

8) Nové typy POPs

V následující kapitole jsou prezentovány látky, které jsou navrhovány do zařazení do Protokolu o persistentních organických polutantech připravených Úkolovou skupinou k Protokolu o persistentních organických polutantech a stavu jejich monitoringu v ČR.

Perfluorované kontaminanty

V posledních několika letech je při sledování zátěže životního prostředí různými skupinami chemických látek pozornost soustřeďována nejen na „klasické“ halogenované kontaminanty jako jsou polychlorované bifenylly (PCB) či organochlorové pesticidy (OCP), mezi něž se řadí DDT a jeho metabolity DDE a DDE či lindan, ale stále více se také zaměřuje na bromované retardátory hoření (BFR) a na „relativně novou“ skupinu organických polutantů, kterou jsou perfluorované látky.

Perfluoroalkylované sloučeniny (PFAS) je společný název pro skupinu syntetických fluorovaných látek, včetně jejich oligomerů a polymerů. Tato skupina zahrnuje několik set sloučenin rozdělených podle struktury do 23 kategorií. Důležitými podskupinami jsou perfluorované organické surfaktanty a fluorované organické polymery. Mezi nejsledovanější zástupce perfluorovaných sloučenin patří perfluorooktansulfonát a jeho soli (PFOS), kyselina perfluorooktanová (PFOA) a perfluorooktansulfonamid (FOSA).



Obr. 8.1: Sledované analyty.

V technických směsích kolísá délka alkylovaného perfluorovaného řetězce od 4 do 20 atomů uhlíku, většina dostupných dat se však týká sloučenin s osmi atomy uhlíku. Vzhledem k tomu, že se PFAS v prostředí degradují téměř výhradně na PFOS a PFOA, představují tyto dvě látky nejvýznamnější sloučeniny z celé skupiny perfluorovaných látek.

Perfluorované sloučeniny mají výjimečné fyzikální a chemické vlastnosti, které je činí cennými při použití v různých odvětvích. Jsou to látky chemicky inertní, vysoce tepelně stabilní, hydrofobní (odpuzují vodu), ale i oleofobní (odpuzují olej) povahy. Pro tyto schopnosti jsou používány jako pomocná činidla při výrobě přípravků k ošetření povrchů různých předmětů, při výrobě polovodičů až po aditiva do hasicích pěn. PFOA se také používá jako pomocné činidlo při výrobě polytetrafluorethylenu známého spíše pod názvy Teflon, Gore-Tex nebo Scotchgard.

Vlastnosti, pro které jsou tak užitečné ve výše zmíněných aplikacích, jsou zároveň důvodem, proč jsou tyto látky tak nebezpečné pro životní prostředí, pokud dojde k jejich průniku. V běžných podmínkách nepodléhá perfluorovaný řetězec fotolýze, hydrolýze ani biodegradaci. PFOS a PFOA jsou konečnými produkty pouze částečné degradace ostatních perfluorovaných látek. V životním prostředí jsou obě tyto látky velmi perzistentní, PFOS má však na rozdíl od PFOA vysoký bioakumulační potenciál. S ohledem na unikátní fyzikální vlastnosti se však na rozdíl od běžných perzistentních organických polutantů (POPů) tyto látky neakumulují v tukové tkáni, nýbrž dochází k vazbě na proteinovou složku tkání

(kumulace probíhá zejména v játrech). Mezi škodlivé účinky sledované na vodních i suchozemských organismech při příjmu vyšších dávek patří hepatotoxicita, negativní vliv na gastrointestinální trakt, úbytek tělesné váhy, křeče, dále vliv na reprodukční cyklus a poruchy vývoje plodu, v krajním případě až smrt. Epidemiologické studie naznačují souvislost mezi expozicí a incidencí rakoviny močového měchýře u lidí exponovaných PFOS.

Vzhledem k tomu, že přítomnost PFOS byla zjištěna v organismech ptáků, ryb a savců, je zřejmé, že tato látka může pronikat do potravních řetězců. Vyšší hladiny PFOS byly pozorovány spíše v průmyslových a obydlených oblastech. Alarmující je však skutečnost, že přítomnost PFOS byly zjištěna i ve tkáních zvířat z arktických oblastí, daleko od antropogenních zdrojů.

Přestože zatím neexistují předpisy limitující používání perfluorovaných látek ani limity pro jejich hladiny v životním prostředí, je v současné době snahou jejich aplikaci postupně eliminovat a nahrazovat je jinými látkami, které jsou lépe odbouratelné a nemají vliv na životní prostředí.

Na základě nedávno realizovaných studií týkajících se výskytu PFOS a PFOA bylo potvrzeno, že se jedná o globální kontaminanty, a to jak v abiotické, tak i v biotické složce prostředí, včetně člověka. Tyto nálezy spolu s dostupnými toxikologickými daty ovlivnily chemický průmysl natolik, že v roce 2000 oznámil největší světový producent perfluorovaných látek, americká společnost 3M, dobrovolné odstavení výrobní linky. Problematikou perfluorovaných sloučenin, resp. riziky pro konzumenty v důsledku dietární expozice, se v současné době zabývá i pracovní skupina Evropského úřadu pro bezpečnost potravin (European Food Safety Authority).

Perfluorované sloučeniny mohou do organismu proniknout orální cestou, inhalací nebo v malé míře také dermální cestou. Po vstupu do organismu dochází k adsorpci a jejich distribuci zejména do jater a tělních tekutin a posléze se váží proteinovou složku tkání. Látky jsou z organismu člověka postupně vylučovány, nicméně vzhledem k současně probíhající expozici neexistuje prakticky žádná pravděpodobnost, že jsou z lidského organismu během života zcela eliminovány. Odhaduje se, že polovinu přijatého množství PFOS lidské tělo vyloučí přibližně za 9 let, PFOA za 1 – 3 roky.

Ústav chemie a analýzy potravin, VŠCHT Praha

<http://www.vscht.cz/zkp/>

Studie: Perfluorované kontaminanty ve vodním ekosystému České republiky

Řešitelé: Jana Pulkrabová¹, Petra Hrádková¹, Jan Poustka¹, Jana Hajšlová¹, Monika Tomaniová¹ a Tomáš Randák²,

¹ VŠCHT Praha, Ústav chemie a analýzy potravin

² Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický ve Vodňanech

V letech 2005 až 2007 realizoval Ústav chemie a analýzy potravin, VŠCHT Praha, jako první v České republice, monitorizační studii s cílem získat údaje o míře zatížení životního prostředí ČR a především vodního ekosystému touto skupinou látek. Ve spolupráci s Výzkumným ústavem rybářským a hydrobiologickým ve Vodňanech byly v jednotlivých letech provedeny odběry vzorků jater jelce tlouště (*Leuciscus cephalus*) a cejna velkého (*Abramis brama*) v 18-ti vybraných lokalit na různých tocích ČR.

V prvním roce monitoringu byl proveden screening výskytu perfluorovaných látek ve vodním ekosystému dvou největších českých řek Vltavy a Labe. Výsledky této pilotní studie, porovnávající obsahy PFOS v játrech cejna velkého a jelce tlouště, byly publikovány v ročníce MŽP v roce 2006.

V následujících letech 2006 a 2007 pak byly vyšetřovány na obsah perfluorovaných látek játra jelce tlouště ve vybraných lokalitách několika českých řek (obr. 8.2).

Nejčastěji detekovaným polutantem v játrech jelce tlouště ve sledovaných lokalitách ve všech letech byl PFOS. Zjištěné hladiny se pohybovaly v rozmezí 10,1 – 198,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ matrice. V roce 2006 byla jeho přítomnost prokázána ve 14-ti z celkového počtu 16-ti vyšetřovaných vzorků. V následujícím roce 2007 byl potom PFOS nalezen v 9-ti ze 13-ti sledovaných lokalit. Porovnání nálezů PFOS ve sledovaných lokalitách je zobrazeno na obrázku 8.3. Pouze ve 2 lokalitách, Vltava – Zelčín a Labe – Obříství se podařilo realizovat odběr jelce tlouště ve všech třech letech studie. Tyto lokality ležící na dolním a středním toku zmíněných řek patří vedle lokalit Ohře – Terezín a Labe – Děčín mezi nejvíce kontaminované oblasti PFOS. Výsledky zjištěné v těchto místech byly 2 až 3x vyšší v porovnání s ostatními lokalitami a velmi pravděpodobně se v jejich blízkosti nachází příslušné emisní zdroje. Při pohledu na celou ČR a na rozmístění kontaminovaných lokalit lze konstatovat, že nejvyšší zátěž byla zaznamenána v oblasti severních Čech. Vzhledem k tomu, že PFAS se v ČR nevyráběly ani nevyrábějí a ani není přesně známo jejich použití v ČR, nelze zatím přesně určit místo původu / úniku těchto látek; toto bude předmětem dalšího výzkumu.

Dalšími sledovanými perfluorovanými kontaminanty byly PFOA a FOSA. První zmíněná látka nebyla zaznamenána v žádném ze vzorků vyšetřovaných v průběhu let 2005 – 2007. V případě FOSA byla jeho přítomnost prokázána ve 13-ti ze 16-ti vzorků jelce tlouště. Mezi jednotlivými lokalitami nebyly zaznamenány výrazné rozdíly, zjištěné nálezy se pohybovaly mezi 5,6 a 8,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ matrice. Obsahy PFOS a FOSA ve sledovaných lokalitách v roce 2006 dokumentuje obrázek 8.4. Jak je výše uvedeno, obsahy FOSA v játrech analyzovaných vzorků byly srovnatelné. Naopak v případě PFOS byly rozdíly až řádové; nejvíce zatížená je lokalita Bílina – Trmice.

Hladiny PFOS zjištěné v játrech jelce tlouště v ČR odpovídají v Evropě publikovaným údajům o nálezech PFOS v játrech sladkovodních druhů ryb, které se pohybují od 5 do 551 $\mu\text{g kg}^{-1}$ matrice.

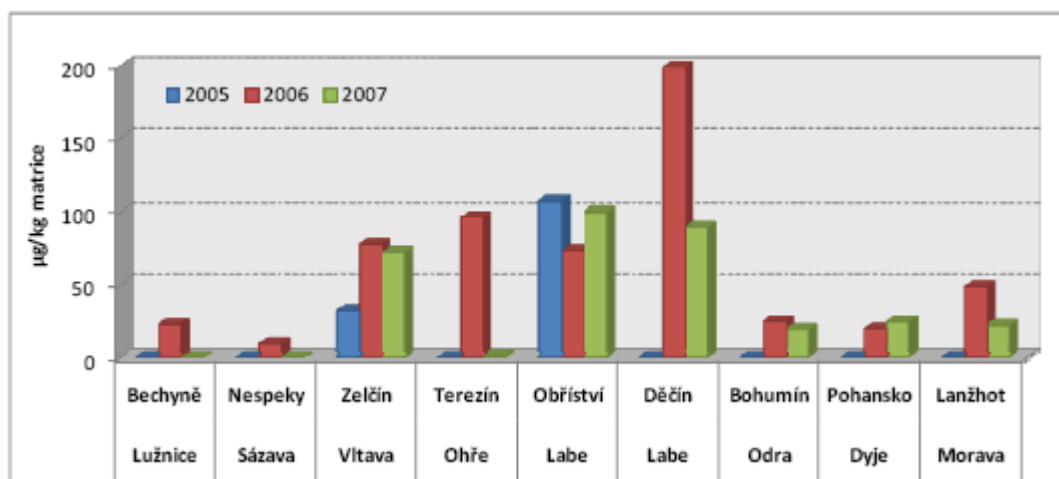
V následujících letech bude monitoring vodního ekosystému České republiky pokračovat, a to nejen vyšetřováním jater vybraných druhů ryb, kterými jsou jelec tloušť, parma obecná, cejn velký a okoun říční, ale studie bude rozšířena i o další environmentální matrice jako je svalovina ryb, říční sediment, říční a odpadní voda apod.

Nedávné studie uvádějí i nálezy PFOS a PFOA v mateřském mléce, což identifikuje tuto matrici jako vhodný indikátor zátěže populace těmito škodlivinami.

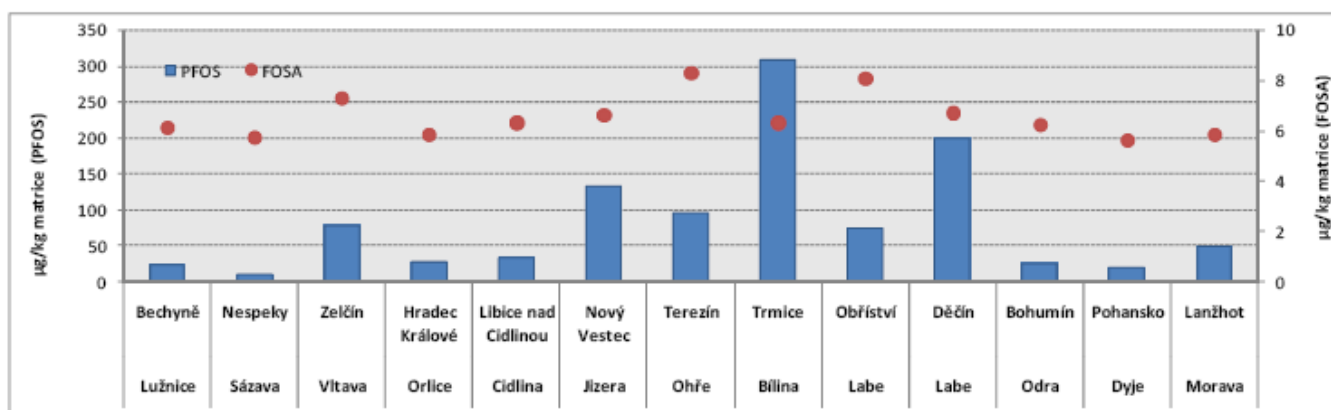
Tato studie byla realizována v rámci projektů NPV II (BIOBROM-2B06151) a COST 636 financovaných MŠMT ČR.



Obr. 8.2: Přehled lokalit sledovaných v průběhu let 2005 – 2007.



Obr. 8.3: Nálezy PFOS v játrech jelce tlouště odebraných ve vybraných lokalitách v průběhu let 2005-2007.



Obr. 8.4: Nálezy PFOS a FOSA v játrech jelce tlouště ve vybraných lokalitách v roce 2006.