

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

NETRADIČNÍ HALEGONDERIVÁTY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ:  
PERFLUOROVANÉ SLOUČENINY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

JOSEF KALIVODA

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

## NETRADIČNÍ HALEGONDERIVÁTY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ: PERFLUOROVANÉ SLOUČENINY

NON-TRADITIONAL HALOGENDERIVATIVES IN THE ENVIRONMENT: PERFLUORINATED  
COMPOUNDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

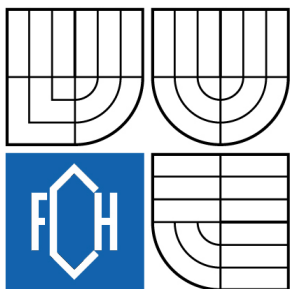
JOSEF KALIVODA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JOSEF ČÁSLAVSKÝ, CSc.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce	<b>FCH-BAK0222/2007</b>	Akademický rok: <b>2007/2008</b>
Ústav	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka)	<b>Kalivoda Josef</b>	
Studijní program	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)	
Vedoucí bakalářské práce	<b>doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.</b>	
Konzultanti bakalářské práce		

### Název bakalářské práce:

Netradiční halegonderiváty v životním prostředí: perfluorované sloučeniny

### Zadání bakalářské práce:

Zpracování literární rešerše zaměřené na osud perfluorovaných sloučenin v životním prostředí

### Termín odevzdání bakalářské práce: 16.5.2008

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

---

Josef Kalivoda  
student(ka)

---

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Vedoucí práce

---

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

---

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce je zaměřena na netradičních halogenderiváty v životním prostředí, konkrétně perfluorované organické látky. Hlavní pozornost je soustředěna na charakteristiku těchto sloučenin, způsob jejich výroby, možnosti úniku do životního prostředí, a jejich koncentrace ve složkách abiotické a biotické sféry. Dále je diskutována degradace a toxicita těchto látek.

Závěr je věnovaný analytickým metodám stanovení perfluorovaných organických sloučenin, způsobům vzorkování, zacházení se vzorky, možnosti analyzování z jednotlivých složek životního prostředí.

## **ABSTRACT**

This bachelor's thesis is devoted to unusual halogenated compounds in environment, particularly perfluorinated organic compounds. The main attention is paid to characteristic of these compounds, possible ways of production, emissions to environment, concentration in biotic and abiotic sphere. Further, degradation and toxicity of these compounds are discussed.

Finally, analytical methods commonly used for determination of perfluorinated organic compounds, ways of sampling, sample treatment and analysis of particular environmental samples are mentioned too.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Perfluorované organické sloučeniny, osud v životním prostředí

## **KEYWORDS**

Perfluorinated organic compounds, environmental fate

KALIVODA, J. *Netradiční halegonderiváty v životním prostředí: perfluorované sloučeniny*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 42 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Josef Čáslavský, CSc.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## OBSAH

Úvod.....	7
Charakteristika vybraných perfluorovaných organických látek.....	8
Výroba vybraných fluorovaných organických sloučenin.....	10
Využití perfluorovaných organických látek.....	12
Ošetření povrchů tkanin, koberců, textilií, papíru, kůže.....	13
Ochrana papírů a obalových materiálů.....	13
Pokovování.....	13
Hasící pěny.....	13
Průmyslové a domácí čistící prostředky.....	13
Nátěrové hmoty a aditiva nátěrových hmot.....	14
Fotografický průmysl.....	14
Fotolitografie a výroba polovodičů.....	14
Hydraulické kapaliny v leteckém průmyslu.....	14
Další použití.....	15
Zdroje a výskyt perfluorovaných organických sloučenin v životním prostředí.....	15
Zdroje úniku do životního prostředí.....	15
Tkaniny, koberce, textilie, kůže.....	15
Polymery.....	15
Papír a obalové materiály.....	16
Hasící pěny.....	16
Čističky odpadních vod.....	16
Hydraulické kapaliny v leteckém průmyslu.....	16
Výskyt perfluorovaných organických sloučenin v životním prostředí.....	16
Výskyt perfluorovaných organických sloučenin v živých organismech.....	17
Výskyt perfluorovaných organických sloučenin u člověka.....	19
Osud perfluorovaných látek v životním prostředí.....	21
Biodegradace perfluorovaných organických sloučenin.....	22
Fotolytická degradace.....	23
Hydrolyza perfluorovaných organických sloučenin.....	24
Bioakumulace perfluorovaných organických sloučenin.....	24
Toxikologie perfluorovaných látek.....	25
Toxické účinky ve vodním ekosystému.....	26
Toxické účinky na sladkovodní organismy.....	26
PFOS.....	26
PFOA.....	27
Toxické účinky na mořské organismy.....	28
Toxické účinky na savce.....	28
PFOS.....	28
PFOA.....	29
Analytické metody stanovení perfluorovaných organických sloučenin.....	30
Analýza vzorků vody.....	30
Vzorkování.....	30
Úprava vzorku a čištění.....	31
Metoda stanovení.....	31
Analýza sedimentů, odpadního kalu a půd.....	31

Vzorkování .....	31
Úprava vzorku a čištění .....	32
Metoda stanovení .....	32
Analýza vzduchu .....	32
Analýza vzorků biologického původu.....	33
Závěr.....	36
Seznam použitých zdrojů .....	38
Seznam použitých zkratk.....	41

## ÚVOD

Přítomnost organických sloučenin fluoru ve vzorcích lidské krve byla poprvé zmíněna již v roce 1968. Prvotní debaty probíhaly už na počátku osmdesátých let, ale výskyt organických sloučenin fluoru u člověka se podařilo potvrdit až v polovině let devadesátých. Se zdokonalováním analytických metod se postupně podařilo identifikovat celou řadu látek této skupiny.

Perfluorované sloučeniny se řadí, na základě současných poznatků, do skupiny perzistentních organických polutantů s bioakumulačním potenciálem. Jde o další skupinu halogenovaných kontaminantů, která se vedle polychlorovaných a polybromovaných látek projevuje negativními účinky na životní prostředí. Z hlediska negativního dopadu těchto látek na životní prostředí mají v současné době největší význam dva zástupci této skupiny: perfluorooktansulfonát a jeho soli (PFOS) a perfluoroktanová kyselina (PFOA).

Výskyt těchto látek v životním prostředí je přímým důsledkem antropogenní činnosti člověka ve druhé polovině 20. století. Vynikající vlastnosti těchto látek je předurčovaly (a v některých případech stále předurčují) k širokému využití jak na poli průmyslu, zejména tedy v obalovém a papírenském, fotografickém, textilním a leteckém průmyslu, ale i při výrobě polovodičů nebo při pokovování a také i v oblasti spotřebního zboží (jako například ochranná vrstva na povrchu nádobí) a zdravotnictví.

V počátcích se výzkum těchto látek zaměřoval na těkavé halogenované sloučeniny, především freony. V současné době se výzkum orientuje na ostatní skupiny halogenovaných organických sloučenin, hlavně potom na fluorované uhlovodíky odvozené od perfluorooktanu. Studie z posledních let potvrdily přítomnost organických sloučenin fluoru ve složkách životního prostředí po celém světě. Znepokojující výsledky těchto studií ovlivnily chemický průmysl natolik, že největší světový producent perfluorovaných látek, americká společnost 3M, oznámila dobrovolné odstavení výrobní linky těchto látek. I přes to, že nebyly zjištěny žádné negativní dopady na životní prostředí v souvislosti se zjištěnou koncentrací fluorovaných organických polutantů, vzbudilo toto rozhodnutí mezinárodní zájem a dostalo se do povědomí vědeckých i nevědeckých kruhů. Mimo jiné byly zahájeny mezinárodní výzkumné projekty, jejichž cílem je zkoumat chování fluorovaných sloučenin v životním prostředí. Od roku 2002 existuje koncept posouzení nebezpečnosti pro PFOS. Současné výzkumy dále také zjišťují toxikologické a ekologické dopady PFOA a perfluorodekanolu na životní prostředí.

Kdysi tak vyhledávané a takřka unikátní vlastnosti této skupiny látek se v posledních letech jeví jako závažný problém, zejména tedy z hlediska bioakumulace, jak pro abiotickou i biotickou složku životního prostředí, tak pro člověka samého. Zejména perfluorooktansulfonát a jeho soli (PFOS) a perfluoroktanová kyselina (PFOA), které se v současné době považují za výsledný produkt degradace látek jim podobných a které se již v životním prostředí dále nerozkládají, jsou předmětem většiny studií z poslední doby zaměřených na perfluorované organické polutanty.

Stockholmská úmluva z roku 2001 má za úkol zakázat nebo alespoň snížit produkci persistentních organických polutantů (POP) na přijatelnou mez. Je však závazná pouze pro ty státy, které ji ratifikují; do 17. května 2007 se tak stalo v 146ti zemích světa. Na druhou stranu je třeba si uvědomit, že nestačí pouze zakázat nebo snížit produkci těchto látek na přijatelnou hranici, je také velice důležité snažit se hledat alternativy a možná řešení. To platí zejména pro ty sloučeniny ze skupiny POP, které do dnešních dnů nemají ekonomickou a ani politickou alternativu.



## CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH PERFLUOROVANÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK

Organické sloučeniny fluoru jsou látky, které ve své molekule obsahují atom uhlíku i atom fluoru. Většina organických sloučenin fluoru biogenního původu obsahuje pouze jeden atom fluoru na molekulu sloučeniny. Existuje 30 přírodních organických sloučenin fluoru [1], které jsou výsledkem biologických a geochemických procesů. [2] Perfluorované organické sloučeniny jsou skupinou synteticky vyrobených látek, v jejichž molekule jsou všechny atomy vodíku, které jsou vázány přímo na uhlík, nahrazeny atomy fluoru.

PFAS je skupina syntetických fluorovaných látek včetně jejich oligomerů a polymerů. Skupina perfluoroalkylovaných sloučenin obsahuje několik set zástupců a ti se rozdělují do 23 kategorií. [4]

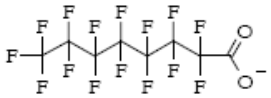
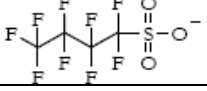
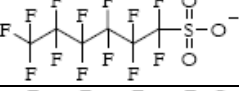
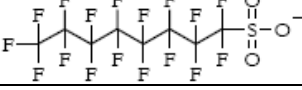
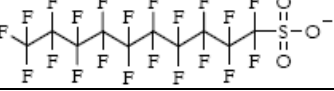
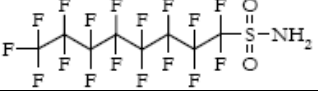
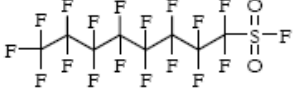
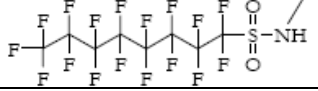
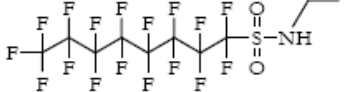
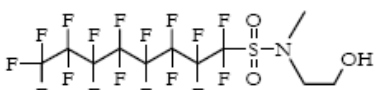
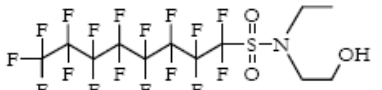
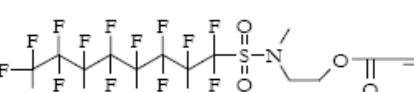
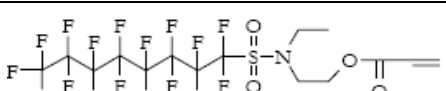
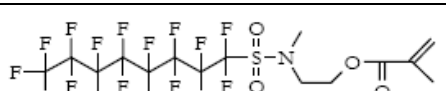
Skupina perfluorovaných organických sloučenin vyniká zejména svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Perfluorované organické sloučeniny s dlouhým uhlíkovým řetězcem, včetně PFOS, jsou látky jak hydrofobní, tak i hydrofilní povahy. Jedná se o látky povrchově aktivní, respektive mají schopnost snižovat povrchové napětí. Jsou vysoce termostabilní. Taktéž odolávají působení silných kyselin i zásad, jsou tedy značně chemicky odolné. Tyto vlastnosti se přisuzují velice pevné vazbě mezi atomem uhlíku a fluoru. [4]

*Tabulka 1 Kategorie perfluoroalkylovaných sloučenin [3]*

Kategorie	Typ sloučenin	Počet zástupců
1	Perfluoroalkylsulfonát	18
2	Deriváty perfluoroalkylsulfonátů	10
3	Perfluoroalkylsulfonamidy	60
4	Deriváty perfluoroalkylsulfonamidalkoholů	12
5	Deriváty perfluoroalkylsulfonamidfosporečnanů	6
6	Deriváty perfluoroalkylsulfonamidglycinů	6
7	Deriváty perfluoroalkylsulfonamidpolyetoxylátů	7
8	Deriváty perfluoroalkylsulfonamidaminopropylů	28
9	Deriváty perfluoroalkylsulfonamidchromitých komplexů	6
10	Perfluorokarboxylové kyseliny	29
11	Fluorosulfonamidy	1
12	Fluoroestery	5
13	Fluorothioestery	9
14	Fluorokarboxiláty	3
15	Fluoroethany	2
16	Fluoroalkoholy	14
17	Fluoroakryláty	84
18	Fluorofosfáty	8
19	Deriváty fluoroalkoholů	5
20	Perfluorosulfonamidakrylátové polymery	13
21	Fluoroakrylátové polymery	10
22	Perfluoroalkyl a -alkoxy silany	6
23	Perfluorofosforitany	4

Tabulky 2a, 2b uvádí látky, na něž je výzkum v současné době zaměřen. Sloučeniny jsou rozděleny dle způsobu jejich průmyslové výroby, což bude diskutováno v další kapitole.

Tabulka 2a Přehled perfluorovaných látek vyráběných ECF syntézou

Zkratka	Celý název	Strukturní vzorec	Pozn.*	Ref
PFOA	Perfluorooktanová kyselina		1, 3	3
PFBS	Perfluorobutansulfonát		1	3
PFHxS	Perfluorohexansulfonát		1	3
PFOS	Perfluorooktansulfonát		1	3
PFDS	Perfluorodekansulfonát		N/A	13
PFOSA	Perfluorooktansulfonamid		N/A	4
POSF	Perfluorooktansulfonyl-fluorid		2	3, 4
N-MeFOSA	N-Methylperfluorooktansulfonamid		2	3, 4
N-EtFOSA	N-Ethylperfluorooktansulfonamid		2	3, 4
N-MeFOSE	N-Methylperfluorooktansulfonamidoethanol		2	3
N-EtFOSE	N-Ethylperfluorooktansulfonamidoethanol		2	3
N-MeFOSEA	N-Methylperfluorooktansulfonamidoethylakrylát		4	3
N-ETFOSEA	N-Ethylperfluorooktansulfonamidoethylakrylát		3, 4	3
N-EtFOSEMA	N-Ethylperfluorooktansulfonamidoethylmethakrylát		3, 4	3

Tabulka 2b Přehled perfluorovaných látek vyráběných telomerací

Zkratka	Celý název	Strukturní vzorec	Pozn.*	Ref.
6:2 FTOH	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktanol		2	3
8:2 FTOH	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodekanol		2	3
10:2 FTOH	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorododekanol		N/A	5
6:2 FTA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktylakrylát		4	3
8:2 FTA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodekylakrylát		4	3
6:2 FTMA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktylmethakrylát		4	3
8:2 FTMA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodekylmethakrylát		4	3

Pozn.\* 1 – nejpravděpodobnější produkt degradace, 2 – důležitý meziprodukt výroby, 3 – důležitý komerční produkt, 4 – důležitý monomer při výrobě polymerů, N/A – bližší informace nejsou známy.

Perfluorooktansulfonát a jeho soli nejsou příliš těkavé látky. Díky jejich povrchově aktivním vlastnostem se mohou vázat na prachové částice a mohou tak migrovat na velice dlouhé vzdálenosti. N-EtFOSE, N-MeFOSE, N-MeFOSA, N-EtFOSA a PFOSA mají těkavější charakter. Z toho plyne, že tyto látky mohou setrvávat v atmosféře v plynném stavu, nebo mohou kondenzovat na přítomné prachové částice a být unášeny na dlouhé vzdálenosti. Prostřednictvím vodních srážek mohou být deponovány na zemský povrch. [2]

Tabulka 3 Přehled vybraných sloučenin a jejich vybraných vlastností [3]

Sloučenina	Rozpustnost v H <sub>2</sub> O [g/l]	Tlak sytých par [Pa]	Henryho konstanta [atm · m <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> ]
PFOS (K <sup>+</sup> )	5,19 · 10 <sup>-1</sup>	3,31 · 10 <sup>-4</sup>	3,4 · 10 <sup>-9</sup>
PFBS	5,1 · 10 <sup>1</sup>	N/A	–
PFOA (H <sup>+</sup> )	9,5	7,0 · 10 <sup>1</sup>	4,6 · 10 <sup>-6</sup>
PFOA (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	> 5,00 · 10 <sup>2</sup>	< 1,3 · 10 <sup>-3</sup> /9,2 · 10 <sup>-3</sup>	< 1,1 · 10 <sup>-11</sup> /7,8 · 10 <sup>-11</sup>
N-EtFOSE	1,51 · 10 <sup>-4</sup>	5,04 · 10 <sup>-1</sup>	1,9 · 10 <sup>-2</sup>
N-EtFOSEA	8,9 · 10 <sup>-4</sup>	N/A	–
6:2 FTOH	1,2 – 1,7 · 10 <sup>-2</sup>	N/A	~ 1 · 10 <sup>-2</sup>
6:2 FTOH	1,40 · 10 <sup>-4</sup>	2,93	9,6 · 10 <sup>-2</sup>

N/A – bližší údaje nejsou známy

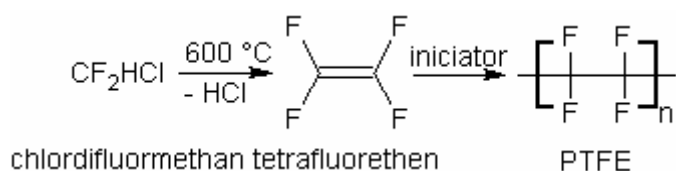
### Výroba vybraných fluorovaných organických sloučenin

Navzdory velice pevné vazbě mezi atomem uhlíku a atomem fluoru i tomu, že je fluor třináctý nejrozšířenější prvek v zemské kůře, existuje jen několik sloučenin biologického

původu obsahujících fluor. Tyto sloučeniny však obsahují pouze jeden atom fluoru ve své molekule. To je s největší pravděpodobností způsobeno značnou solvatační energií fluoridového iontu ve vodě. [7]

Jednou z prvních synteticky vyráběných organických sloučenin fluoru byly tzv. freony. Freony byly revolučním průlomem na poli vědy, který umožnil komerční využití chladniček a klimatizací. Použití freonů jako chladících náplní bylo také vůbec prvním komerčním využitím organických sloučenin fluoru. Jejich úspěch, trvající několik desítek let, přetrval až do poloviny sedmdesátých let dvacátého století, kdy se objevila Molinova – Rowlandova hypotéza úbytku ozonové vrstvy a vliv freonů na tento efekt. Následovala poměrně rychlá reakce ze strany fluorochemického průmyslu, který za freony úspěšně našel alternativu v podobě 1,1,1,2 - tetrafluoroethanu.

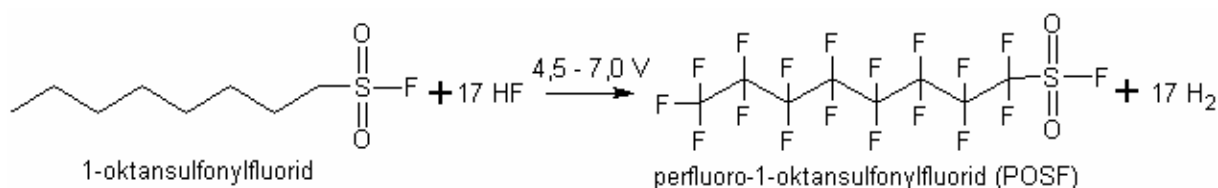
Dalším významným mezníkem v historii fluorovaných organických sloučenin bylo objevení polytetrafluorethylenu, známého pod obchodním názvem teflon. Objev teflonu odstartoval pravděpodobně dosud největší komerční uplatnění fluorovaných organických látek v oblasti fluoropolymerů.



Obrázek 1 Schéma reakce výroby PTFE

Významnou skupinou mezi perfluorovanými organickými sloučeninami jsou perfluoroalkylové sloučeniny. V současné době se využívá dvou postupů při výrobě PFAS:

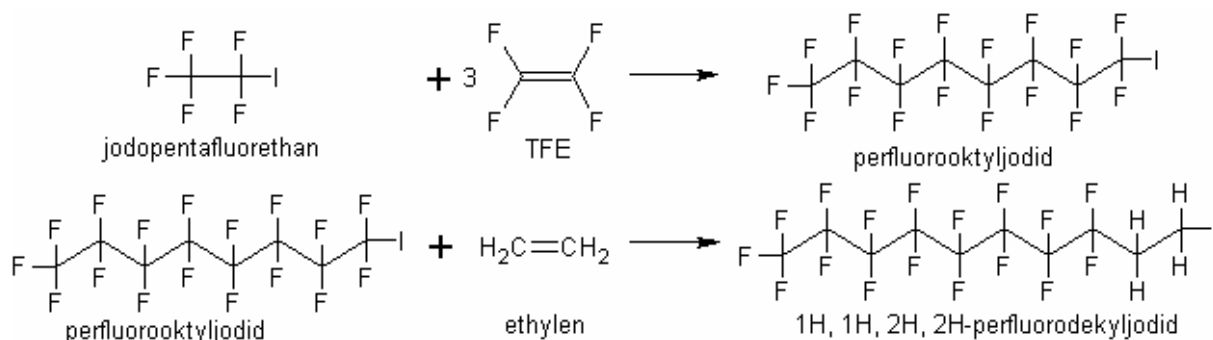
*Elektrochemická fluorace (ECF)* – výchozí organická sloučenina je rozpuštěna nebo dispergována do bezvodé kyseliny fluorovodíkové. Na takto připravenou směs se následně působí stejnosměrným elektrickým proudem, což má za následek, že všechny atomy vodíku v organické sloučenině jsou nahrazeny atomy fluoru. [3] Taktéž platí, že násobné vazby mezi atomy uhlíku budou nasyceny atomy fluoru. [8]



Obrázek 2 Příklad procesu ECF

V průběhu ECF procesu může dojít k fragmentaci alkylových řetězců, proto výsledný produkt obsahuje řadu různých nečistot. Tímto způsobem lze připravit všechny typy perfluorovaných látek, v závislosti na výchozích látkách i jejich čistotě. Od roku 1946 vlastní licenci na tento způsob výroby firma 3M a tímto způsobem také PFOS a PFOA skutečně vyráběla, až do dobrovolného zastavení své výroby. [3, 8] Tento způsob výroby je relativně levný. [10]

*Telomerace* – jde o dvoustupňovou radikálovou reakci za vzniku polymerního produktu z příslušného monomeru a iniciátoru. V průběhu telomeračního procesu reaguje jodopentafluorethan s *n* jednotkami tetrafluorethenu.



Obrázek 3 Příklad telomerace se třemi jednotkami TFE

Tímto výrobním postupem se docílí nevětvených řetězců s malým obsahem vedlejších produktů, avšak za cenu neúplně fluorovaných hlavních produktů a poměrně vysoké ceny. [3, 9] V druhé fázi výrobního procesu pak dochází k nahrazení atomu jódu za některou z funkčních skupin. Pouze dva důležité produkty mohou být syntetizovány přímo z  $\text{C}_n\text{F}_m\text{I}$  a sice perfluorokarboxylová kyselina (využívající oleum jako reaktantu) a perfluoroalkansulfonylchlorid (využívající  $\text{SO}_2/\text{Zn}$  a  $\text{Cl}_2$ ). Zbylé produkty se vyrábí přes meziprodukt  $\text{R}_F\text{C}_2\text{H}_4\text{X}$ , kde  $\text{R}_F$  je perfluorovaná alkylová skupina. [3] Tento způsob výroby je využíván u firem DuPont, Atofina, Clariant, Daikan a Asahi Glass. [9]

## VYUŽITÍ PERFLUOROVANÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK

Díky svým vyhledávaným vlastnostem našly perfluorované organické sloučeniny široké uplatnění v různých oblastech lidské činnosti.

Dřívější využití PFAS byly zejména:

- ošetření povrchů tkanin, koberců, textilií, papíru, kůže
- výroba insekticidů, pesticidů
- nátěrové hmoty resp. aditiva nátěrových hmot
- výroba čistících prostředků pro domácí i průmyslové využití

PFAS se v těchto aplikacích již nevyužívají kvůli výrazně snížené produkci těchto látek. [4] V současné době nacházejí PFAS uplatnění v těchto odvětvích:

- fotografický průmysl
- fotolitografie
- výroba polovodičů
- v hydraulických kapalinách
- při výrobě pokovovaných předmětů
- v již vyrobených hasících přístrojích, jako aditivum hasících pěn

Perfluorované alkoholy také našly své místo v raketové technice, při mazání kyslíkových kompresorů nebo jako maziva v ponorkách. [11]

Tabulka 4 Přehled odhadované současné spotřeby PFOS a látek příbuzných v EU [4]

Průmyslový sektor	Množství (kg/rok)
Fotografický průmysl	1 500
Fotolitografický průmysl a polovodiče	500
Hydraulické kapaliny	730
Výroba pokovovaných předmětů	2 500

## **Ošetření povrchů tkanin, koberců, textilií, papíru, kůže**

Při úpravách těchto materiálů se využívalo schopností PFOS modifikovat povrchová vlákna a tím materiálu propůjčit zvýšenou odolnost proti znečištění, olejovitým látkám a vodě.

Princip spočívá v navázání molekuly PFOS perfluorovanou částí směřující ven z povrchu materiálu. Perfluorovaná část směřující ven z povrchu tkaniny snižuje povrchovou energii materiálu a také přispívá k ochranné bariéře proti olejovitým látkám a vodě.

Od ukončení výroby PFOS látek firmou 3M se již od této aplikace upustilo. [4]

## **Ochrana papírů a obalových materiálů**

V obalovém a papírenském průmyslu se opět využívalo schopnosti PFOS odpuzovat vodu i olejovité kapaliny a celkově zvýšit odolnost materiálu. Podle firmy 3M se perfluorované látky využívaly na úpravu potravinářských obalových materiálů (např. krabice, tašky, obaly potravin), talířů, ale třeba také jako materiál na výrobu kartonů, krabic nebo dětských maškarních masek. S ukončením výroby PFOS firmou 3M se již upustilo od těchto aplikací. [12]

Obalové materiály, zejména ty potravinové, jsou v současné době ošetřovány fluorovanými telomery. [4]

## **Pokovování**

Perfluorované organické sloučeniny našly uplatnění také při pokrývání kovů ochranou vrstvou, zejména tedy při chromování, anodickém pokovování, nebo kyselém moření kovů.

PFOS mají schopnost snižovat povrchové napětí pokovovacího roztoku, čímž se snižuje vypařování kyseliny chromové. K omezení výparů šestimocného chromu se dříve využívalo extrakce. Šestimocný chrom je totiž, jak známo, prokázaný karcinogen. [4]

## **Hasící pěny**

Neefektivnějším prostředkem při boji proti většině požárům vždy byla, a stále ještě je, voda. V případě vzplanutí hořlaviny, které mají nižší hustotu než je hustota vody (hořlaviny třídy B), se použití vody stává neefektivní. Důvodem je právě zmíněná hustota; hořící kapaliny, mající nižší hustotu, než je hustota vody, budou vždy plavat na hladině vody. Proto v těchto případech nelze použít vodu jako hasící prostředek. Tento problém byl odstraněn zavedením hasících pěn. [4]

Hasící pěny vznikají interakcí koncentrátu (forma ve které se pěna uchovává) a vzdušné vlhkosti, čímž se vytvoří pěna. Takto vytvořená pěna pak pokryje povrch hořlaviny (má nižší hustotu než hořící kapalina resp. směs hořících kapalin) a tím dojde k uhašení požáru. [4]

Hasící pěny se dají rozdělit do dvou hlavních kategorií:

- hasící pěny s obsahem fluoru (některé typy obsahují látky příbuzné PFOS)
- hasící pěny neobsahující fluor

Od ukončení výroby perfluorovaných organických sloučenin firmou 3M se využití těchto látek v hasících pěnách radikálně snížilo. [4]

## **Průmyslové a domácí čistící prostředky**

PFOS a látky příbuzné se v minulosti používaly také jako povrchově aktivní přísady v řadě čistících prostředků, jako jsou zásadité čistící prostředky, leštící přípravky na podlahy nebo šampóny. [4]

## **Nátěrové hmoty a aditiva nátěrových hmot.**

Výrobou nátěrových hmot a aditiv nátěrových hmot na bázi fluorovaných polymerů se rovněž zabývala zmíněná firma 3M (před odstavením své výroby). V těchto polymerech byl obsah zbytků fluorovaných uhlovodíků v množství 4 % a méně. Aditiva se ředila vodou nebo butylacetátem, případně se neředila vůbec. Nátěrové hmoty s těmito aditivy dodávaly povrchům, na které byly aplikovány, zvýšenou odolnost proti špíně a hydrofobní povahu. Další typy se využívaly na ochranu různých dlaždic a povrchů (mramor, beton). Není však jasné, které z těchto produktů byly na bázi PFOS a příbuzných látek. Dle průzkumu Britské federace nátěrových látek bylo zjištěno, že využití PFOS a látek příbuzných je v tomto odvětví velice omezené. [4]

## **Fotografický průmysl**

Látky na bázi PFOS se využívají jako příměsi do různých směsí, které se dále aplikují na fotografický film, papír a tiskařské desky. Využívají se jako:

- surfaktanty
- látky ovlivňující elektrostatický náboj
- látky ovlivňující tření
- látky odpuzující nečistoty
- látky ovlivňující adhezi.

Pomocná činidla na bázi PFOS disponují unikátní kombinací povrchově aktivních vlastností, které nenalezneme v žádném jiném pomocném činidle. Pro využití těchto vlastností stačí jen malé množství perfluorovaných látek, což je velice důležité, neboť s přibývajícím množstvím nefotoaktivního materiálu se tvoří tlustší vrstva fotografického média a tím se snižuje schopnost tvořit ostřejší snímky. Naopak s použitím perfluorovaných látek již v malém množství lze dosáhnout požadovaných vlastností ve velice tenké vrstvě fotografického média, čímž se schopnost tvořit ostré snímky zachovává. [4]

## **Fotolitografie a výroba polovodičů**

Výroba polovodičů se skládá celkem z pěti set kroků, kde jen fotolitografie zahrnuje na 150 z nich. Fotolitografie je nejdůležitější fází a je klíčová pro úspěšné provedení následujících kroků i celého procesu. Při fotolitografické pasáži dochází k tvarování vrstev na povrchu křemíkové desky. Je také součástí miniaturizace polovodičových součástek. PFOS se také používá jako příměs do materiálu, ze kterého se vyrábí antireflexní vrstva, čehož se také využívá při výrobě polovodičů. [4]

## **Hydraulické kapaliny v leteckém průmyslu**

Hydraulické kapaliny v sektoru leteckého průmyslu se v počátcích využívaly v hydraulických brzdách. S rostoucí rychlostí i mohutností letadel rostly zároveň i nároky na jejich brzdící elementy. Hydraulické kapaliny se stávaly čím dál nezbytnější. Zvýšená produkce hydraulických kapalin odstartovala ve čtyřicátých letech, přičemž válečná produkce vedla k vývoji ohnivzdorných hydraulických kapalin. První ohnivzdorná hydraulická kapalina spatřila světlo světa kolem roku 1948 a byla založena na principu esteru kyseliny fosforečné. Tento krok vedl ke zvýšení bezpečnosti dopravního i civilního letectví. [4]

V současné době se hydraulické kapaliny, které stojí na principu technologie esteru kyseliny fosforečné a s obsahem aditiv na principu perfluorovaných organických aniontů, využívají jak v civilním letectví, tak i ve vojenském nebo dopravním sektoru. Takto

modifikované hydraulické kapaliny slouží rovněž jako ochrana proti korozi mechanických částí hydraulického systému. [4]

### **Další použití**

PFOS se také využívají ve zdravotnictví, hutním průmyslu, ve zpomalovačích hoření nebo různých adhezivech nebo jako pomocné látky v pesticidech. Uvedené příklady však představují pouze nepatrnou část ve srovnání se známým využitím perfluorovaných organických sloučenin. [4]

## **ZDROJE A VÝSKYT PERFLUOROVANÝCH ORGANICKÝCH SLOUČENIN V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ**

### **Zdroje úniku do životního prostředí**

V současné době jsou informace vztahující se k emisím PFOS do životního prostředí omezené. Výskyt PFOS v životním prostředí je důsledkem antropogenní činnosti člověka.

K únikům těchto látek do životního prostředí může dojít v jakékoli fázi jejich „života“, tedy jak při výrobě nebo aplikaci PFOS do různých produktů a při používání produktů je obsahující, tak při likvidaci těchto produktů. [4]

### **Tkaniny, koberce, textilie, kůže**

K úniku PFOS do životního prostředí dochází rovněž při výrobě koberců, textilií a při aplikaci ochrany kobercových a textilních vláken. PFOS se potom uvolňují do okolního prostředí v těchto fázích:

- aplikace PFOS na kobercová vlákna
- používání koberce
- emise monomerů z polymerů
- emise při opětovné aplikaci ochranné vrstvy
- emise při likvidování odpadů

Při finální aplikaci PFOS na kobercová vlákna a následném vysoušení koberců může dojít k úniku PFOS do složek životního prostředí. Bližší informace ohledně emisních faktorů však nejsou známy. [3]

Předpokládá se, že v průběhu prvních devíti let používání koberce se ochranná vrstva poškodí asi z 50 %. Toto poškození je způsobeno chozením po koberci a luxováním. Dalších 45 % ochranné vrstvy je poškozeno, resp. odstraněno, při čištění pomocí vodní páry. Uvedená procenta se však mohou výrazně lišit u různých výrobců - v závislosti na kvalitě koberců. [3]

K emisím může dojít i při opětovné aplikaci ochranné vrstvy na textilií, ať už profesionální firmou nebo použitím různých sprejů obsahující perfluorované sloučeniny. [3]

### **Polymery**

Emise monomerů z příslušných polymerů může být přímá, nebo nepřímá. Přímá emise spočívá v úniku PFAS pomocí nečistot v produktech. V průběhu jednotlivých stupňů výroby dochází ke vzniku různých reakčních nečistot. Nečistoty se také nachází v monomerech, ze kterých se vyrábí příslušné polymery. Je velice pravděpodobné, že tyto nečistoty pak nepolymerují. Zda se nečistoty ve finálním produktu nachází ve formě monomerů, není dosud jasné. Pokud by se této formě nacházely, je pravděpodobné, že by k jejich emisi došlo až po aplikaci polymerního produktu na kobercová vlákna. Dále pak při polymerizaci obvykle



nezreagují vstupní reaktanty beze zbytku. Malá část monomerů tak zůstane ve finálním produktu v podobě malého obsahu nečistot. A tyto nezreagované monomery mohou být také emitovány z produktu podobným způsobem, jako výše zmíněné reakční nečistoty. [3]

Nepřímá emise PFAS spočívá v uvolnění PFAS z polymerů. Takto emitované perfluorované alkylové sloučeniny vznikají chemickou degradací perfluorovaných polymerů. Laboratorně bylo potvrzeno, že k takovéto degradaci může dojít. [3]

Výpočty vazebné energie v perfluorovaných sloučeninách napovídají, že likvidace takového druhu odpadu spalováním povede k termickému rozkladu perfluorovaných sloučenin. V případě skládek může dojít k přímému úniku PFAS do půdy a spodních vod v místě skládky. [3]

### **Papír a obalové materiály**

Dalším zdrojem, ze kterého může dojít k uvolnění PFOS do životního prostředí, je obalový materiál (např. papír). V takovém případě může dojít k emisi do potravin, které jsou zabaleny v papíru s ochranou vrstvou z perfluorovaných sloučenin. Výrobní papíru, kde se takto upravený papír vyrábí, mohou být taktéž zdrojem úniku PFOS. Předpokládá se však, že emise z továren jsou nepatrné. Dalším zdrojem emisí může být odpadový materiál, vzniklý při zpracování papíru s perfluorovanou ochranou vrstvou, zejména různé odřezky atd. [3]

### **Hasící pěny**

Při používání hasících pěn s obsahem perfluorovaných organických látek jsou dvě možnosti jejich úniku do životního prostředí. Tou první je samotné použití hasícího přístroje (ať už cvičném nebo skutečné), druhou možnost představuje plnění hasících přístrojů a likvidace starých náplní. [3, 4]

### **Čističky odpadních vod**

PFOS a látky jim podobné se mohou také uvolňovat z čističek odpadních vod. Zde byly pozorovány zvýšené koncentrace těchto látek ve srovnání s pozadím. Jakmile PFOS proniknou do životního prostředí, adsorbují se na sediment a organickou matici. Stejně tak může dojít k bioakumulaci v živých organismech. PFOS se mohou také vyskytovat v zemědělských půdách, na kterých došlo k aplikaci odpadního kalu. [3, 4]

### **Hydraulické kapaliny v leteckém průmyslu**

Emise do půd a atmosféry se děje také prostřednictvím leteckého průmyslu, zejména při různých leteckých neštěstích a pod.

### **Výskyt perfluorovaných organických sloučenin v životním prostředí**

Samotné odhadování průniku PFOS do životního prostředí není tak jednoduché, jak by se na první pohled mohlo zdát. Je to způsobeno schopností degradace příbuzných perfluorovaných látek, což odhad výrazně komplikuje. Rozsah, v jakém může degradace těchto látek probíhat, zatím není objasněn. Příkladem může být nalezení vyšších koncentrací PFOS v efluentu čističky odpadních vod než ve vodě, která do čističky přicházela, což ukazuje na degradaci příbuzných perfluorovaných látek na PFOS ve vodním prostředí. [13]

Výsledky screeningové studie provedené pro Švédskou agenturu pro ochranu životního prostředí prokázaly prudký nárůst hladiny koncentrace PFOS v mokřadech v okolí hasičských výcvikových prostorů (0,2 – 2,2 µg/l). Zvýšené hladiny koncentrací PFOS byly taktéž

nalezeny v okolí čističek odpadních vod a skládek. Efluenty z čističek odpadních vod obsahovaly 0,020 µg/L a voda prosakující z odpadních skládek obsahovala mezi 0,038 – 0,152 µg/L. Výzkum zabývající se zjištěním hladin koncentrace PFOS ve vodách Tichého a Atlantského oceánu zjistil koncentrace nacházející se v rozmezí 15 – 56 pg/l. PFOS byl také zjištěn ve vodách v okolí Japonska, Číny a Koreji v koncentracích v rozmezí 1,1 – 57 700 pg/l. Jeho přítomnost byla prokázána i v Severním moři, konkrétně v ústí řeky Labe, Německé zátoky a jižní a východní části Severního moře. [13, 14] Dále byla potvrzena přítomnost 6ti polyfluorovaných sulfonamidů a alkoholů (N-MeFOSE, N-EtFOSE, N-EtFOSA, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH a 10:2 FTOH) v ovzduší. Jejich koncentrace se pohybují v rozmezí 14 – 393 pg/m<sup>3</sup> (sulfonamidy) a 7 – 196 pg/m<sup>3</sup> (alkoholy). Nárůst koncentrace těchto látek byla potvrzena v okolí průmyslových měst. [15] Další studie potvrdila nárůst koncentrace N-MeFOSE v oblastech, kde dochází k průmyslově prováděným úpravám kobercových vláken a papíru. [16]

Obecně se dá říci, že nejvyšší koncentrace PFAS v přírodě se nacházejí v oblastech, kde dochází k jejich výrobě a k jejich průmyslovému zpracování.

### **Výskyt perfluorovaných organických sloučenin v živých organismech**

PFOS a látky příbuzné byly nalezeny v biologických vzorcích po celém světě. V současné době se předpokládá, že jednou cest PFOS do životního prostředí je cesta skrze čističky odpadních vod. Je tedy zřejmé, že jedna z hlavních cest průniku PFOS do potravního řetězce vede přes ryby, což také potvrdily dvě nezávislé studie ze Švédska. [4] Dále byla také pozorována velká variabilita ve vzorcích. Zatím není jasné, zda existuje nějaká souvislost s biologickým stářím vzorku, nebo s jeho pohlavím. Obecně se však potvrdil trend vyšší koncentrace v biologických vzorcích odebraných v obydlených nebo průmyslových oblastech. [1] Nejvyšší obsahy perfluorovaných látek, se střední hodnotou 3 100 ng/g ze sedmi zvířat a maximální hodnotou, která přesáhla 4 000 ng/g, byly zjištěny u polárních medvědů. V játrech těchto zvířat bylo nalezeno vyšší množství PFOS než jakékoliv jiné známé halogenované organické sloučeniny. Vysoké hladiny byly nalezeny i u polární lišky, až 1 400 ng/g. U většiny vzorků byla také prokázána přítomnost PFOSA, který je jedním z prekurzorů PFOS. V rybách bylo stanoveno větší množství PFOSA než PFOS. U savců tomu bylo naopak. Tato skutečnost může nasvědčovat tomu, že savci disponují schopností metabolizovat PFOSA na PFOS. [17]

V roce 2002 byly zveřejněny výsledky analýz, které byly získány vyšetřením vzorků mořských savců, ptáků, ryb, hadů, a obojživelníků z celého světa, včetně Severního a jižního pólu. Vzorky byly odebírány v průběhu 90. let 20. století. Analyzováno bylo na 1 700 vzorků jater, vaječných žloutků, svaloviny a krevní plazmy. PFOS byl v případě mořských savců zjištěn u 77 % zkoumaných vzorků, u ptáků u 60 % vzorků, v rybách u 38 % vzorků, u norka a vydry byla potvrzena přítomnost ve 100 % vzorků. PFOS byl nalezen u většiny vzorků (dokonce i u těch, které pocházely ze vzdálených mořských oblastí) v koncentracích větších než 1 ng/g. Autoři porovnali výsledky analýz vzorků ze vzdálených mořských oblastí se vzorky odebranými v průmyslovějších oblastech a došli k závěru, že vzorky z průmyslovějších oblastí obsahují několikanásobně více PFOS, než bylo nalezeno ve vzorcích z odlehlejších mořských oblastí. [13]

Ve vzorcích jater mořských orlů běloocasých odebraných v oblastech východního Německa a Polska v letech 1979 až 2000 byl PFOS zjištěn v koncentracích v rozmezí 3,9 až 127 ng/g. Výsledky ukázaly rostoucí tendenci koncentrace v závislosti na čase. [19]

Tabulka 5 Zjištěné hladiny PFOS v živočišných vzorcích

Studie	Koncentrace	Lokalita	Ref.
Celosvětový výzkum mořských savců (Florida, Kalifornie, Aljaška, severní Baltské moře, Středozevní moře, Arktida, ostrov Sable (Kanada))	Delfin, játra (n = 26) Max.: 1 520 ng/g Střední: 420 ng/g	Florida	13, 18
	Tuleň, játra (n = 81) Max.: 1 100 ng/g Střední: 240	Severní Baltské moře	
Výzkum savců, ptáků, a ryb v oblasti Kanadské Arktidy	Polární medvěd, játra (n = 7) Max.: >4 000 ng/g Střední: 3 100 ng/g	Kanadská Arktida	13, 17
	Polární liška, játra (n = 10) Max.: 1 400 ng/g Střední: 250 ng/g		
Výzkum ryb (USA, Evropa, severní Tichý oceán, Antarktida)	Ryby, svalovina (n = 172) Max.: 923 ng/g Střední: 40 ng/g	Belgie (ústí řek do moře)	13
	Kapr, svalovina (n = 10) Max.: 296 ng/g Střední: 120 ng/g	Velká jezera USA	
Výzkum ptáků žijících se rybami (USA, Baltické moře, Středozevní moře, japonské pobřeží, korejské pobřeží)	Orel bělohavý plazma (n = 42) Max.: 2 570 ng/g Střední: 520 ng/g	Středozevní USA	13
Výzkum norka a vydry říční (USA)	Norek, játra (n = 77) Max.: 4 870 ng/g Střední: 1 220 ng/g	USA	13
	Vydra říční, játra (n = 5) Max.: 994 ng/g Střední: 330 ng/g	USA	
Výzkum ústřic (záliv Chesapeak a Mexický záliv, USA)	Ústřice, celé tělo (n = 5) Max.: 994 ng/g Střední: 330 ng/g	USA	13
Vzorky ryb nad a pod areálem 3M v Decaturu, Alabama, USA	Ryba, celé tělo (n = N/A) Střední (nad): 59,1 µg/g Střední (pod): 1 332 µg/g	Decatur, USA	13
Městské vzorky ryb, Švédsko	Okoun (n = N/A) 3 – 5 ng/g (městská oblast) 20 – 44 ng/g (jezero Mälaren )	jezero Mälaren, Švédsko	4, 13

*n – počet vyšetřovaných vzorků, N/A – počet vzorků neuveden, Max. a Střední je maximální a střední hodnota koncentrace nalezené ve vzorcích.*

Koncentrace PFOS ve vzorcích z mořského orla z osmdesátých let byl 25 ng/g vlhké váhy, přičemž ve vzorcích odebraných v devadesátých letech byla nalezena koncentrace 40 ng/g.

Bylo také prokázáno, že koncentrace nalezené v játrech orla běloocasého byly mnohonásobně nižší, než koncentrace nalezené ve vzorcích jater amerického orla bělohlavého. [19]

Analyzované vzorky z jater zvířat pocházely od různě starých jedinců, a to jak od samců, tak od samic. Nicméně závislost koncentrace PFOS na stáří jedinců nebo na pohlaví nebyla pozorována. Je to způsobeno schopností vázat se kovalentní vazbou na bílkoviny v játrech nebo v krevním séru. Z toho důvodu je akumulace PFOS v predátorech na horních patrech potravního řetězce ovlivněna dynamickou rovnováhou mezi příjmem a odbouráním bílkovin a regeneračním cyklem bílkovin. Například PCB se akumuluje v tukové tkáni v průběhu celého života jedince, což vede k nalézání vyšších koncentrací těchto látek u starších jedinců. [19]

Fakt, že se PFOS váže na proteiny, může vést k oprávněné otázce – od jaké koncentrace PFOS v prostředí budou vazebná místa na bílkovinách nasycená? Nejčastěji se PFOS vyskytuje navázan v albuminu a několik studií se zabývalo i biokoncentrováním této látky v plazmě. Studie zaměřená na sledování biokoncentrace PFOS v rybách v závislosti na koncentraci PFOS ve vodě prokázala lineární vztah mezi koncentrací v plazmě a koncentrací ve vodě v dávkách do 0,3 mg/l bez jakékoliv známky nasycení bílkovin. Koncentrace 1 mg/l již nebyla testována vzhledem k úmrtnosti zkoumaných jedinců při této dávce. Toto jsou však koncentrace o mnoho vyšší, než jaké byly v přírodě nalezeny. [13]

## **Výskyt perfluorovaných organických sloučenin u člověka**

Z výzkumu zaměřeného na výskyt perfluorovaných látek u člověka vyplývá, že PFOS se nachází u člověka v nejvyšších koncentracích z celé skupiny perfluorovaných organických sloučenin. Ve vzorcích krevního séra pocházejících z Kolumbie, Brazílie, Belgie, Itálie, Polska, Malajsie, USA a Koreje byl PFOS nalezen ve všech vzorcích. Ve vzorcích krevního séra odebraných v Indii byl PFOS nalezen pouze u 51% vzorků. Nejvyšší koncentrace PFOS byly nalezeny ve vzorcích z USA a Polska. [20]

V letech 2001 – 2002 byla v USA provedena studie zaměřená na hladiny perfluorovaných sloučenin u člověka. Cílem této studie bylo porovnání nalezených hodnot s národnostní příslušností a pohlavím vzorkovaných jedinců. Výsledky prokázaly, že nalezené koncentrace PFOS, PFOA, PFHxS vzhledem k národnostní příslušnosti klesá v tomto pořadí: nehispanští běloši > nehispanští černoši > Američané mexického původu. Taktéž výsledky vykazovaly vyšší koncentrace PFOS, PFOA a PFNA (perfluorononanová kyselina) u mužů než u žen. Genetická různorodost, stravovací návyky, životní styl nebo kombinace všech těchto faktorů může ovlivnit nalezené koncentrace v lidských vzorcích. Dále byly nalezeny vyšší koncentrace PFHxS u amerických dětí než u dospělých Američanů. Autoři předpokládají, že důvodem tohoto rozdílu mohou být rozdílné aktivity dětí a dospělých (hraní si s hračkami na kobercích) a tím i rozsah kontaminace. Vysoké koncentrace PFHxS nalezené ve vzorcích prachu z domácností tuto hypotézu potvrzují. PFSA a PFCA byly zjištěny v mateřské krvi a v pupečnickové krvi těhotných kanadských a japonských žen, což naznačuje možný přenos těchto látek i na plod. Perfluorované látky byly také zjištěny v mateřském mléku z Číny, což poukazuje na přenos těchto látek z matky na kojence. Tyto látky byly také prokázány ve vzorcích semenné plazmy, což indikuje přítomnost těchto látek v lidském reprodukčním systému. [21]

Tabulka 6 Zjištěné hladiny PFOS, PFOA, PFOSA ve vzorcích lidské krve a séra

Pohlaví	Tkáň (počet vzorků)	Místo odběru období odběru	PFOS (ng/ml)	PFOA (ng/ml)	PFOSA (ng/ml)	Ref.
Ženy	Sérum (46)	Michigan, USA 2000	<1,3 – 91,7	<3 – 7,3	<1,3 – 23,5	20
Muži	Sérum (29)		<1,3 – 124	<3 – 14,7	<1,3 – 6,1	
Ženy	Sérum (11)	Kentucky, USA 2002	11 – 130	15 – 39	1,3 – 20	20
Muži	Sérum (19)		19 – 164	11 – 88	1,5 – 26	
N/A	Sérum (70)	New York, 2002	16 – 83	14 – 56	–	20
Ženy	Sérum (25)	Kolumbie 2003	4,6 – 13	3,7 – 9,2	<0,4 – 3,8	20
Muži	Sérum (31)		6,2 – 14	3,9 – 12,2	0,4 – 5,6	
Ženy	Sérum (17)	Brazílie 2003	4,3 – 35	<20	<0,4 – 1	20
Muži	Sérum (10)		6,8 – 24	<20	<0,4 – 2,3	
Ženy	Sérum (8)	Itálie 2001	<1 – 8	<3	<1,3 – 1,7	20
Muži	Sérum (42)		<1 – 10,3	<3	<1,3 – 2,3	
Ženy	Sérum (15)	Polsko 2003	16 – 60	9,7 – 34	0,4 – 7,7	20
Muži	Sérum (10)		21 – 116	11 – 40	<0,4 – 4,4	
Ženy	Sérum (4)	Belgie 1998, 2000	4,9 – 19	<1 – 7,6	<3	20
Muži	Sérum (16)		4,5 – 27	1,1 – 13	<3	
Ženy	Sérum (11)	Indie 2000	<1 – 3	<3	<3	20
Muži	Sérum (34)		<1 – 3,1	<3 – 3,5	<3	
Ženy	Sérum (7)	Malajsie 2004	7,6 – 17	<10	1,3 – 6	20
Muži	Sérum (16)		6,2 – 18,8	<10	1,4 – 11	
Ženy	Sérum (25)	Korea 2003	3,0 – 61,3	<15 – 256	<0,1 – 2,1	20
Muži	Sérum (25)		6,6 – 92	<15 – 71,4	0,4 – 7,2	
Ženy	Sérum (313)	USA 2000 – 2001	6 – 226	<2,1 – 52,3	–	22
Muži	Sérum (332)		<4,3 – 1656	<1,9 – 29	–	
Ženy	Krev (2)	Japonsko 2002	9,1 – 11	–	–	23
Muži	Krev (8)		2,4 – 14	–	–	
	Sérum (3)		19 – 41	–	–	

Tabulka 7 Zjištěné hladiny PFOS, PFOA, PFOSA ve vzorcích séra rodiček a novorozenců

Druh populace	Tkáň (počet vzorků)	Místo odběru období odběru	PFOS (ng/ml)	PFOA (ng/ml)	PFOSA (ng/ml)	Ref.
Rodičky	Sérum (15)	Japonsko 2003	4,9 – 17,6	<0,5 – 2,3	<1,0	24
Novorozenci	Sérum (15)		1,6 – 5,3	<1,0	<1,0	

Z celkového hlediska tyto výsledky neukazují významné rozdíly koncentrací PFOS a PFOA mezi pohlavími. I přesto, že vzorky z Polska vykazují u mužů téměř dvojnásobné hodnoty koncentrace PFOS než u žen, nebude tato diference s největší pravděpodobností způsobena rozdílem pohlaví. Obecně se dá říci, že se tyto výsledky shodují s výsledky studií na mořských savcích a ptácích a nepotvrzují spojitost mezi koncentrací perfluorovaných látek a pohlavím. [20]

Při porovnání hladin koncentrací s věkem nebo pohlavím dárců, kteří nebyli pracovně exponováni perfluorovaným látkám, nebyla nalezena souvislost mezi stářím jedinců, nebo jejich pohlavím a nalezenými koncentracemi perfluorovaných látek. Tímto se perfluorované sloučeniny liší od neutrálních lipofilních kontaminantů jako jsou PCB, u kterých byla difference mezi pohlavími prokázána. Koncentrace PCB u dospělých žen byly výrazně nižší než u dospělých mužů. To je způsobeno přenosem části těchto kontaminantů z matky na potomka v průběhu těhotenství, nebo prostřednictvím mateřského mléka v průběhu kojení. [20]

Při celkovém porovnání výsledků analýz lidských vzorků v závislosti na odběrové oblasti s výsledky analýz vzorků zvířecího původu z příslušných oblastí bylo zjištěno, že se rozsahy kontaminace různí. Tento rozdíl může indikovat, že ryby a savci nejsou hlavním zdrojem kontaminace perfluorovanými látkami v lidské potravě. Hygienická péče a různé čistící prostředky, stejně jako prach v domácnosti, mohou vytvářet další možné způsoby kontaminace lidského organismu. Kontaminaci mohou rovněž zapříčinit ochranné potravinové materiály s obsahem perfluorovaných látek [20], textilie nebo kožené oděvy s povrchovou úpravou pro zvýšení odolnosti proti špíně, vodě a mastnotě. [4]

## **OSUD PERFLUOROVANÝCH LÁTEK V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ**

Chování organických polutantů ve vodním prostředí je dáno jejich vlastnostmi (rozpuštěností, hydrofobicitou, těkavostí) a charakterem vodního prostředí (přítomnost sedimentu, obsah organických látek ve vodě). Tyto vlastnosti (jak sloučeniny, tak daného vodního systému) společně určují, v jakém rozsahu se sloučenina může ve vodních organismech akumulovat. [3]

Rozpuštěnost sloučenin ve vodě může být dobrým ukazatelem schopnosti dané látky být transportována vodou. Obecně vzato: látky, jenž jsou špatně rozpustné ve vodě, mají vysokou afinitu na organickou matici v nánosech bahna. Dále například rozpustnost a tlak sytých par nám naznačují tenzi dané látky z vody. [3] V případě PFOS a PFOA kombinace dobré rozpustnosti s nízkým tlakem sytých par vede k nízké hodnotě Henryho konstanty, pročež bude nepravděpodobné, že tyto látky budou transportovány vzduchem na velké vzdálenosti. [1]

Některé příbuzné látky od PFOS mají vyšší tlak sytých par než PFOS samotné a jsou tedy těkavější, tudíž mohou být transportovány vzduchem na větší vzdálenosti než samotný PFOS. Příkladem mohou být tyto látky: N-EtFOSE, N-MeFOSE, N-MeFOSA, N-EtFOSA, a PFOSA. Tyto prekurzory PFOS se mohou odpařovat do atmosféry. V ní pak mohou setrávat v plynném stavu nebo kondenzovat na prachové částice a být transportovány na jejich povrchu nebo mohou být deponovány deštěm zpět na zemský povrch. [13] Podobně tomu může být i v případě 6:2 FTOH a 8:2 FTOH, kde nízká rozpustnost v kombinaci se středně velkým tlakem sytých par vede k vyšším hodnotám Henryho konstanty a tím pádem můžeme předpokládat, že tyto látky budou také transportovány vzduchem na dlouhé vzdálenosti. [1]

Pro odhadování přestupu organických látek mezi jednotlivými složkami životního prostředí se často využívají různé rozdělovací koeficienty. Jedním z těchto koeficientů je tzv. rozdělovací koeficient n-oktanol – voda, který se používá pro odhad přestupu látky do tělesného tuku živočichů (bioakumulace), anebo sorpce na částice sedimentu. [25] Tento způsob je však založen na principu hydrofilních a hydrofobních interakcí mezi sloučeninou a substrátem, díky čemuž se dají látky rozdělit na polární a nepolární organické sloučeniny.

U skupiny perfluorovaných surfaktantů se však tento princip nedá použít. [1, 26] Je to způsobeno těmito důvody:

- Fluorované surfaktanty se nechovají jako běžné organické látky. Důvodem je perfluorovaný řetězec, který je jak hydrofilní, tak i hydrofobní povahy. [27]
- Fluorované surfaktanty jsou v podstatě polární látky, přičemž PFOS se v prostředí nachází ve formě disociované soli. Proto se dá očekávat, že důležitou roli mohou hrát elektrostatické interakce. Jak biota, tak sediment pak disponují ve své struktuře různými polárními částmi, se kterými mohou perfluorované látky interagovat. [1]

Primárním sorpčním mechanismem perfluorovaných organických látek v prostředí nejsou hydrofobní interakce. Předpokládá se, že PFOS a 8:2 FTOH se vážou na sedimenty a říční kal chemisorpcí. [1, 3] Z tohoto důvodu není  $K_{OW}$  vhodným kritériem pro odhadování schopností surfaktantů vázat se do životního prostředí. [3] Vzhledem k vytvoření chemické vazby sloučeniny se substrátem v průběhu chemisorpce lze předpokládat, že zpětná desorpce sloučeniny bude probíhat jen velice obtížně. [3]

Výsledky monitorovací studie prováděné v blízkosti závodu na výrobu fluorovaných sloučenin prokázala přítomnost PFOS, PFOA, FOSA a PFHxS v sedimentu. Tato zjištění byla podpořena studií, která shromáždila výsledky analýz vzorků sedimentů a odpadních kalů z několika měst, kde byla přítomnost PFOS také prokázána. [3]

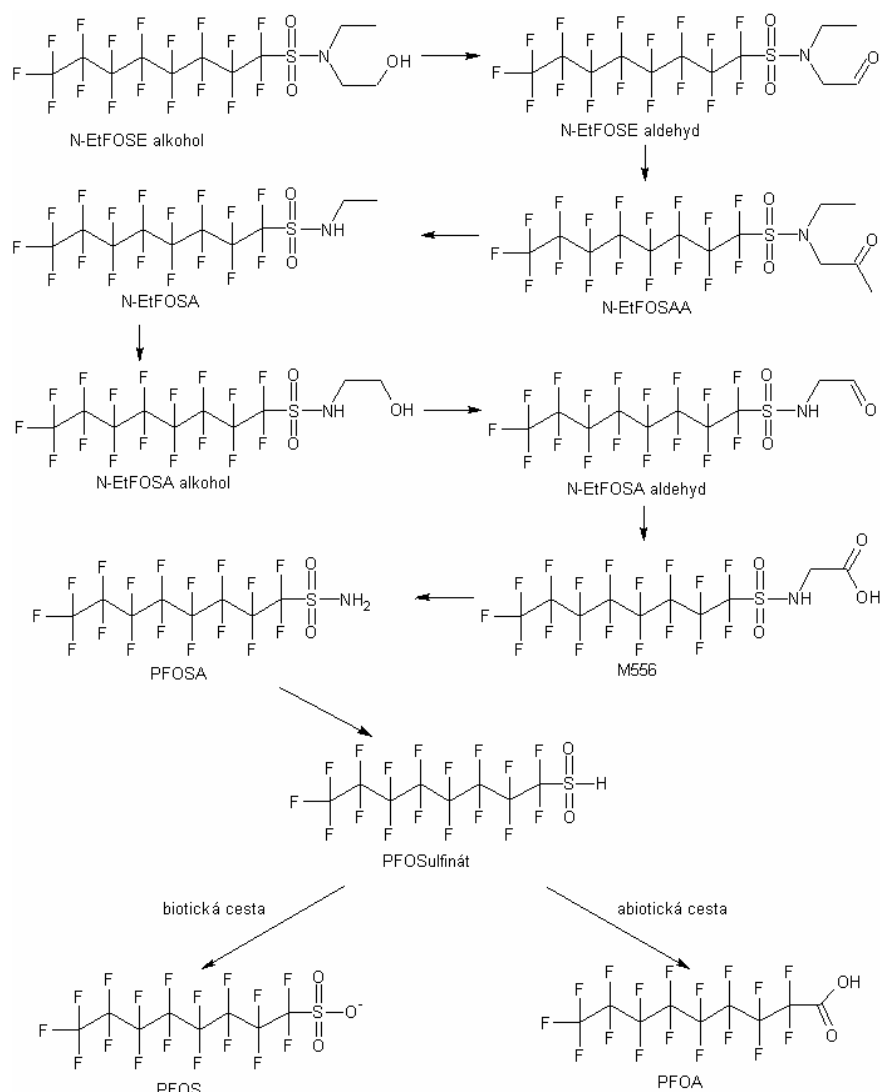
### **Biodegradace perfluorovaných organických sloučenin**

Velice pevná vazba mezi uhlíkem a fluorem je nejsilnější jednoduchou vazbou prvku s uhlíkem. Díky vysoké vazebné energii této vazby je část perfluoroalkylového řetězce za normálních podmínek rezistentní vůči hydrolyze, fotolýze i biodegradaci. [3, 28] Část nefluorované molekuly však podléhat degradaci může (viz *obrázek 4*). [1] Pokud k takovéto degradaci dojde, pak jde o primární degradaci. Sloučenina je považována za primárně degradabilní, pokud je prostřednictvím biodegradačního procesu změněna původní sloučenina. Degradací produkty mohou být perzistentní. Kompletní biodegradace nastane tehdy, pokud je původní sloučenina úplně přeměněna na  $CO_2$ ,  $H_2O$  a anorganické soli.

V případě perfluorovaných látek vyrobených telomerační cestou existuje studie, která se zabývá degradací těchto fluorovaných sloučenin. Tato studie prokázala degradaci 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooktansulfonátu pomocí *Pseudomonas sp. Strain D2* za podmínek, které byly limitovány obsahem síry v substrátu. Při degradaci vznikly těžké degradační produkty obsahující uhlík, kyslík, vodík a fluor. Kromě toho byl detekován i fluorid, jenž indikuje odštěpení fluoru. [3]

Další studie taktéž potvrdila biotransformaci produktů telomerace v hlodavcích. V tomto případě byla prokázána schopnost krys biotransformovat 8:2 FTOH na PFOA při rozštěpení dvou vazeb mezi atomy fluoru a uhlíku. [8]

Z *obrázku 4* je zřejmé, že degradace N-MeFOSE bude probíhat podobným způsobem, neboť N-MeFOSE také obsahuje biodegradabilní části molekuly s podobným chemismem. N-EtFOSE a N-MeFOSE jsou dva základní reaktanty elektrochemické fluorace. Konečnými produkty aerobní degradace sloučenin vyrobených elektrochemickou fluorací je s největší pravděpodobností PFOS a PFOA. U obou těchto produktů zůstává perfluorovaný řetězec v průběhu biodegradace netknutý. PFOS již za anaerobních i aerobních podmínek není rozkládán. PFOA není za aerobních podmínek rozkládán, výsledky anaerobní degradace nejsou známy. [3]



Obrázek 4 Schéma mikrobiální degradace N-EtFOSE v odpadním kalu [3, 29]

## Fotolytická degradace

PFOS nepodléhá fotolýze. Screeningové studie zaměřené na fotolytickou degradaci PFOS, N-EtFOSE alkoholu, N-MeFOSE alkoholu, N-EtFOSA a N-MeFOSA spolu se surfaktanty a aditivy do hasících pěn ve vodném prostředí prokázaly možnou degradaci na FOSA, PFOA, hydrid a olefiny. Degradace na PFOS nebyla pozorována. Jediná látka, u které byla pozorována degradace pomocí fotolýzy ve vodném prostředí na produkt PFOS, je aromatický perfluorooktansulfonát. [30]

I přes to, že se neočekává degradace telomerů přímou fotolýzou nebo abiotickou degradací, dekompozice fluorovaných sloučenin přes nepřímou fotolýzu ve vzduchu pomocí radikálu  $\cdot\text{OH}$  teoreticky možná je. [1]

V případě 8:2 FTOH byla laboratorně provedena atmosférická oxidace, jejíž výsledkem byl vznik srovnatelného množství PFOA a PFNA. Tento pokus podporuje předpoklad, že fluorované telomerní alkoholy jsou hlavním zdrojem vzniku perfluorovaných organických kyselin v atmosféře. [21]



## Hydrolýza perfluorovaných organických sloučenin

Experimenty ukázaly odolnost všech perfluorovaných organických látek s výjimkou akrylátů. N-EtFOSEA a N-MeFOSEA jsou náchylné k hydrolytickému ataku za normálních podmínek. Produkty nejsou známy, avšak pravděpodobnými produkty mohou být N-EtFOSE a N-MeFOSE a kyselina akrylová. Tato transformace se však perfluorované části molekuly netýká. Proto se dá předpokládat, že hydrolytické produkty obou akrylátů již další fotolýze, hydrolýze a biodegradaci nebudou podléhat. [3]

V případě perfluorovaných organických polymerů se předpokládá jejich vysoká stabilita vůči různým mechanismům degradace. Zatím byla prokázána vysoká stabilita fluorovaných polymerů vůči hydrolýze, poločasy rozpadu se pohybovaly od 1 – 5 let pro akryláty a estery až po 500 let pro fluorované urethany. [3]

Z chemického hlediska je možné hydrolyzovat esterovou vazbu v polyakrylátech a polymetakrylátech za vzniku PFAS. Esterová vazba ve fluoroalkylfosfátech může být rovněž náchylná k hydrolýze. Tento způsob degradace se však musí podrobit bližšímu zkoumání. [3]

## Bioakumulace perfluorovaných organických sloučenin

Proces, při kterém dochází k hromadění cizorodé látky v organismu, se nazývá bioakumulace. Může probíhat dvěma způsoby: buď biokoncentrací, čili příjmem látky přímo z vody, nebo biomagnifikací, kdy je látka přijímána potravou.

Určení bioakumulačního potenciálu persistentních organických polutantů můžeme stanovit několika způsoby. Mezi nejběžnější patří tyto:

- Určení  $\log K_{OW}$  – rozdělovací koeficient oktanol – voda. Látky, jež dosahují u tohoto kritéria hodnot větších než 4, jsou označeny za bioakumulativní. [26]
- Určení BCF – biokoncentračního faktoru, BAF – bioakumulačního faktoru a BMF – bioobohacovacího (biomagnifikačního) faktoru pomocí empiricky zjištěných dat. [26]

BCF v sobě zahrnuje zároveň jak příjem látky z okolního prostředí, tak i vylučování dané látky organismem. Matematicky se definuje jako podíl koncentrace látky v biotě  $c_b$  a celkové koncentrace látky v abiotickém prostředí (nejčastěji voda)  $c_w$ , nebo koncentrace volně rozpuštěné látky v abiotickém prostředí  $c_{wd}$ . [26]

$$BCF = \frac{c_b}{c_{w(wd)}}$$

BAF v porovnání s BCF navíc zohledňuje příjem látky z potravy. Bioakumulační faktor se zapisuje stejně jako biokoncentrační, ale nesmí být opomenut příjem z potravy. [26]

$$BAF = \frac{c_b}{c_{w(wd)}}$$

V případě rostlin – autotrofních organismů pojem biokoncentrace a bioakumulace splývá a hovoříme jen o biokoncentračním faktoru.

BMF vyjadřuje trofický nárůst koncentrace látky v organismech v důsledku konzumace kontaminované potravy. Matematicky jej můžeme vyjádřit poměrem koncentrace v biotě  $c_b$  ku koncentraci látky v potravě  $c_p$ .

$$BMF = \frac{c_b}{c_p}$$

Z těchto hledisek  $K_{OW}$  a BAF/BCF/BMF má při posuzování bioakumulačního potenciálu větší váhu BAF/BCF/BMF než  $\log K_{OW}$ . [26]

Kritéria, založená na principu rozdělovacího koeficientu n-oktanol – voda, se však pro stanovení bioakumulačního potenciálu perfluorovaných látek nedají použít. [26]

Regulační BAF/BCF kritéria používaná pro představu bioakumulačního potenciálu se v případě persistentních organických polutantů pohybují běžně kolem 5 000. V USA jsou látky, všeobecně známé jako „bioakumulativní“, zakázány, jakmile jsou jejich hodnoty BAF/BCF rovny a nebo větší 5 000. Skupina látek s hodnotami BAF/BCF v rozmezí 1 000 – 5 000 jsou označeny jako látky „se sklonem k akumulování“ v organismech a jsou přísně sledovány. V Evropě jsou látky s hodnotami BAF/BCF v rozmezí 2 000 až do hodnoty 5 000 „bioakumulativní“ a látky s hodnotami nad tímto rozsahem se označují jako „velmi bioakumulativní“. [26]

Studie Moodyho a kol. provedená *in situ* uvádí, že možná metabolizace perfluorovaných derivátů na PFOS v těle ryb může vést k nadhodnocení BAF. [3] Podobné „nahodnocení“ bylo zjištěno i u několika perfluorovaných karboxylových kyselin, perfluorovaných sulfonamidů v potravním řetězci jezera Ontario a také v potravním řetězci delfína. [21]

V případě PFOA byl BAF u ryb laboratorně stanoven na 1,8 – 9,4. [3] Při stanovení biokoncentračního faktoru PFOS u pstruha duhového *Onconhynchus mykiss* byl biokoncentrační faktor stanoven na hodnotě 2 900 (játra) a 3 100 (plasma). [4, 13]

Jestliže se na tato čísla podíváme striktně z hlediska hodnot, je jasné, že tyto hodnoty nedosahují evropského limitu pro látky „velmi bioakumulativní“. Ovšem v tomto konkrétním případě hodnoty BCF nemusí adekvátně vypovídat o bioakumulačním potenciálu sloučeniny. [13]

Kannan a kol. uvádí hodnotu BCF 2 400 vztaženou na celé tělo u hlaváče černoústého *Neogobius melanostomus*, tato hodnota je již porovnatelná s hodnotou získanou z laboratorních testů. [13]

Laboratorní studie, zaměřené na zjištění BAF/BMF perfluorovaných látek, zjistily růst hodnot BAF/BMF v závislosti na délce perfluorovaného řetězce. [21, 26] Jedna z laboratorních studií také napovídá, že bioakumulační potenciál perfluorovaných látek může být limitován velikostí molekuly. [26] Výsledky těchto laboratorních studií se však neshodovaly s výsledky zjištěními v přírodních vzorcích. Tyto rozdíly v přírodních vzorcích se přisuzují několika různým faktorům, zejména velikosti organismů a nezapočítání trofických koncentrací nebo upřednostnění výsledků analýz vybraných tkání na místo stanovení hodnot ve zhomogenizovaných vzorcích celého těla, což mohlo ovlivnit celkové hodnoty BAF a BMF. [21]

Mechanismus ovládající pomalou eliminaci a tudíž i bioakumulaci perfluorovaných látek v organismu není dodnes úplně vysvětlen, i přes to, že enterohepatická recirkulace těchto látek byla prokázána experimentálně, stejně tak jako jejich vázání na albumin. [21]

## TOXIKOLOGIE PERFLUOROVANÝCH LÁTEK

Mechanismus toxicity jednotlivých perfluoroalkylovaných sloučenin není známý. [3] Předpokládá se, že perfluorované organické látky mohou v živém organismu ovlivnit transport a metabolismus mastných kyselin, mohou také ovlivnit funkci membrán a bioenergetické procesy v mitochondriích. [31, 32, 33, 34]

## Toxické účinky ve vodním ekosystému

Několik studií se již toxicitou perfluoroalkylovaných sloučenin na vodní organismy zabývalo. Většina z nich byla zaměřena na toxicitu produktů elektrochemické fluorace, zatímco o toxickém působení telomerních produktů toho zatím příliš nevíme. [3]

Formulace výsledků toxických účinků perfluorovaných organických látek na organismy ve vodním prostředí je poněkud obtížná. [3, 35] Následující body objasňují obtížnost interpretace:

- Bylo testováno množství velmi variabilních vzorků o různém složení a s různými nečistotami. Čistota zkoumaného materiálu nebyla dostatečně stanovena, přičemž nečistoty mohly také působit toxicky.
- Testy byly prováděny v letech 1974 – 1996. Během těchto let mohlo dojít ke změnám složení komerčních materiálů i k nárůstu různorodosti toxikologických testů.
- V některých testech byl použit isopropanol pro rozpuštění podávané látky. V testech, kde byl použit materiál o nižší čistotě, byla zjištěná hodnota přepočítána na 100% čistotu materiálu.
- V řadě testů bylo provedeno pouze formální stanovení koncentrací chemických látek. Měření testovacích koncentrací se vždy doporučuje, neboť PFAS mají vysoký sorpční potenciál. Současné zjištěné koncentrace jsou samozřejmě daleko nižší než jejich formálně zjištěné hodnoty uvádějí.
- pro PFOS byl test proveden pro jeho různé soli. Předpokládá se, že výsledky testů pro jednotlivé soli jsou srovnatelné. PFOS totiž téměř okamžitě disociuje na anion a odpovídající kation. Nepředpokládá se, že by tyto kationty byly toxikologicky významné, s výjimkou dodecyldimethylamonného kationtu. [3]

Pro klasifikaci toxicity byla použita kategorizace dle Van Rijna. viz. *Tabulka 8*

*Tabulka 8 Klasifikace toxikologických dat [3]*

Klasifikace	Akutní toxicita (LC <sub>50</sub> mg/l)	Chronická toxicita (LC <sub>50</sub> mg/l)
Extrémně toxický	< 0,1	<0,001
Vysoce toxický	< 1	<0.01
Středně toxický	1 – 10	0,01 – 0,1
Mírně toxický	10 – 100	0,1 – 1
Téměř netoxický	> 100	> 1

## Toxické účinky na sladkovodní organismy

### PFOS

Z výsledků v *Tabulce 9* je možné zjistit, že PFOS je z hlediska akutní toxicity pro řasy a vyšší rostliny téměř netoxický. V těchto studiích byla kritéria pro posouzení toxicity PFOS rychlost a intenzita růstu. Pro bezobratlé se PFOS projevil mírně toxický. Nejnižší spolehlivě naměřená hodnota pro ryby byla 7,8 mg/l (pstruh duhový). [3]

Při posuzování hlediska subchronické/chronické toxicity se opět ukázalo, že ryby jsou daleko citlivější na přítomnost této látky ve vodě, než bezobratlí a řasy. [3] Při koncentraci PFOS 0,086 mg/l vody po dobu 62 dní nebyl zjištěn žádný nepříznivý účinek. Při koncentraci 0,87 mg/l vody byl pozorován úhyn všech sledovaných jedinců v průběhu 35 dní. [3]

## PFOA

V případě PFOA jsou výsledky následující: tato látka je z hlediska akutní toxicity pro testované sladkovodní organismy (řasy, bakterie, ryby), téměř netoxická. Několik hodnot známých pro subchronickou/chronickou toxicitu značí že je z tohoto aspektu také téměř netoxická. [3]

Tabulka 9 Nejnižší pozorované  $LC_{50}$ ,  $EC_{50}$ ,  $EL_{50}$ ,  $LL_{50}$  a  $NOEC$  u sladkovodních organismů pro PFOS, PFOA, 8:2 FTOH, a N-EtFOSA [3]

Sloučenina	Toxicita	Typ organismu	Exponovaný druh	Doba testu	Výsledky (mg/l)
PFOS	Akutní	Řasy	Zelená chaluha <i>Selenastrum capricornutum</i>	72 h	$EC_{50} = 120$
		Bezobratlí	Perloočka <i>Daphnia magna</i>	48 h	$EC_{50} = 58$
		Ryby	Pstruh duhový <i>Onconhynchus mykiss</i>	96 h	$EC_{50} = 7,8$
	Chronická	Bezobratlí	Perloočky <i>Daphnia magna</i>	28 d	$NOEC = 7$
		Ryby	Střevle <i>Pimephales promelas</i>	42 d	$NOEC = 0,30$
PFOA	Akutní	Bakterie	Luminiscenční bakterie <i>Photobacterium phosphoreum</i>	30 min	$EC_{50} = 722$
		Řasy	Zelená chaluha <i>Selenastrum capricornutum</i>	96 h	$EC_{50} > 1000$
		Ryby	Střevle <i>Pimephales promelas</i>	96 h	$LC_{50} = 300$
	Chronická	Řasy	Zelená chaluha <i>Selenastrum capricornutum</i>	14 d	$EC_{50} = 43$
		Ryby	Střevle <i>Pimephales promelas</i>	30 d	$NOEC > 100$
8:2 FTOH	Akutní	Řasy	Zelená řasa <i>Scenedesmus subspicatus</i>	72 h	$NOEC = 0,20$
		Bezobratlí	Perloočky <i>Daphnia magna</i>	48 h	$NOEC = 0,16$
		Ryby	Zebříčka <i>Danio rerio</i>	96 h	$NOEC = 0,18$
N-EtFOSA	Akutní	Bezobratlí	Perloočky <i>Daphnia magna</i>	48 h	$EL_{50} = 14,5$
		Ryby	Střevle <i>Pimephales promelas</i>	96 h	$LL_{50} = 206$

## Toxické účinky na mořské organismy

Případě mořských organismů jsou toxikologická data přístupná pouze pro PFOS. Z několika málo existujících dat je možné usoudit, že PFOS je středně toxický pro bezobratlé mořské živočichy. Vzhledem k tomu, že nebyly pozorovány žádné nepříznivé efekty na ryby a ani řasy, a to ani při nejvyšších testovacích koncentracích PFOS, nelze s určitostí dospět k závěru. [3]

Studie zaměřená na chronickou toxicitu PFOS provedenou na krevetách se NOEC s ohledem na hodnocení míry reprodukce, růstu a přežití pohybovala v rozmezí 0,25 – 0,55 mg/l, přičemž pro bezobratlé se PFOS jeví jako středně toxický. [3]

## Toxické účinky na savce

### PFOS

Pomocí pokusů na krysách bylo zjištěno, že v případě jednorázového vstupu PFOS (4,2 mg/kg) orální cestou, dochází v průběhu prvních 24 hodin k absorbování PFOS nejméně z 95%, což svědčí o velice dobré absorpci. Látka je distribuována zejména do jater a krevního séra. K metabolické přeměně PFOS v těle nedochází. PFOS je dále vylučován jak stolicí, tak močí, avšak velice pomalu, přičemž vylučování močí je v případě krys primární cestou vyloučení. [36] V případě lidského organismu se odhaduje, že polovina této látky může být z těla odstraněna za necelých 9 let. V případě potkanů je poločas vyloučení 100 dní a u opic z rodu *Cynomolgus* je poločas vyloučení 200 dní. V tomto srovnání se tedy u člověka jedná o relativně dlouhou dobu vyloučení. [36]

Tabulka 10 Akutní toxicita PFOS pro hlodavce [3]

Způsob aplikace	Druh	Výsledek
Orální	Potkani	LD <sub>50</sub> = 251 mg/kg
	Potkani	1 h LC <sub>50</sub> = 5,2 mg/kg
Oční	Králíci	Mírně dráždivý
Kožní	Králíci	Nedráždivý

V případě chronické toxicity testované na krysách byly zjištěny následující poznatky: PFOS má hepatotoxické až smrtící účinky; při dávkách 2 mg/kg/den bylo u potkanů během dvouletého pozorování zaznamenáno zvýšení hladiny jaterních enzymů, jaterní vakuolizace, hypertrofie jaterních buněk, účinky na gastrointestinální trakt, hematologické odchylky, úbytek tělesné váhy, křeče a smrt. LOAEL u samic potkanů byla 5 mg/l a NOAEL 2mg/l, u samců LOAEL 0,5 mg/l, NOAEL nebyla stanovena. Pro druhou generaci potkanů byl NOAEL stanoven na 0,1 mg/kg/den a 0,4 mg/kg/den. [3, 36]

Při testech chronické toxicity prováděné na opicích byl PFOS opakovaně podáván opicím v množství 1,5 – 300 mg/kg/den. Abnormality jako anorexie, zvracení, průjem, snížená aktivita, vyčerpání, křeče, atrofie slinných žláz a pankreatu, pokles hladiny cholesterolu v krevním séru a úbytek tuku v nadledvinkách byly pozorovány ve spojení s chronickou otravou organismu. V případě podávání 10 mg/kg/den po dobu tří týdnů nebo 4,5 mg/kg/den po dobu sedmi týdnů byl pozorován úhyn veškerých jedinců. Naopak, v případě dávek v rozmezí 0,03 – 0,15 mg/kg/den, nebyl v průběhu šesti měsíců pozorován žádný účinek. [3, 36]

Při testech mutagenity nebyly mutagenní účinky PFOS prokázány, naopak v průběhu dvouletého testu na zjištění karcinogenity PFOS bylo zaznamenáno významné zvýšení rizika incidence adenomů u jaterních buněk. Tento účinek byl pozorován při nejvyšší podávané dávce 20mg/l PFOS. [3, 36]

37 let trvající epidemiologická studie, zabývající se souvislostí mezi rizikovým zaměstnáním a výskytem zhoubných onemocnění u zaměstnanců, poukazuje na významné riziko úmrtí na rakovinu močového měchýře u pracovníků, kteří pracovali v závodě na výrobu perfluorovaných organických sloučenin. [36]

## PFOA

PFOA může být absorbována orálně, ale i inhalací, nebo v menší míře i dermálně, jak bylo prokázáno pokusy na krysách i králících. V lidském organismu nedochází k metabolizaci ani v játrech, ani v plazmě a ani v ledvinách. Z těla savců je PFOA vylučována skrze moč a stolicí. Odhaduje se, že polovina přijatého množství PFOA může být z těla člověka odstraněna během jednoho roku až tří let. [3, 35] V případě potkanů byla vysledována diference ohledně vylučování PFOA v závislosti na pohlaví. U samic potkanů docházelo k vylučování této látky mnohem rychleji, než tomu bylo u samců. Ukázalo se, že vylučování PFOA z těla samců je inhibováno hormonem testosteronem. Toto bylo potvrzeno pokusem na kastrovaných samecích a samicích, kdy po podání testosteronu se rychlost vylučování PFOA snížila. Naopak po vykastrování samců a nebo podání estradiolu došlo k výraznému zvýšení vylučování PFOA z organismu, přičemž hormonální změny v průběhu březosti u samic neovlivnily průběh vylučování PFOA. [35]

Tabulka 11 Akutní toxicita PFOA pro hlodavce

Způsob aplikace	Exponovaný druh	Pohlaví	Výsledek
Orální	CD potkani	samci	LD <sub>50</sub> > 500 mg/kg
	CD potkani	samice	LD <sub>50</sub> (250 – 500) mg/kg
	Wistar potkani	samice	LD <sub>50</sub> < 1000 mg/kg
Inhalace	Potkani	–	1 h NOEC > 18, 6 mg/l
Kožní	Králíci	–	LD <sub>50</sub> > 2 000 mg/kg
Oční	Králíci	–	Dráždivý
Kožní	Králíci	–	Nedráždivý

Subchronické testy provedené na myších a potkanech prokázaly, že se expozice PFOA projeví nejdříve na játrech. Při podání 1 000 mg/l PFOA samicím potkanů (76,5 mg/kg/den) a 100 mg/l PFOA u samců (5 mg/kg/den) byla pozorována jaterní hypertrofie a zvýšení hmotnosti jater a ledvin. Při dávkách 300 mg/l došlo ke zvýšení hmotnosti jater a ledvin, byly pozorovány hematologické odchylky, poruchy funkce jater a nárůst váhy varlat. Při dávce 30 mg/l byla u samic pozorována hyperplazie vejcovodů. [3, 35]

U opic byl po podání 30 mg/kg pozorován úbytek tuku v nadledvinkách, nedokonalý vývin morku kostí, mírná atrofie lymfatických uzlin a smrt. [3, 35]

Testy mutagenity pomocí bakterií *Salmonella typhimurium* a *E. coli* neprokázaly mutagenní účinky PFOA na organismus. V průběhu testů na zjištění karcinogenity bylo zjištěno, že PFOA je slabě karcinogenní. Při expozici 300 mg/l způsobuje adenom Leydigových buněk u samců a adenom mléčné žlázy u samic. Při této dávce byl také pozorován vývoj rakoviny jater a pankreatu u samců. [3]

## ANALYTICKÉ METODY STANOVENÍ PERFLUOROVANÝCH ORGANICKÝCH SLOUČENIN

Snahy o vytvoření analytických metod umožňujících stanovení organického fluoru sahají až do poloviny minulého století, kdy byla vyvíjena jedna z prvních analytických metod pro stanovení organického fluoru a která fungovala na principu spalování. [37]

V následujících letech probíhal vývoj analytických metod zaměřených na stanovení perfluorovaných látek poměrně pomalu. Tento vývoj byl podstatně urychlen až v posledních letech, kdy se perfluorované látky dostaly do popředí zájmu vědců z celého světa. Díky tomuto zájmu došlo k výraznému zdokonalení v oblasti detekce a kvantifikace metod.

Příkladem jedné z prvních „moderních“ extrakčních metod je metoda vyvinutá Hansenem a kol., která byla široce využívána při analýzách vzorků bioty a je známa pod zkratkou IPE. [38]

### Analýza vzorků vody

#### Vzorkování

Při vzorkování vody je potřeba brát v úvahu vlastnosti vzorkovaných látek. V případě perfluorovaných látek musíme zohlednit, že jde o látky povrchově aktivní.

Z výzkumů nefluorovaných surfaktantů je známo, že dochází k vytvoření vertikálního koncentračního gradientu, čili s přibývajícím vzdáleností od mezifázového rozhraní bude koncentrace povrchově aktivních látek prudce klesat. Tento efekt je způsoben jejich přirozenou tendencí držet se v blízkosti mezifázových rozhraní, v tomto případě tedy na rozhraní voda/vzduch. [37]

Materiál vzorkovnice a vzorkujícího náradí by neměl být vyroben z materiálu, který obsahuje fluoropolymery. [37] V případě vzorkovnic vyrobených z polypropylenu, nebo polyethylenu bude docházet ke ztrátám PFAS s dlouhými řetězci ( $>C_{10}$ ), PFOSA a E-EtFOSA, v kyselější vodě se pak adsorbuje i PFOS a PFOA na stěny nádoby. Naopak u PFAS s kratšími řetězci se předpokládá, že vzhledem k jejich dobré rozpustnosti ve vodě (při neutrálním pH) k interakci se stěnami nádoby nedojde. [38]

Také o použití skleněných nádob na vzorkování vod pro analýzu PFAS se vedlo několik debat. Obecně se dá soudit, že v případě vzorků bioty, séra, krve, dojde díky balastním látkám k odstínění aktivních sorpčních center ve struktuře skla a k adsorpci iontových perfluorovaných látek nedojde. Avšak pokud budeme hovořit o analytických standardech ve skleněných vialkách, zde v důsledku „čistoty“ a nízké koncentraci PFAS k adsorpci dojít může. [38]

V případě vzorkování relativně těkavých perfluorovaných sloučenin je třeba zabránit případným ztrátám použitím konzervační látky, použití formaldehydu se ale nedoporučuje. Může dojít ke snížení odezvy analytu. [37] Dobrý způsob je naplnit vzorkovací nádoby až po její zátku tak, aby se ve vzorkovnici nenacházel žádný volný prostor vyplněný vzduchem. [38]

V případě konzervace a uchování vzorků vody je možné použít celou řadu způsobů, například uchování za normální teploty, v mrazáku, stabilizace kyselinou mravenčí a následné uchování v ledničce. Přílišné okyselení roztoku vzorku se nedoporučuje, neboť při poklesu na  $pH = 2$  dochází ke zvýšení asociace molekul PFAS s volnými protony, což může vést ke ztrátám v důsledku zvýšení těkavosti PFAS. V současné době se jako nejlepší alternativa při uchovávání vzorků jeví uchování v lednici nebo mrazáku. [38]

## Úprava vzorku a čištění

Pokud je to možné, doporučuje se (vzhledem k povrchově aktivním vlastnostem PFAS) vyhnout filtraci. [37] Je to z důvodu možných ztrát způsobených adsorpcí PFAS na filtr, nebo také možnou kontaminací. [38] Avšak tam, kde je filtrace nezbytností, je vhodné zvolit polypropylenový filtr. Adsorpce na tento materiál je nejnižší. [37] Eventuálně je možné použít pro oddělení sedimentu centrifugací. [38] Při odstraňování chlóru ze vzorků mořské vody se může využít thiosíranu sodného. [37]

Extrakce aniontových PFAS ze vzorků vody může být provedena pomocí iontového párování s kationty, při použití tetrabutylového nebo tetrapropylamoniového kationtu (obvykle v prostředí s vysokým pH, pro zvýšení disociace kyseliny). Extrakce může být provedena také okyselením, aby došlo naopak k zabránění disociace kyseliny. Nejběžněji se však provádí metoda vyvinutá Hansenem a kol., spočívající v přímé extrakci pevnou fází bez předchozí acidifikace nebo přidání iontového činidla. [37]

Je-li zjištěná malá koncentrace analyzované látky ve vzorku, je potřeba provést zakoncentrování. Lze využít jak extrakci LLE, tak SPE. [38] Pro SPE se využívají kolonky s několika typy stacionárních fází, hydrofobní pro zachycení PFAS s delšími řetězci, smíšené (hydrofobní/polární) a čistě polární stacionární fáze pro zachycení iontových PFAS a čtyř až šestiuhlíkatých PFAS. [37, 38]

Polární stacionární fáze pak obsahuje disky s měničem aniontů. Analyty, které se navážou na tento iontoměnič, mohou být zároveň desorbovány a derivatizovány ve směsi acetonitrilu a methyliodidu, až do teploty 80°C. Jako další alternativa se zdá být SPME. [37]

Některé SPE patrony mohou kontaminovat vzorek, zejména pokud obsahují stopová množství perfluorovaných sloučenin. V takovém případě je nutné tyto patrony nahradit jinými a před čištěním je potřeba je promýt methanolem. [37]

## Metoda stanovení

V řadě studií zabývajících se stanovením perfluorovaných sloučenin s alkylovými řetězci o délce osm až devět uhlíků ve vzorcích vody se využívala pro stanovení SPE s iontovým párováním, nebo i bez iontového párování, případně acidifikací, za kterou následovala LC/MS/MS. [37]

Pro stanovení PFOS byla s úspěchem použita LC/MS. Pro úpravu vzorku byla použita SPE s patronou obsahující styrendivinybenzen a polymetakrylát. Mez detekce byla 0,1 ng/l. [37]

Metoda pro stanovení perfluorovaných karboxylových kyselin s řetězci obsahujícími 8 až 13 uhlíků, využívá LC/MS/MS s mezí detekce 25 ng/l. [37]

Takino a kol. použili pro stanovení PFOS ve vzorku říční vody APPI s předřazenou extrakcí spojenou s vícerozměrnou chromatografií s turbulentním tokem mobilní fáze a dosáhli meze detekce na hranici 5,3 ng/l. [37]

Scott a kol. prováděli derivatizaci perfluorovaných karboxylových kyselin pomocí 2,4 – difluoranilidu, přičemž deriváty byly analyzovány GC/MS. Detekční limit pro PFOA byl pod 0,01 ng/l. [38]

## Analýza sedimentů, odpadního kalu a půd

### Vzorkování

Podobně, jako je tomu u vody, tak i v sedimentech dochází k nehomogenní distribuci perfluorovaných organických polutantů. Vertikální distribuce v sedimentech může značit



historickou úroveň kontaminace tak, jak postupně v průběhu let docházelo k usazování částic sedimentu. Heterogenní distribuce PFAS v sedimentech vyžaduje vzorkování velkých ploch, stejně tak jako důkladné homogenizování odebraných vzorků před odběrem alikvotního dílu. [37]

### **Úprava vzorku a čištění**

V případě pevných vzorků se pro oddělení stanovovaných složek od pevné matrice využívá například Soxhletova extrakce, tlaková extrakce kapalným rozpouštědlem, destilace horkými parami rozpouštědla a nebo ultrazvuk. [37]

Při porovnání tří výše zmíněných extrakčních technik pro extrakci odpadního kalu, bylo zjištěno, že PLE při použití extrakční směsi o složení methanol a kyselina fosforečná je nejúčinnější. V jiné studii se testovala PLE s různými typy rozpouštědel, přičemž nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití extrakční směsi o složení aceton : methanol v poměru 1 : 3. [37, 38]

Při analyzování PFAS v sedimentech se také používá PLE za použití methanolu jako rozpouštědla v návaznosti s ultrazvukovou extrakcí, kde se jako rozpouštědlo používá octan amonný. Před samotnou analýzou na LC/MS je potřeba extrakt přefiltrovat. [37]

Higgins a kol. vyvinuli metodu založenou na principu promývání kyselinou octovou, s následným krokem opakované extrakce okyseleného sedimentu nebo kalu, použitím 1% kyseliny octové v roztoku methanolu : H<sub>2</sub>O, 90 : 10, (v : v) v ohříváné ultrazvukové lázni. Další čištění vzorku bylo provedeno pomocí SPE patron proplachovaných methanolem. Po tomto přečištění již následovala analýza na LC/MS/MS. [37]

Metoda, u které je analyzovaný vzorek prostý matrice, byla vyvinuta Powleyem a kol. [38] Tato metoda spočívá v rozpuštění vzorku v NaOH, přičemž následuje extrakce pomocí methanolu. V zápětí se vzorek centrifuguje a přidá se grafitizovaný uhlík. Vzorek se protřepe a ještě jednou zcentrifuguje. Jde o poměrně jednoduchou a velice účinnou metodu oddělení částic matrice a PFAS. [37, 38]

### **Metoda stanovení**

Při stanovení perfluorovaných karboxylových kyselin v přístavních sedimentech byla s úspěchem využita metoda GC/MS. Tato metoda ve spojení s negativní chemickou ionizací vyniká citlivostí a selektivitou pro PFCA-alkylesterové deriváty, za použití amoniaku jako reakčního plynu. Kvantifikace probíhá na principu součtů *m/z* jednotlivých iontů. Hlavní nevýhody této metody spočívají v nezbytnosti derivatizačního kroku a poměrně nízkých návratností zjištěných pro sloučeniny s nižším počtem uhlíků než osm. Mez detekce pro PFOA je 0,8 ng/g, pro PFDA 0,5 ng/g. [37]

Metoda pro stanovení PFHxS, PFOS, PFDS a PFOA ve vzorcích kalu byla LC/MS i přes relativně časovou náročnost analýzy. [37]

LC/MS je možné také využít pro analýzu sedimentů a odpadních kalů za použití gradientové eluce pomocí směsi octanu amonného, methanolu a vody.

Hansen a kol. pak kvantifikoval PFAS v sedimentech pomocí LC/MS/MS. [37]

### **Analýza vzduchu**

Způsoby vzorkování vzduchu pro stanovení perfluorovaných organických sloučenin se neliší od způsobů vzorkování pro stanovení ostatních halogenovaných sloučenin. Vzorkování ovzduší je většinou založeno na principu prosávání vzduchu přes velkoobjemové vzorkovače.

Sorbenty umístěné uvnitř těchto vzorkovačů zachytávají těkavé perfluorované organické sloučeniny. Sorbent je v podstatě XAD pryskyřice (kopolymer styrenu a divinylbenzenu) umístěná mezi dvě tenké vrstvy z polyuretanové pěny nebo je tvořen pouze těmito polyuretanovými vrstvami.

Před vzorkováním je potřeba XAD pryskyřici a PUF vrstvy řádně přečistit. Je to kvůli možné kontaminaci vzorků. Nejběžněji se promývá ultračistou vodou nebo hydroxidem sodným. Je možné použít i několikadenní promývání různými rozpouštědly v Soxhletově extraktoru. [38]

Extrahování analytů ze sorbentů se nejčastěji provádí pomocí kombinování středně polárních rozpouštědel, jako jsou methanol, petroleumether a ethylacetát. [38]

Martin a kol. vyvinuli metodu pro stanovení 6:2, 8:2, 10:2 FTOH, N-EtFOFA, N-EtFOSE, N-MeFOSE ve vzduchu pomocí velkoobjemového vzorkovače s XAD-2/PUF sorbentem a filtry ze skelných vláken. Tato koncepce vzorkovače umožňuje vzorkování jak plyných složek, tak i prachových částic z ovzduší. Pro samotnou analýzu se využívá GC/MS. [37]

Boulanger a kol. využili velkoobjemové vzorkovače vybavené filtry ze skelných vláken a XAD-2 pryskyřici a pro vzorkování PFOA ve vzduchu. Analyty byly extrahovány ze filtrů a pryskyřice pomocí směsi aceton : hexan, přečištěny na koloně plněné florisilem a zanalyzovány LC/MS. [37]

Kaiser a spol. vyvinuli a validovali vzorkovač pro odběr vzduchu, který využívá sorbent s XAD-2 nebo XAD-4 polystyrenovou pryskyřici, s následnou extrakcí exponovaného sorbetu methanolem. Analýza probíhá na LC/MS, meze detekce pro PFOA byly v rozmezí 0,474 – 47  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  při odběru 480 l vzorku. [37]

Ellis a kol. použili pro stanovení fluorotelomerů techniku GC/MS, LC/MS a  $^{19}\text{F}$  NMR. [37]

Shoeib a kol. použili pro vzorkování pasivní vzorkovače. I přes jejich jednoduchost a snadnou obsluhu bylo potřeba souběžně vzorkovat velkoobjemovými vzorkovači, aby mohla být provedena kalibrace pasivních vzorkovačů. [38] Analyty z filtrů a pěny se následně extrahovaly Soxhletovou extrakcí a analyzovaly na GC/MS. Mez detekce se pohybovala v rozmezí 0,3 – 20  $\text{pg}/\text{m}^3$ . [37]

Jahnke a kol. použili velkoobjemové vzorkovače vybavené filtry ze skelných vláken a adsorbenty z XAD-2 pryskyřice umístěnou mezi dva polyuretanové disky jak pro odběr prachových částic, tak i pro odběr částic plyných. Jejich cílem bylo stanovení sulfonamidů, akrylátů a telomerů v 1 000  $\text{m}^3$  odebraného vzduchu. Vzorky byly extrahovány pomocí ethylacetátu a analyzovány na GC/MS. V průběhu jejich studie se však ukázalo, že vysoce těkavé FTOH se v jejich XAD/PUF soupravě neúplně sorbují, přičemž nejvyšší ztráty se projeví u 4:2 FTOH. [37, 38]

V případě stanovení PFAC a PFOS ve vzorcích dešťové vody byl postup následující. Zakoncentrování vzorku bylo provedeno SPE s následnou analýzou na LC/MS/MS, přičemž jediným zástupcem který byl detekovaný nad mezí detekce byl PFOS s koncentrací 0,6 ng/l. [37]

## **Analýza vzorků biologického původu**

První publikované oznámení o nalezení fluorovaných organických látek v séru pochází ze šedesátých let. Tehdejší analytické metody pro stanovení organického fluoru byly založeny na principu zjištění celkového obsahu fluoru ve vzorku. Návrhy využití chromatografických metod pro stanovení fluorovaných organických látek se datuje do počátku let osmdesátých. [37]

Prvními průkopníky v analyzování organofluorových sloučenin pomocí chromatografických metod byli Belise a Hagen. Jejich metoda spočívala v okyselení krve, moči nebo zhomogenizované jaterní tkáně, s následnou extrakcí PFCA pomocí směsi hexan : diethylether 8 : 2 (v : v). Extrakt byl následně methylován, s následnou detekcí pomocí GC s detektorem elektronového záchytu. Tento postup extrakce osmi-, deseti- a dvanáctiuhlíkatých kyselin fungoval dobře pouze pro osmiuhlíkaté kyseliny. V případě desetiuhlíkatých byla návratnost 40% a v případě delších řetězců klesla pod 10%. [37]

Ylinen a kol. zavedli IPE v zásaditém prostředí, pomocí kvartérních amoniových kationtů. Princip spočíval v použití roztoku TBA-hydroxidu jako iontového činidla při pH = 10 a jako extrahovadlo byl použit ethyl acetát. [37]

Hansen a kol. později tuto metodu upravili pro analýzu na LC/MS/MS s využitím MTBE co by extrakčního rozpouštědla. [37] Tato metoda však v sobě skrývá jisté nevýhody, např. současnou extrakci lipidů a dalších rušivých komponentů matrice spolu s analyty, s absencí separačního kroku pro oddělení analytů od těchto komponent. Také se vyznačuje poměrně velkou návratností v mezích od 50 – 200%. [38]

Heuvel a kol. izolovali PFCA z biologických vzorků pomocí dělení fází. Ve své studii prokázali, že okyselení (pomocí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) v solném roztoku je nezbytné pro extrakci PFCA z tkání. Vyčištění analytů prováděli na kolonách se silikagelem za promývání kolony směsí diethylether: kyselina trifluoroctová v poměru 100 : 1 (v : v). [37]

Ohya a kol. použili metodu párování iontů s TBA pro extrakci šesti až desetiuhlíkatých kyselin pomocí směsi ethylacetátu : hexanu v poměru 1 : 1 (v : v) ze vzorků jaterní tkáně. Následovala derivatizace s 3-bromo-acetyl-7-methoxikumarinem a analýza pomocí LC. Tato metoda byla také použita pro stanovení sedmi- až desetiuhlíkatých kyselin ve stolici, moči a séru, avšak s předřazenou extrakcí využívající extrakční směsi ethylacetát : aceton v poměru 1 : 1. [37]

Několik autorů také použilo LC/MS metody pro stanovení PFAS v lidském séru. Například byla použita LC/MS/MS v kombinaci s TBA extrakcí iontovým párováním. Mez detekce byla 3 ng/ml. [39] Scottani a Minoia použili pro analýzu PFOA v lidském séru extrakci iontovým párováním v kombinaci s LC/MS/MS a dosáhli meze detekce 10 ng/ml. [37]

V případě stanovení PFOS a PFOA v lidské plazmě je třeba nejdříve vysrážet proteiny ve vzorku a následně rozředit vzniklý roztok octanem amonným. Takto připravený vzorek byl analyzován vícerozměrnou chromatografií, aniž by bylo potřeba jej nějak dále extrahovat. Dosažená mez detekce byla 0,5 ng/ml pro PFOA a 0,2 ng/ml PFOS. [37]

Při analýze PFAS ze vzorků krve je možné provést okyselení vzorku kyselinou mravenčí s následnou SPE. Analýza pak probíhá na LC/MS, přičemž mez detekce je mezi 0,1 – 0,5 ng/ml. Pro analýzu krevního séra nebo vzorků mléka je možné provést podobné okyselení, s možností použití automatického systému SPE za použití nepolárních/polárních SPE kolon. Mez detekce se pohybuje v rozmezí 0,1 – 1 ng/ml. Jako extrakční rozpouštědlo se používá směs o složení NH<sub>4</sub>OH/acetonitril a stanovení probíhá pomocí LC/MS/MS. [37]

Řada autorů však upřednostňuje pro stanovení PFAS ve vzorcích metodu iontového párování od Hansena a kol.. Výhoda této metody je její univerzálnost; je možné ji použít pro stanovování ze vzorků lidských jater, krve, mořských savců, ostatních savců, ptáků, ptačích vajec, ryb a bezobratlých. [37]

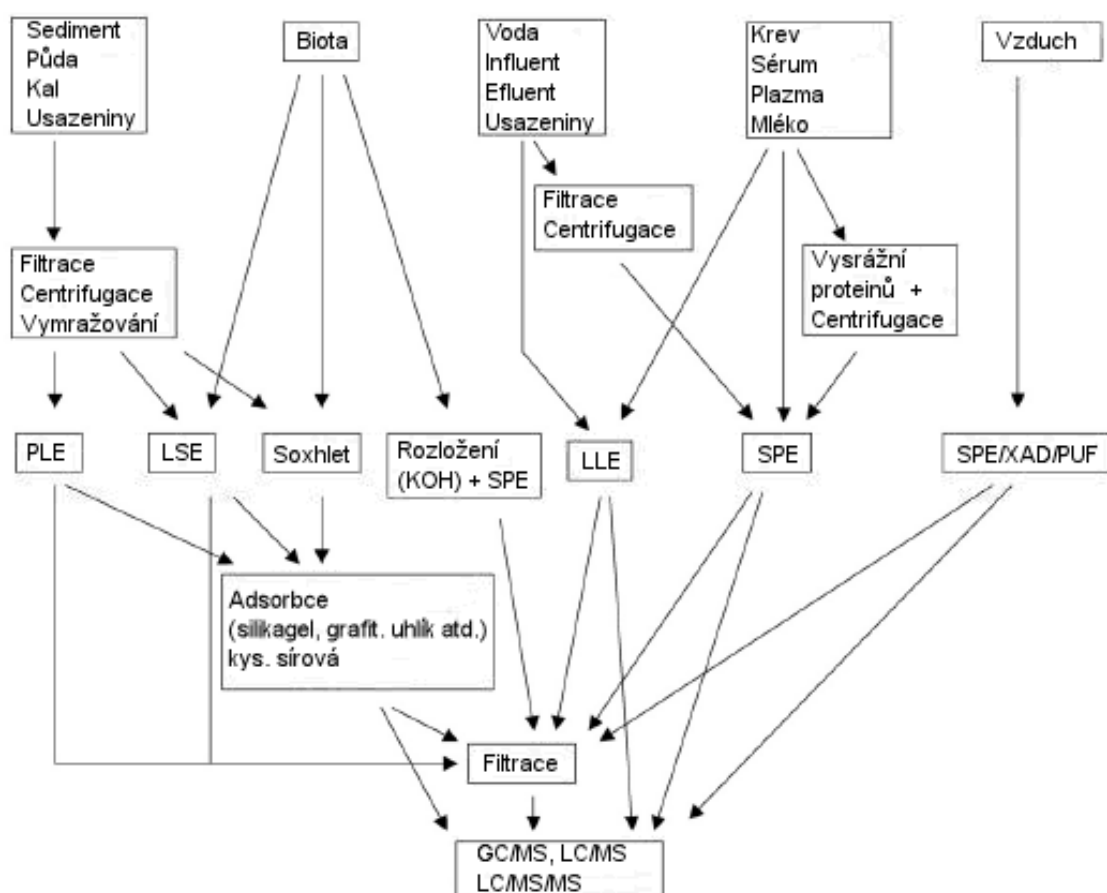
Berger a Haukås vyvinuli screeningovou metodu pro analýzu PFAS ve vzorcích jater, která je založena na extrakci ultrazvukem pomocí octanu amonného ve směsi methanol : voda 50 : 50 a filtraci přes Kleenex filtr. papír a Microcon YM-3 centrifugační filtr. Analýza je

prováděna na LC/MS. Tato metoda byla porovnána s metodou vyvinutou Hansenem a kol., přičemž dosáhla výborných výsledků. Bergerova a Haukásova metoda však závisí na matici vzorku a vnitřním standardu a není moc vhodná pro stanovení méně polárních PFAS (PFDS, PFC<sub>11-14A</sub>, PFOSA), protože tyto látky nejsou dostatečně extrahovány polárním rozpouštědlem. Na druhou stranu má několik výhod, jako úspora času, úspora peněz a krátká a nekomplikovaná manipulace se vzorkem, což snižuje riziko kontaminace a ztrát analytů. Tato metoda funguje i u vzorků bohatých na lipidy. [37, 38]

Powley a Buck vyvinuli metodu, která eliminuje efekt matrice při analýze. Tato metoda je aplikovatelná na stanovení PFC<sub>6-14A</sub> a využívá dispersivní SPE s grafitizovaným uhlíkem, který neextrahuje interferující složky matrice. Analýza probíhá na LC/MS/MS s „rychlými LC“ kolonami které jsou umístěné v autoanalyzátoru. [37]

Analýzu perfluoroalkylovaných sulfonamidů ze vzorků biologického původu je možné provést pomocí GC/MS. Před analýzou se provádí extrakce pomocí směsi hexan : aceton v poměru 2 : 1 (v : v), po kterém následuje odstranění lipidů pomocí kyseliny sírové a separace na silikagelu. Tato metoda dosahuje lepších mezí detekce (100 – 250 pg/g) a kvantifikace (330 – 830 pg/g) pro hydrofobní sloučeniny, než metoda založená na iontovém párování. Další výhodou je možnost separace větvených a lineárních izomerů. [37]

Pro stanovení 8:2 FTOH ve zvířecích tkáních a plazmě lze použít extrakci pomocí MTBE nebo n-hexanu nebo heptanu a vzorek analyzovat pomocí GC/MS. [37]



Obrázek 5 Schéma současných postupů při analýze PFAS z různých vzorků [38]

## ZÁVĚR

Perfluorované organické látky mají takřka unikátní fyzikální a chemické vlastnosti, díky kterým se stávají cennými při použití v různých průmyslových odvětvích. Jsou chemicky inertní, mají vysokou tepelnou stabilitu, jsou hydrofobní i hydrofilní povahy. Díky těmto vlastnostem se využívají například jako pomocná činidla při výrobě různých ochranných prostředků, při výrobě polovodičů nebo při výrobě hydraulických kapalin. Používají se také jako aditiva hasicích pěn. PFOA našla uplatnění například při výrobě Teflonu.

Do životního prostředí se perfluorované látky mohou dostat v průběhu celého jejich cyklu, v místech jejich prvotní výroby, v místech jejich dalšího zpracování, v místech používání produktů s obsahem perfluorovaných látek, ale i v místech, kde dochází k likvidaci těchto produktů. Po jejich průniku do životního prostředí mohou být transportovány na dlouhé vzdálenosti, a to buď v plynném stavu, nebo pomocí organických částic na které se mohou adsorbovat, nebo může nastat jejich deponování do říčních a mořských sedimentů. Současně může docházet také k jejich degradaci na PFOS nebo PFOA.

Z tohoto důvodu jsou PFOS a jeho soli spolu s PFOA nejdůležitějšími zástupci ze skupiny perfluorovaných organických polutantů. Mohou být tedy vyráběny průmyslovou cestou nebo mohou vznikat degradací příbuzných perfluorovaných látek.

Tolik unikátní a ceněné vlastnosti perfluorovaných látek jsou jakousi „dvojsečnou zbraní“, neboť perfluorovaný řetězec za normálních podmínek nepodléhá fotolýze, hydrolýze, ani biodegradaci. U perfluorovaných sloučenin může dojít k primární degradaci, jejíž konečnými produkty jsou PFOS a nebo PFOA. V současné době je znám pouze jediný způsob kompletní degradace perfluorovaných látek, včetně PFOS a PFOA a to je tepelný rozklad při vysoké teplotě.

PFOS a PFOA jsou tedy v životním prostředí velmi perzistentní, avšak PFOS se vyznačuje vysokým bioakumulačním potenciálem. K akumulaci perfluorovaných sloučenin však nedochází v tukové tkáni, tak jak tomu je u jiných halogenovaných persistentních polutantů, ale vážou se na proteiny. Zejména přítomnost PFOS v játrech, krvi, svalovině, ledvinách v řadě živočichů po celé planetě, i u člověka, byla potvrzena celou řadou studií. Poměrně vysoké koncentrace PFOS byly nalezeny ve vzorcích zvířat z odlehlých oblastí, jako například Arktida. Obecně však bylo pozorováno, že vyšší hladiny PFOS a PFOA nalezených v živých organismech se vyskytují zejména u vzorků odebraných v průmyslových a obydlených oblastech. Ostatní perfluorované sloučeniny byly nalezeny v podstatě menších množstvích.

Poločas vyloučení PFOS byl u člověka stanoven na 9 let. Vzhledem k neustále expozici lidského organismu perfluorovaným látkám zřejmě nikdy nedojde k úplné eliminaci těchto látek z lidského organismu.

PFOS na živé organismy působí hepatotoxicky, negativně působí na gastrointestinální trakt, může mít také vliv na reprodukční cyklus, způsobovat poruchy vývoje plodu až smrt. Dlouholetá studie prováděná na zaměstnancích chemických provozů, ve kterých se prováděly syntézy perfluorovaných látek, ukázala možnou souvislost mezi vznikem rakoviny močového měchýře a expozici perfluorovaným látkám.

I přes to, že v současné době neexistují limity pro používání perfluorovaných látek, byla zaznamenána snaha postupně tyto látky nahrazovat jinými sloučeninami, které jsou lépe odbouratelné a nemají negativní vliv na životní prostředí.

Současný stav analytických metod stanovení perfluorovaných organických látek, je ve vývojové fázi, a to zejména díky problematičnosti stanovení těchto látek. Problematičnost

stanovení komplikují zejména jejich vlastnosti, absence spolehlivých standardů, nečistoty, komplikované směsi isomerů a kongenerů, iontová suprese a možnosti kontaminace v průběhu celé analýzy. Ale i přes tato úskalí je možné v současné době provést stanovení těchto látek. Detekční limity jsou dostatečně nízké pro stanovení jak ve vzorcích bioty, tak i abiotického prostředí. Pro samotnou analýzu je možné využít zejména chromatografických separačních metod, jako například GC/MS nebo LC/MS a LC/MS/MS. V současné době se usilovně pracuje na zdokonalení analytických postupů a metod pro stanovení těchto pozoruhodných látek.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- 1 F. M. Hekster, R. W.P.M. Laane, P. de Voogt. Environmental and Toxicity Effects of Perfluoroalkylated Substances. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 2003, 179, 99 – 121.
- 2 3M: Sulfonated perfluorochemicals in the environment – Sources, dispersion, fate and effects. 3M, St. Paul, MN, 2000.
- 3 F. M. Hekster, P. de Voogt: Perfluoroalkylated substances – Aquatic environmental assessment. RIKZ and University of Amsterdam. Report RIKZ/2002.043, 2002.
- 4 Swedish Chemicals Inspectorate and Swedish EPA: *Perfluorooctane sulfonate, Dossier prepared in support for a nomination of PFOS to the UN-ECE LRTAP Protocol and the Stockholm Convention*, 2004.
- 5 ChemFinder, 2004 <http://chemfinder.cambridgesoft.com/>.
- 6 K. Kannan, J. Newsted, R. S. Halbrook, J. P. Giesy: Perfluorooctanoate and related fluorinated hydrocarbons in mink and river otters from the United States. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 2566 – 2571.
- 7 W. R. Dolbier Jr.: *Fluorine chemistry at the millennium*. Journal of Fluorine chemistry, 2005, 126, 157 – 163.
- 8 Y. W. Alsmeyer, W. V. Childs, R. M. Flynn, G. G. I. Moore, J. C. Smeltzer: Electrochemical fluorination and its applications. *Organofluorine Chemistry: principles and commercial applications*, Chapter 5, 1994, Plenum Press, New York, USA. ISBN: 0-30644-610-3.
- 9 C. Wakselman, A. Lanz: Perfluoroalkyl bromides and iodides. *Organofluorine Chemistry: principles and commercial applications*, Chapter 8, 1994, Plenum Press, New York, USA. ISBN: 0-30644-610-3.
- 10 C. A. Moody, J. A. Field: Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, 3864 – 3870.
- 11 Ekolube s.r.o.: *Oleje.cz* [online]. 2005, [citováno 12. 4. 2008]. Dostupné z: <[http://oleje.cz/index.php?left=main&page=uzitecne\\_zakl\\_oleje](http://oleje.cz/index.php?left=main&page=uzitecne_zakl_oleje)>
- 12 UK Stage 4 Final Report, Perfluorooctane Sulphonate: Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks, RPA in association with BRE Environment, 2004.
- 13 Swedish Chemicals Inspectorate and Swedish EPA: *Perfluorooctane sulfonate (PFOS), Draft prepared for the ad hoc working group on PFOS under the POP Review Committee of the Stockholm Convention*, 2006.
- 14 S. Taniyasu, K. Kannan, Y. Horii, N. Yamashita: The first environmental survey of perfluorooctane sulphonate (PFOS) and related compounds in Japan. *Organohalogen Compounds*, 2002, 59, 311 – 314.
- 15 J. W. Martin, D. C. G. Muir, C. A. Moody, D. A. Ellis, W. C. Kwan, K. R. Solomon, S. A. Mabury: Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 2002, 74, 584 – 590.
- 16 N. L. Stock, F. K. Lau, D. A. Ellis, J. W. Martin, D. C. G. Muir, S. A. Mabury: Polyfluorinated telomer alcohols and sulfonamides in the North American troposphere. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 991 – 996.

- 17 J. W. Martin, M. M. Smithwick, B. M. Braune, P. F. Hoekstra, D. C. G. Muir, S. A. Mabury: Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 373 – 380.
- 18 3M: Environmental and Health Assessment of Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts. Prepared by 3M Company, with J. Moore (Hollyhouse Inc.), J. Rodericks and D. Turnbull (Environ. Corp.) and W. Warren-Hicks and Colleagues (The Cadmus Group, Inc.), 2003.
- 19 K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Oehme, S. Focardi, J. P. Giesy: Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean seas. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (15), 3210 – 3216.
- 20 K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Fillmann, K. S. Kumar, B. G. Loganathan, M. Ali Mohd, J. Olivero, N. Van Wouwe, J. H. Yang, K. M. Aldous: Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries: *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38 (17), 4489 – 4495.
- 21 Magali Houde, Jonathan W. Martin, Robert J. Letcher, Keith R. Solomon, and Derek C. G. Muir: Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40 (11), 3463 – 3473.
- 22 G. W. Olsen, T. R. Church, J. P. Miller, J. M. Burris, K. J. Hansen, J. K. Lundberg, J. B. Armitage, R. M. Herron, Z. Medhdizadehkashi, J. B. Nobiletti, E. M. O'Neill, J. H. Mandel, L. R. Zobel: Perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in the serum of American Red Cross adult blood donors. *Environ. Health Perspect.*, 2003, 111 (16), 1892 – 1901.
- 23 S. Taniyasu, K. Kannan, Y. Horii, N. Hanari, N. Yamashita: A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (12), 2634 – 2639.
- 24 K. Inoue, F. Okada, R. Ito, S. Kato, S. Sasaki, S. Nakajima, A. Uno, Y. Saijo, F. Sata, Y. Yoshimura, R. Kishi, H. Nakazawa: Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related perfluorinated compounds in human maternal and cord blood samples: Assessment of PFOS exposure in a susceptible population during pregnancy. *Environ. Health Perspect.*, 2004, 112 (11), 1204 – 1207.
- 25 A. Sabljic, H. Güsten, H. Verhaar, J. Hermens: QSAR modelling of soil sorption. Improvement and systematics of Log  $K_{OC}$  vs. Log  $K_{OW}$  correlations. *Chemosphere*, 1995, 31, 4489 – 4514.
- 26 Jason M., Hoke, Robert A., Wolf, Watze de, Russell, Mark H., and Buck, Robert C.: Are PFCAs Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison with Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds Conder. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 995 – 1003
- 27 B. D. Key, R. D. Howell, C. S. Criddle: Fluorinated organics in the biosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31 (9), 2445–2454.
- 28 Y. W. Alsmeyer, W. V. Childs, R. M. Flynn, G. G. I. Moore, J. C. Smeltzer: Electrochemical fluorination and its applications. *Organofluorine Chemistry: principles and commercial applications*, Chapter 3, 1994, Plenum Press, New York, USA. ISBN: 0-30644-610-3.



- 29 3M: The aerobic biodegradation of N-EtFOSE alcohol by the microbial activity present in municipal wastewater treatment sludge, Pace Analytical Services Inc. Minneapolis, Minnesota, USA, 2000
- 30 OECD: Draft assessment of perfluorooctane sulfonate and its salts, ENV/JM/EXCH(2002)8, Paris, France.
- 31 J. Berthiaume, K. B. Wallace: Perfluorooctanoate, perfluorooctanesulfonate and N-ethyl perfluorooctanesulfonamide ethanol; peroxisome proliferation and mitochondrial biogenesis. *Toxicol. Lett.*, 2002, 129, 23–32.
- 32 W. Hu, P. D. Jones, B. L. Upham, J. E. Trosko, C. Lou, J. P. Giesy: Comparisons among perfluorinated compounds of effects on gap junctional intercellular communication. *Toxicol. Sci.*, 2002, 68, 429–436.
- 33 D. L. Luebker, J. L. Butenhoff, N. Bass, K. J. Hansen, A. M. Seacat: Interactions of perfluoroalkylsulfonamides with L-FABP and BSA in vitro. *Toxicology*, 2002, 176, 175–185.
- 34 A. Starkov, K. B. Wallace: Structural determinants of fluorochemical-induced mitochondrial dysfunction. *Toxicol. Sci.*, 2002, 66, 244–252.
- 35 US EPA: Draft hazard assessment of perfluorooctanoic acid and its salts, 2002, Washington, D. C., USA.
- 36 OECD: Co-operation on Existing Chemicals – Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts, Environment Directorate Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Organisation for Economic Co-operation and Development, 2002.
- 37 de Voogt P, Saez M. Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances. *Trac-Trends in Analytical Chemistry.*, 2006, 25 (4), 326–342.
- 38 van Leeuwen S, de Boer J. Extraction and clean-up strategies for the analysis of poly- and perfluoroalkyl substances in environmental and human matrices. *Journal of chromatography A.*, 2007, 1153 (1-2), 172–185.
- 39 Giesy J, Kannan K. Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35(7), 1339–1342.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

6:2 FTA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktylakrylát
6:2 FTMA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktylmethakrylát
6:2 FTOH	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktanol
8:2 FTA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodekylakrylát
8:2 FTMA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodekylmethakrylát
8:2 FTOH	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodekanol
APPI	Fotoionizace za normálního tlaku
BAF	Bioakumulační faktor
BCF	Biokoncentrační faktor
BMF	Bioobohacovací (biomagnifikační) faktor
EC <sub>50</sub>	Koncentrace která je účinná pro 50% testovaných organismů
ECF	Elektrochemická fluorace
EL <sub>50</sub>	Hladina která je účinná pro 50% testovaných organismů
GC/MS	Plynová chromatografie s hmotnostně selektivní detekcí
IPE	Iontově párová extrakce
K <sub>OW</sub>	Rozdělovací koeficient oktanol voda
LC <sub>50</sub>	Koncentrace při které dojde k úhynu 50% sledovaných jedinců
LC/MS	Vysoce účinná kapalinová chromatografie s hmotnostně selektivní detekcí
LC/MS/MS	Vysoce účinná kapalinová chromatografie s hmotnostně selektivní detekcí s trojitým kvadrupólovým analyzátozem
LD <sub>50</sub>	Dávka při které dojde k úhynu 50% sledovaných jedinců
LL <sub>50</sub>	Hladina při které dojde k úhynu 50% sledovaných jedinců
LLE	Extrakce kapalina/kapalina
LOAEL	Nejnižší dávka s pozorovatelným nepříznivým účinkem
LOD	Detekční limit
MTBE	Terc-butyl(methyl)ether
N-EtFOSA	N-Ethylperfluorooktansulfonamid
N-EtFOSAA	N-Ethylperfluorooktansulfonamidacetát
N-EtFOSE	N-Ethylperfluorooktansulfonamidoethanol
N-ETFOSEA	N-Ethylperfluorooktansulfonamidoethylakrilát
N-EtFOSEMA	N-Ethylperfluorooktansulfonamidoethylmethakrylát
N-MeFOSA	N-Methylperfluorooktansulfonamid
N-MeFOSE	N-Methylperfluorooktansulfonamidoethanol
N-MeFOSEA	N-Methylperfluorooktansulfonamidoethylakrilát
NMR <sup>19</sup> F	Nukleární magnetická rezonance
NOAEL	Nejvyšší dávka bez pozorovatelného nepříznivého účinku
NOEC	Nejvyšší koncentrace bez pozorovatelného účinku
PCB	Polychlorované bifenyly
PFAS	Perfluoroalkylované sloučeniny
PFBS	Perfluorobutansulfonát
PFCA	Perfluorované karboxylové kyseliny
PFDA	Perfluorodekanová kyselina
PFDS	Perfluorodekansulfonát

PFH <sub>x</sub> S	Perfluorohexansulfonát
PFNA	Perfluorononanová kyselina
PFOA	Perfluorooktanová kyselina
PFOS	Perfluorooktansulfonát, perfluorooktansulfonová kyselina
PFOSA	Perfluorooktansulfonamid
PFSA	Perfluorosulfonová kyselina
PLE	Extrakce kapalnou fází za zvýšeného tlaku
POP	Persistentní organické polutanty
POSF	Perfluorooktansulfonylfluorid
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUF	Polyuretanová pěna
Ref.	Reference
SPE	Extrakce pevnou fází
SPME	Mikroextrakce pevnou fází
TFE	Tetrafluorethylen