.html](http://nile.riverawarenesskit.org/English/NRAK/RS_L3/html/biomagnification.html)  
(30.11.17)
  11. Kiddee, P., Naidu, R. & Wong, M. H. (2013). Electronic waste management approaches: An overview. *Waste Management*, 33(5), 1237–1250.
  12. an der Veen, I., & de Boer, J. (2012). Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 88(10), 1119–1153.
  13. Liu, X., Jung, D., Jo, A., Ji, K., Moon, H. B., & Choi, K. (2016). Long-term exposure to triphenylphosphate alters hormone balance and HPG, HPI, and HPT gene expression in zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Toxicology and Chemistry*,

35(9), 2288–2296.

14. Wang, G., Shi, H., Du, Z., Chen, H., Peng, J., & Gao, S. (2017). Bioaccumulation mechanism of organophosphate esters in adult zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Pollution*, 229, 177–187.
15. Liu, X., Ji, K., Jo, A., Moon, H. B., & Choi, K. (2013). Effects of TDCPP or TPP on gene transcriptions and hormones of HPG axis, and their consequences on reproduction in adult zebrafish (*Danio rerio*). *Aquatic Toxicology*, 134–135, 104–111.