

# CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

## Vybrané typy environmentálních polutantů

(10/01)

Další typy POPs – PCNs, SCCPs, PBDEs, PFCs

Ivan Holoubek, Jerzy Falandysz, Roland Weber, Roland Kallenborn, Petra Přibyllová, Jitka Bečanová, SC on POPs

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>

# Kriteria pro identifikaci “nových” POPs

Chemical identity	Structure, including specification of isomers where applicable, and the structure of the chemical class
Persistence	<ol style="list-style-type: none"><li>1. The half-life of the chemical in water is greater than two months, or the half-life in soil is greater than six months, or the half-life in sediment is greater than six months.</li><li>2. Other evidence that the chemical is sufficiently persistent to justify its consideration.</li></ol>
Bioaccumulation	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Evidence that the bioconcentration factor or bioaccumulation factor in aquatic species is greater than 5000.</li><li>2. The logarithm of the octanol-water partition coefficient (<math>\log K_{ow}</math>) is greater than 5.</li><li>3. Evidence that a chemical presents other reasons for concern, such as high bioaccumulation in other species, high toxicity or ecotoxicity.</li><li>4. Monitoring data in biota indicating that the bioaccumulation potential of the chemical is sufficient to justify its consideration.</li></ol>

# Kriteria pro identifikaci “nových” POPs

Potential for long-range environmental transport

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

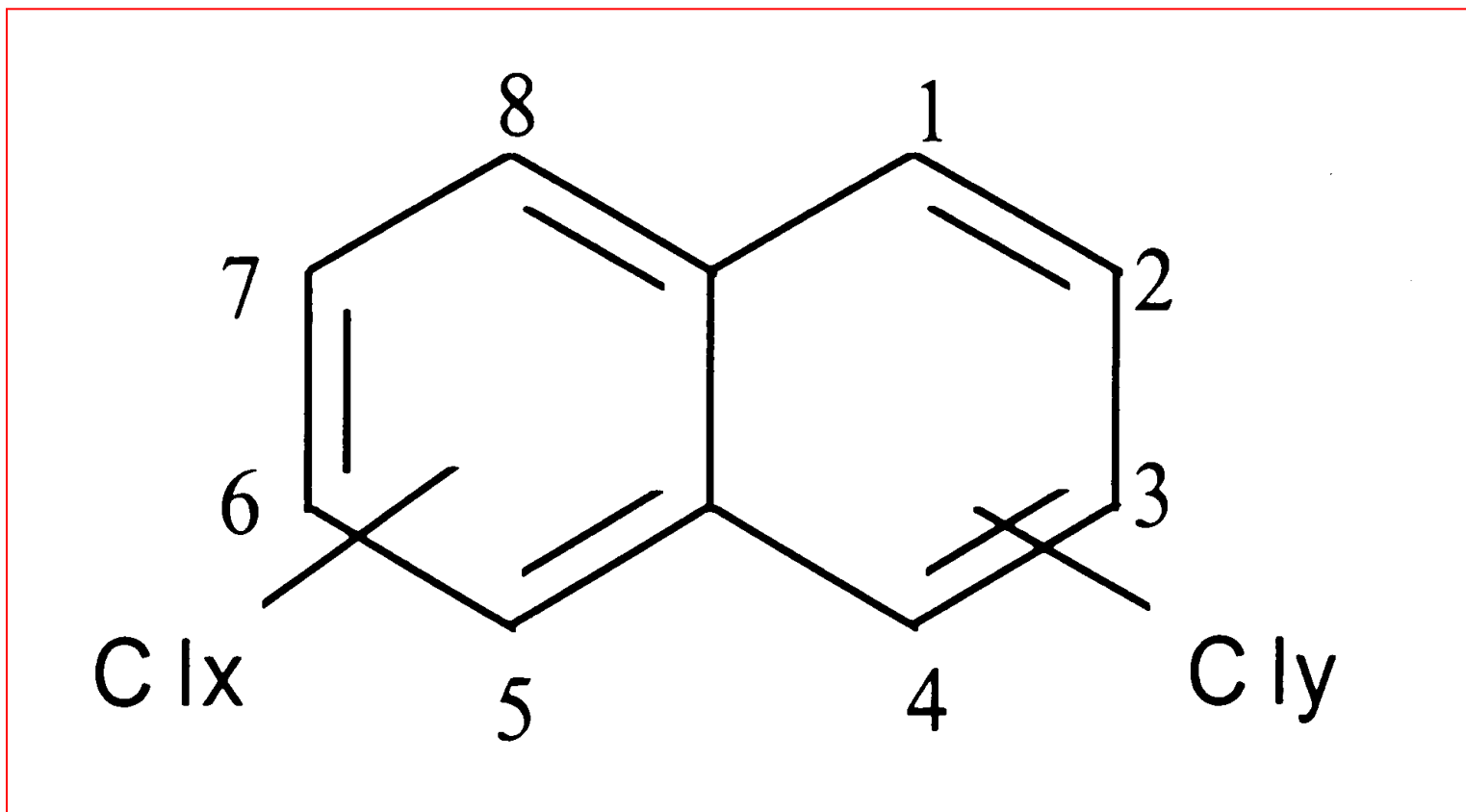
Adverse effects

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

# Polychlorované naftaleny (PCNs)

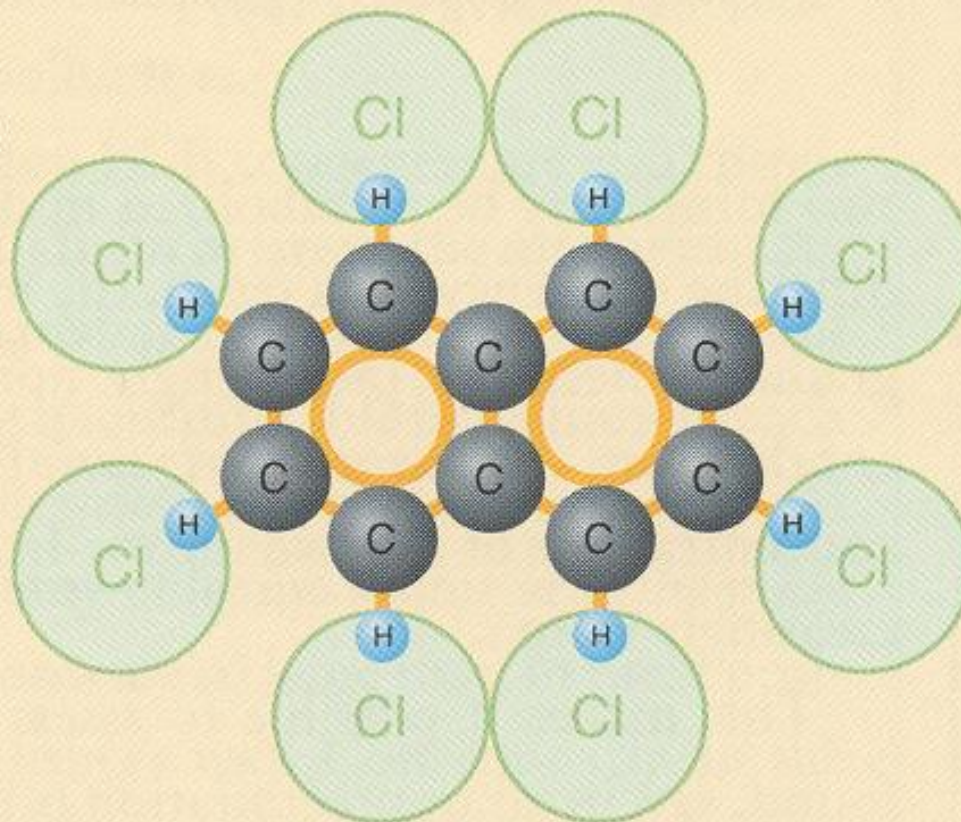
# Struktura a systém číslování kruhu PCNs

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



# Struktura PCNs

Polychlorinated  
naphthalenes (PCNs)



# Počet možných PCN homologů, isomerů a kongenerů

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

# Zdroje, technická syntéza

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

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



# Syntézní postup I; technická syntéza

- ↪ **Substráty:** roztavený naftalen a plynný chlor
- ↪ **Katalyzátory:**  $\text{FeCl}_3$  nebo  $\text{SbCl}_3$
- ↪ **Teplota:** 80 - < 180 °C
- ↪ **Mechanismus:** naftalen podléhá elektrofilní a nukleofilní substituci přednostně v apikální  $\alpha$ -positions (1, 4, 5, 8 - pozice) molekuly, a vstupující chlor bude řízen do polohy *para* (nebo *ortho*) vzhledem ke chloru již přítomnému na aromatickém jádře

# Syntézní postup II; vedlejší produkt

## ↪ Substráty:

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

Plynný chlór

## ↪ Katalyzátory: $\text{FeCl}_3$ nebo $\text{SbCl}_3$

## ↪ Teplota: 70 - 160 °C

# Obsahy PCNs v technických PCB směsích

↪ Aroclors: 5,2 - 67 mg.g<sup>-1</sup>

↪ Kanechlors: 32 - 160 mg.g<sup>-1</sup>

↪ Phenoclors: 150 - 460 mg.g<sup>-1</sup>

↪ Delors: 82 - 450 mg.g<sup>-1</sup>

↪ Clophens: 86 - 103 mg.g<sup>-1</sup>

# Syntézní postup III; nechtěný vznik během termických procesů

**Mechanismus: radikálové ataky**

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

# Výrobci PCNs: ~1910-1970s

## Dlouhodobě známý:

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

FRG – Basileum, Nibren wax

Francie – Clonacire wax

Italie – Cerifal Materials

UK – Seekay wax

## V poslední době potvrzeni:

Poland - Woskol

Japan – Wako PCN

## Potenciální další:

Čína, Austrálie, Španělsko, Rusko, Československo

# Další výrobci PCNs ?

## Hypotéza:

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

# Odhadovaná celková produkce PCNs ve XX. století

↪ Z technických PCN směsí: 150 000 t

↪ Z technických PCB směsí: 200 t

↪ Z termických procesů: 1-10 t

# Vlastnosti

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



# Použití PCNs

## Pro komerční využití:

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

# Použití PCNs

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

# Komerční produkty vyráběné z Neoprene FB: spektrum použití PCNs

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

# Použití PCNs



# Charakteristiky PCNs

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

# PCNs persistence

Limited information on biodegradation of PCNs in water, sediment and soil.

Some aerobic biodegradation of mono- and di-CN<sub>s</sub> occurs.

Half-life for 2-mono-CN in soil, sewage sludge, sediment: 38-104 days.

After 5 days in liquid culture medium, 50-100% of some mono- and di-CN<sub>s</sub> were converted to hydroxylated products.

Tetra- through hexa-CN<sub>s</sub> did not degrade during 28-day aerobic biodegradation test.

# PCNs persistence

Identical congener distribution of contaminated soil compared to Halowax 1013 after **10-15 years** being covered by a Dutch landfill.

Tri- to hepta-CNs detected in lake sediments dating back about **33 years**, in quantities suggesting that the half-life in sediment **> 1 year**.

Tetra- to octa-CN isomer composition was unchanged when comparing samples from different sediment core layers from Norway and it was concluded that no degradation has occurred in **ca. 50 years**.

# Charakteristiky PCNs

## Bioaccumulation

Congeners	Mono	Di	Tri	Tetra	Penta	Hexa	Hepta	Octa
Log K <sub>OW</sub>	3,9	4,66	5,35	6,19	6,87	7,58	8,3	6,42

## BCF

Congeners	Mono	Di	Tri	Tetra	Penta	Octa
BCF (carp, guppy, trout)	191- 4 300	2 300- 11 000	4 700 - 27 000	8 700 - 33 100	10 000	316

Empirical evidence of increasing total CN concentration as trophic level increases – Arctic marine food chain (krill, icefish and south polar skua).



# Charakteristiky PCNs

## Estimated atmospheric half-lives

Modelling data shows that CN-47 (tetra-CN) can undergo a transport distance in Europe of over 2000 km

## Potential for long-range environmental transport

Congeners	Mono	Di	Tri	Tetra	Penta	Hexa	Hepta	Octa
T1/2 (days)	1	1 – 3,62	8	18	40	89	189	417 - 437

CNs have been detected in air and biota in the Arctic, Antarctic and other regions that lack significant local sources of CNs

# Charakteristiky PCNs

## Mammalian toxicity

CN poisoning of cattle causing a disease called bovine hyperkeratosis

Oral dose of hepta-CN<sub>s</sub> or octa-CN<sub>s</sub> of *ca. 1.0 mg/kg bw per day for 7-11 days* resulted in severe disease

Oral exposure of pigs to hexa-CN<sub>s</sub> (19-22 mg/kg bw per day for 10 days) caused degeneration of kidneys and liver and mortality

Exposure of humans to CN<sub>s</sub> is associated with chloracne and lethality, however it cannot be ruled out that this was caused by other contaminants

# Charakteristiky PCNs

## Aquatic toxicity

Mono- and di-CN<sub>s</sub>: LC<sub>50</sub> of 0.69-2.4 mg/L for acute fish test and 0.37-2.82 mg/l for crustaceans acute test

According to UN GHS - Very toxic for the aquatic organisms

No toxicity was observed in the tests with octa-CN<sub>s</sub>

# Toxické účinky PCNs (zejména po expozici směsmi Halowax)

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

# Nečistoty v technických směsích PCN ?

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

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

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

## Celkově:

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

# Nalezené koncentrace [pg.m<sup>-3</sup>] PCNs ve spodní troposféře na různých místech planety

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

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

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



# CPs (polychlorované n-alkany)

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

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

## Užití:

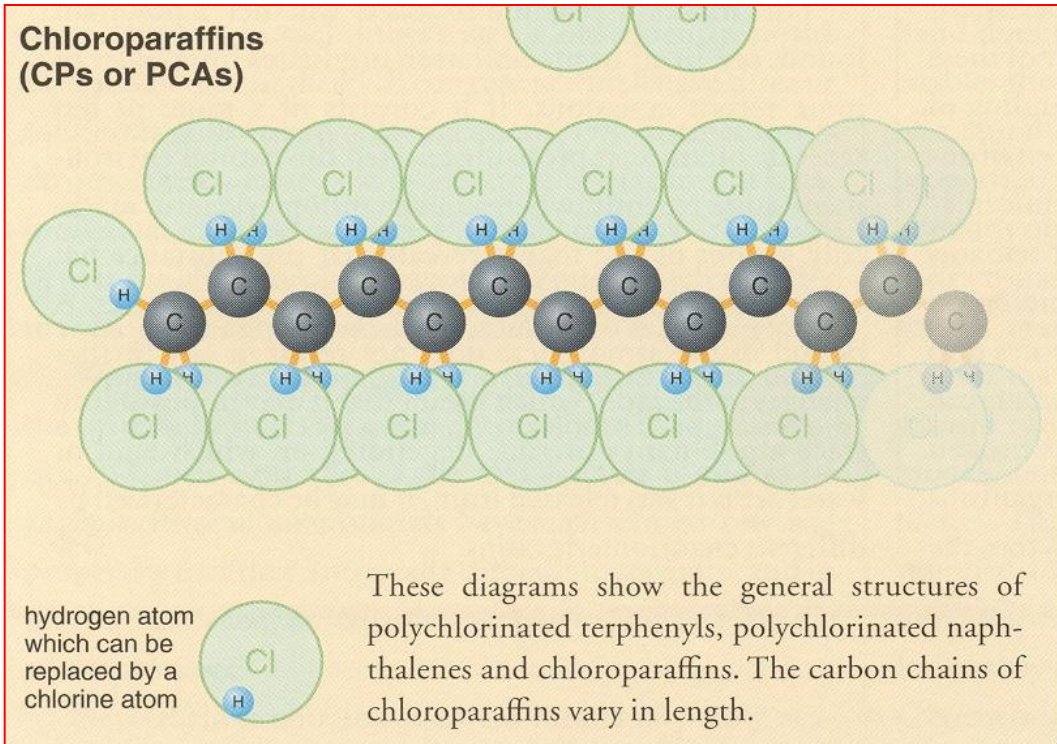
Světová produkce 300 000 tun/rok, roční nárůst produkce o 1%

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

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

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

# CPs (polychlorované n-alkany)



# CPs (polychlorované n-alkany)

Dělení dle délky řetězců:

**SCCPs (Short chain chlorinated paraffins C10-13)**

**CAS No: 85535-84-8;**

**IUPAC Name: Alkany, C10-13, chloro**

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

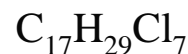
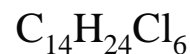
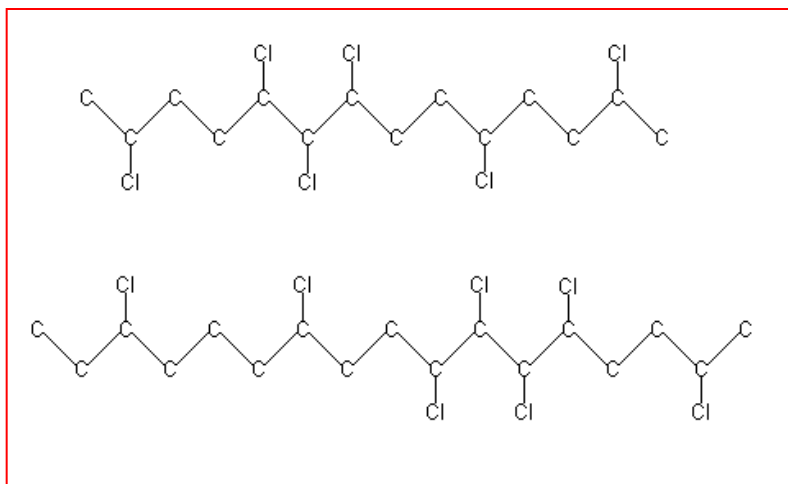
# CPs (polychlorované n-alkany)

MCCPs (Medium chain chlorinated paraffins C14-17)

CAS No: 85535-85-9

IUPAC Name: Alkany, C14-17, chloro

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



# CPs (polychlorované n-alkany)

LCCP (Long chain chlorinated paraffins C18-30)

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

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

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

Doposud nebyly publikovány chirální separace CPs

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

# CPs (polychlorované n-alkany)

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

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

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

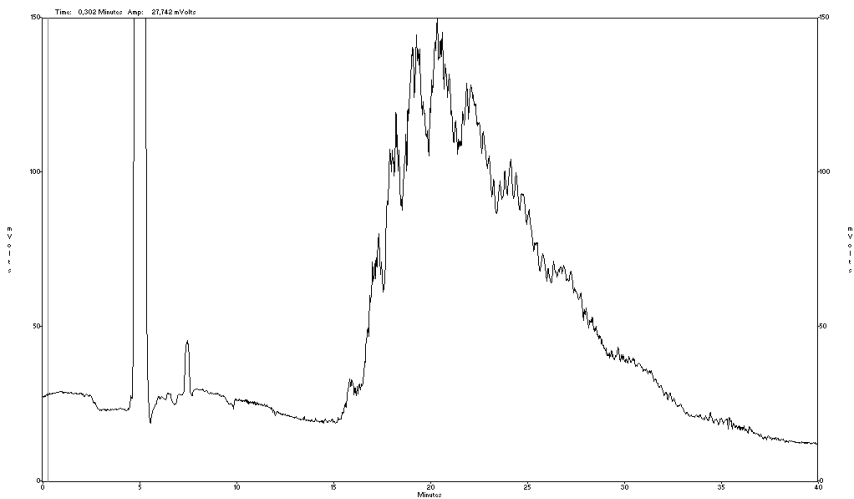
Svět – USA, Kanada, Japonsko

# Proč monitorovat chlorované parafíny ?

- Značné objemy CPs emitované do prostředí a jejich persistence
- Přetrvávající chemická výroba CPs – Novácké chemické závody, SR – SCCP, MCCP; CP12, CP15 40-64%Cl
- Příprava zařazení CPs na listinu látek sledovaných v rámci monitoringu Convention on Long-range Transboundary Air Pollution POPs Protocol, Evropa
- Zařazení do seznamu látek Environmental Protect Agency's (EPA) Toxic Release Inventory (TRI) v USA, i v Kanadě (Environment Canada's Priority Substances List)

# CPs (polychlorované n-alkany)

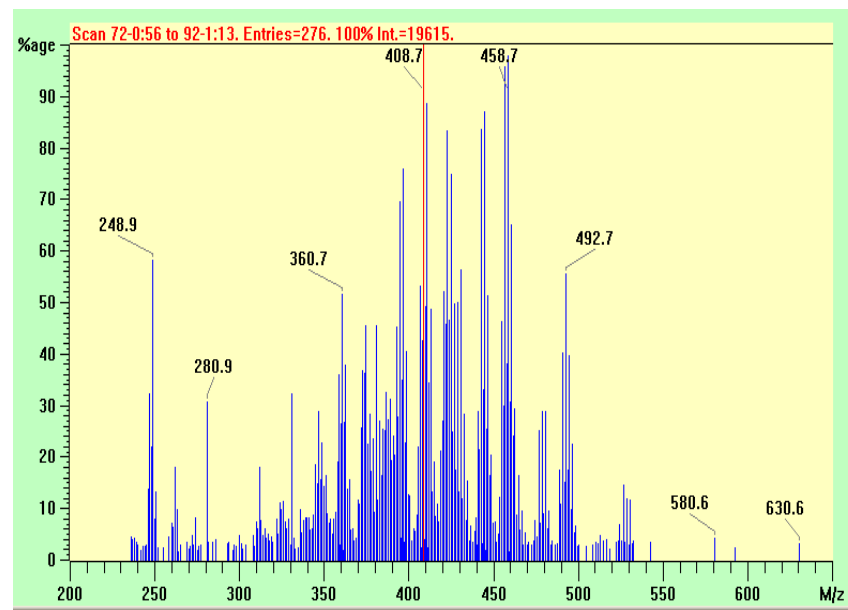
42 vzorků sedimentů - Košetice (14), Zlín (10), Beroun (18) -  
2001/2002



«GC-ECD

»SCGC/ECNI-MS

Cereclor 63L



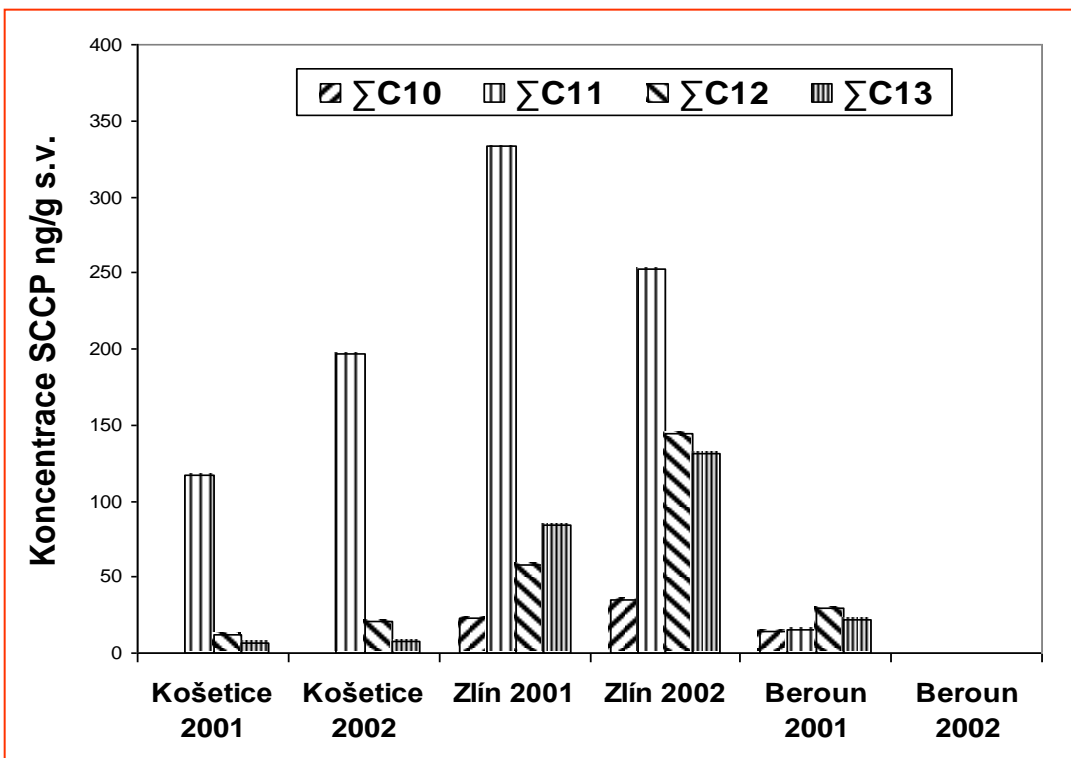


# CPs (polychlorované n-alkany)

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

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

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



## Nejvíce CPs

7, 8, 9 Cl atomů

Molekuly:



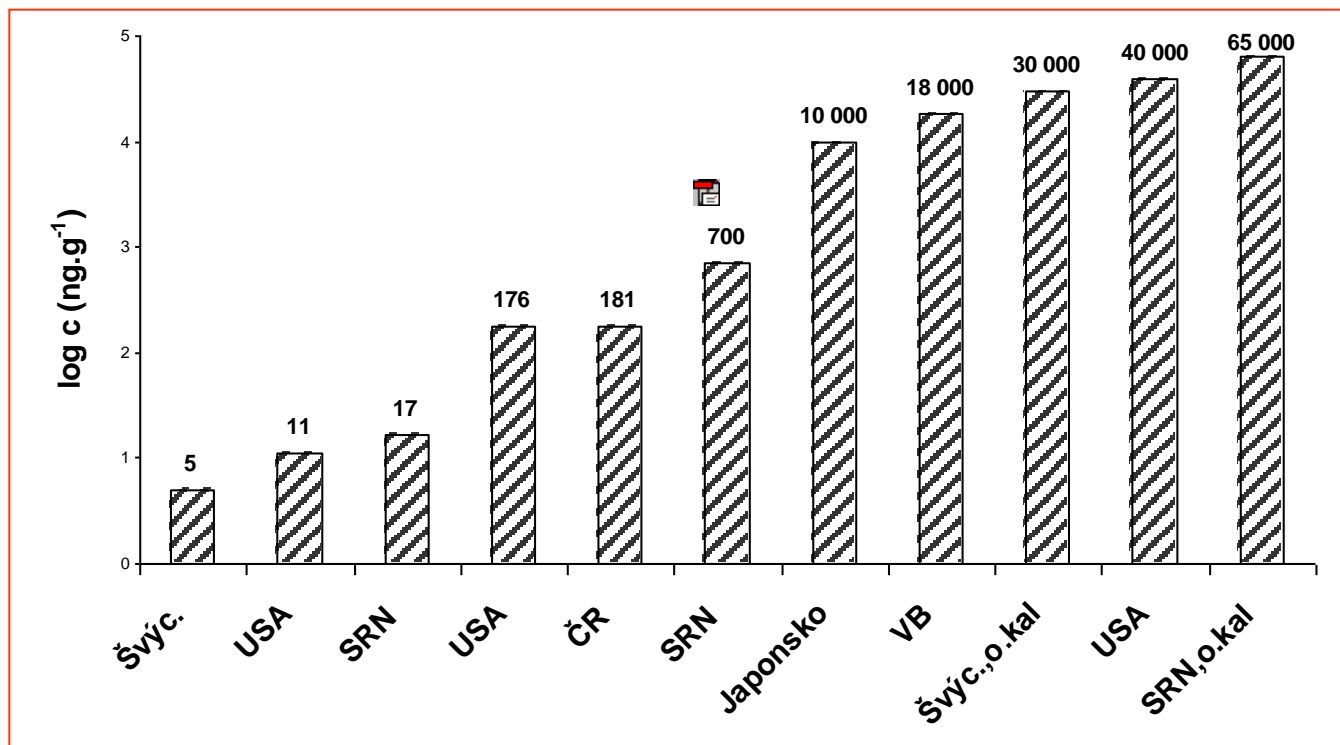
# CPs (polychlorované n-alkany)

**Koncentrace SCCP v sedimentech**

**Západní Evropa: 45-62% chlorace**

**ČR: 60-70% chlorace**

**Kanada: 60-70% chlorace**



# CPs (polychlorované n-alkany)

## Závěr

Celosvětová roční produkce CPs ~ 300 000 t

Ročně 1% nárůst, od 80. let náhrada PCBs

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

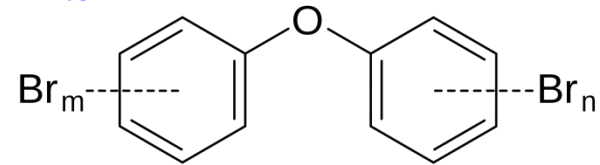
Nedostatek informací o CPs s vysokým bioakumulačním potenciálem v ŽP vyžaduje více analýz a testů

# Flame retardants – zhášedce hoření

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

# Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)

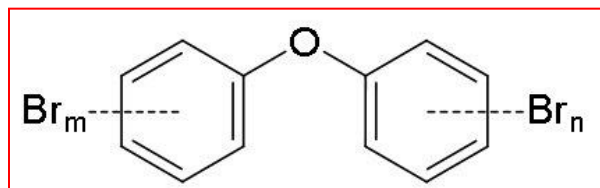
- ↪ Polybromodiphenyl ethers (PBDEs) are a group of industrial chemicals which have been widely used as additive flame retardants since 1970s.
- ↪ PBDEs were produced at **three different degrees of bromination**: commercial Pentabromodiphenyl ether (c-PentaBDE), commercial Octabromodiphenyl ether (c-OctaBDE) and DecaBDE



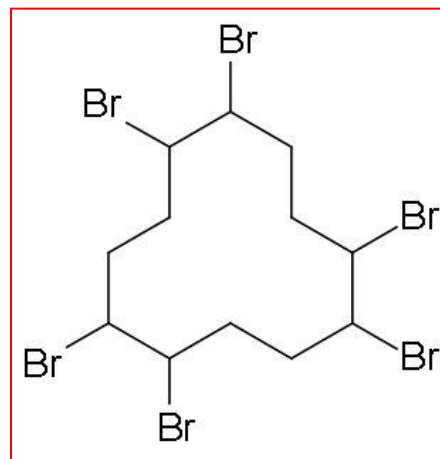
Re... o... ent

# Struktura

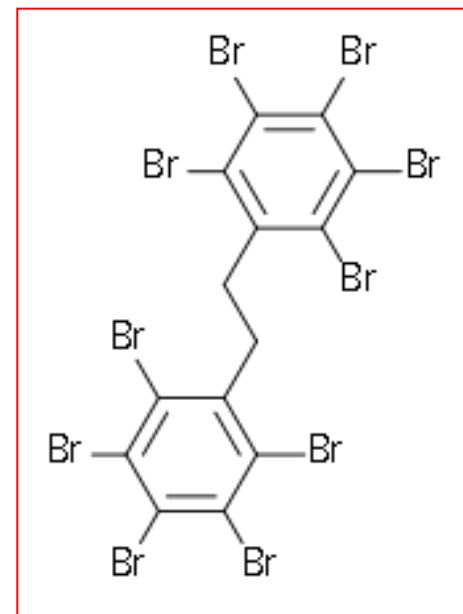
## PBDEs



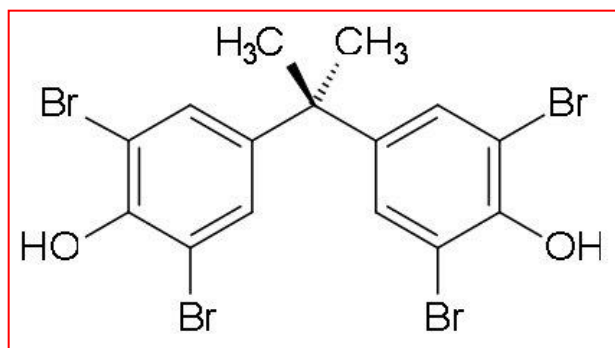
## HBCD



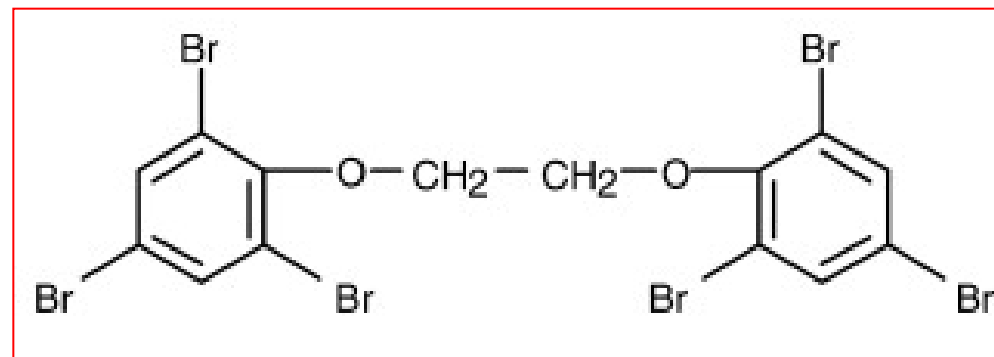
## DBDPE



## TBBPA



## BTBPE



# Vlastnosti a toxikologie

- ↪ **Obecně jsou silně lipofilní, s velmi malou rozpustností ve vodě a nízkou tenzí par**
- ↪ **U PBDE závisí vlastnosti na stupni bromace a substitučním vzorci – s rostoucím počtem atomů Br roste  $\log K_{ow}$  (5,9 – 10) a klesá tenze par a rozpustnost**
- ↪ **Mechanismus protipožárního účinku – termickým rozkladem retardantu vzniká částice HBr, která reaguje s radikály v plameni ( $OH\cdot$ ,  $H\cdot$ ), výsledný halogenradikál má menší potenciál k propagaci radikálové oxidace v plameni**
- ↪ **Obecně velmi malá akutní toxicita**
- ↪ **Vliv na homeostázu thyroidních hormonů**
- ↪ **Toxicita pro vodní organismy (HBCD)**
- ↪ **Při výrobě, použití a recyklaci materiálu obsahujících PBDEs může dojít k tvorbě PBDDs/Fs**

# Výroba a použití

- ↪ **Produkovány** v USA, Evropě (Velká Británie, Belgie, Nizozemí, Německo, Rakousko, Francie) a Asii (Japonsko, Čína) v množství desítek tisíc tun ročně
- ↪ **Přísady do polymerů** – reaktivní (TBBPA) nebo aditivní (PBDE, HBCD); přímá aplikace na textil
- ↪ Epoxidové pryskyřice, polyestery, polyuretanové pěny, textil, elektronika, izolační materiály, veřejné budovy, interiér dopravních prostředků

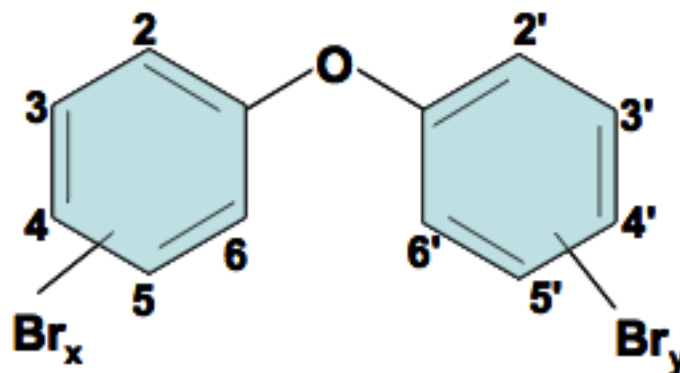
Technická směs	Kongenerové složení (%)						
	tetra	penta	hexa	hepta	okta	nona	deka
pentaBDE	24 - 38	50 - 60	4 - 8				
oktaBDE			10 - 12	44	31 - 35	10 - 11	<1
dekaBDE						<3	97 - 98



# Výroba a použití

- ↪ **Dominantní kongenery** jsou BDE-47, 99, 100, 153, 154, 183 a 209
- ↪ **Technická směs HBCD** obsahuje tři diastereomery –  $\alpha$  (10-13 %),  $\beta$  (1-12 %) a  $\gamma$  (75-89 %), v biotě převládá  $\alpha$  (>80 %)
- ↪ **Omezování výroby** – PBDE v EU zakázané; HBCD předmětem Stockholmské konvence o POPs

# Polybromované difenyletery (PBDEs)



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

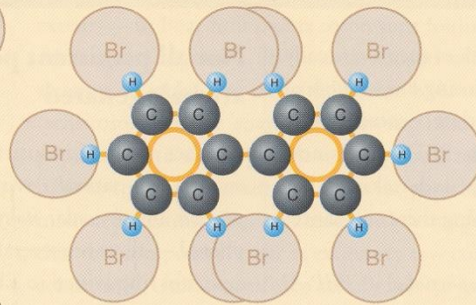
# Flame retardants – zhášec̣e hoření

## Brominated flame retardants

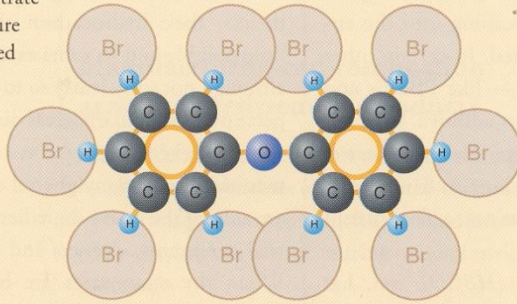
hydrogen atom  
which can be  
replaced by a  
bromine atom



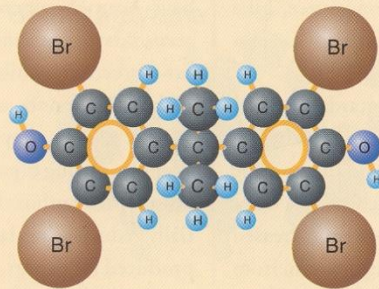
By the bromination of biphenyl and of diphenyl ether, it is in theory possible to produce 209 different congeners of PBBs and the same number of PBDEs, respectively. The top two diagrams illustrate the general structure of these brominated molecules.



**Polybrominated biphenyls (PBBs)**



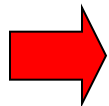
**Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)**



**Tetrabromobisphenol-A (TBBP-A)**

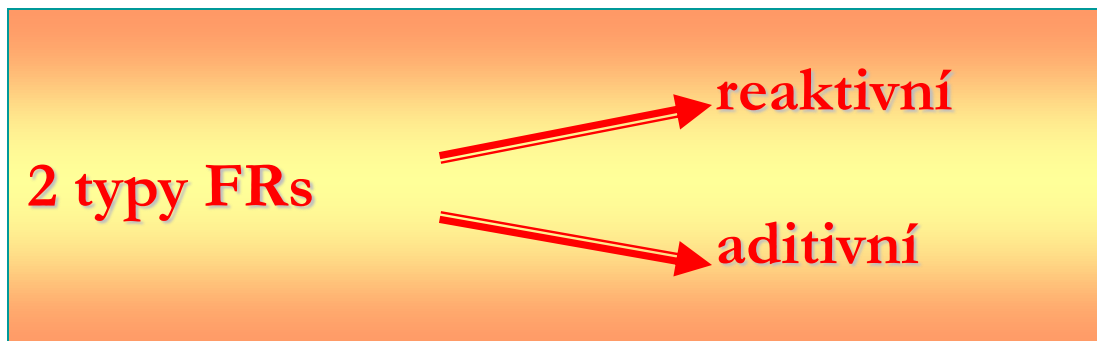
Tetrabromobisphenol-A is now the most widely used of the brominated flame retardants.

# Mechanismus zhášení hoření



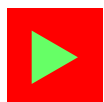
Teplo (nárůst teploty) → rozklad FRs (dříve než rozklad matrice polymeru) → vstup produktů zabraňujících / likvidujících požár

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

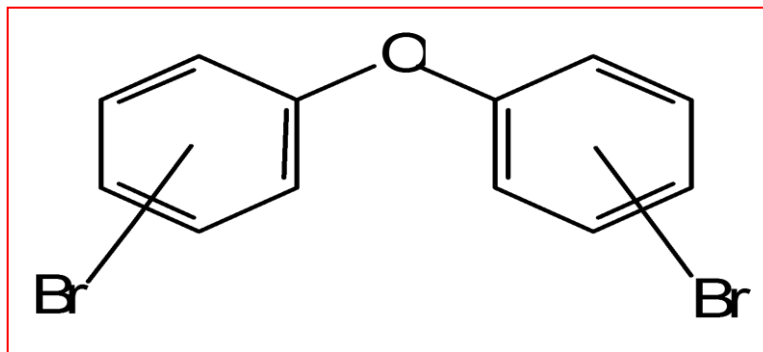


# Aditivní zhášeče hoření

**PBDEs**

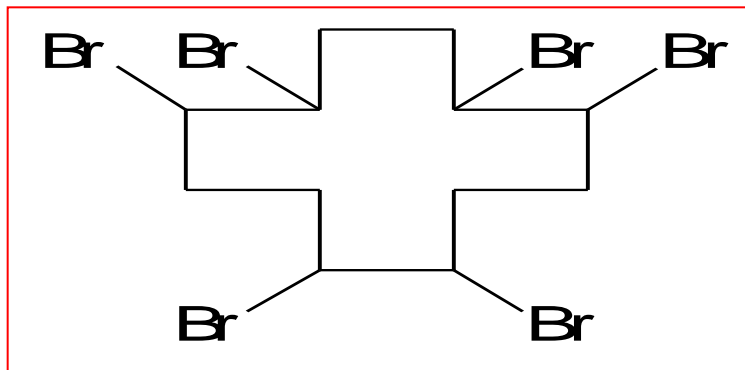
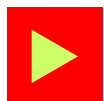


(DeBDE - 75 %)



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

**HBCD**



# Jak působí polybromované zhašeče hoření ?

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

## Non-flame retarded:



## Treated with PBDEs:



# Fyzikálně-chemické vlastnosti PBDEs

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

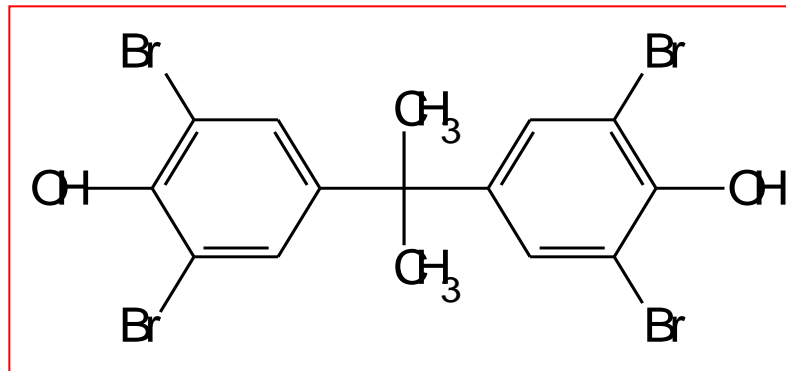
# Hlavní použití aditivních BFRs

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



# Reaktivní zhaščeče hoření

**TBBPA**



## Hlavní použití tetrabromobisfenolu (TBBPA):

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

# Výroba BFRs v t.r<sup>-1</sup> (2001)

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

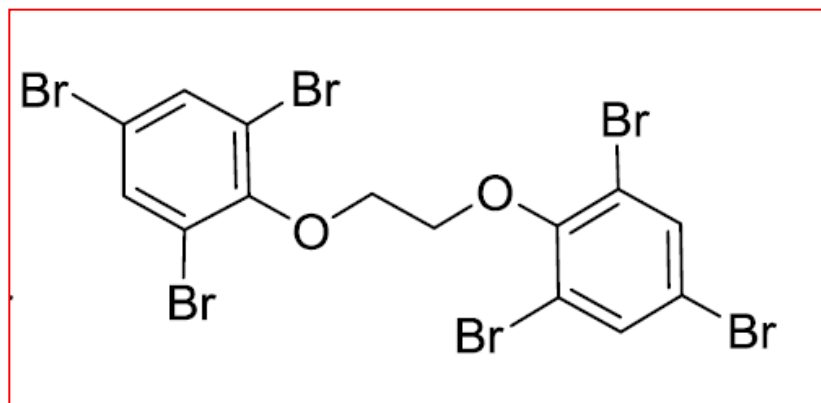
# Brominated Flame Retardants (BFRs)

- ↪ PBDEs: added into plastics or as impregnation of fabrics, technical mixtures of various bromination degree
- ↪ vastly used in North America and Asia
- ↪ their use was banned, however EU regulation **ALLOWS** use of recycled plastics containing PBDEs (Directive 2002/95/EC, ammended)
  
- ↪ HBCDDs: additives in polystyrene foams (EPS, XPS), extensive use in Europe
- ↪ more isomers,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ , used again as technical mixture, where  $\gamma$ -HBCDD prevails



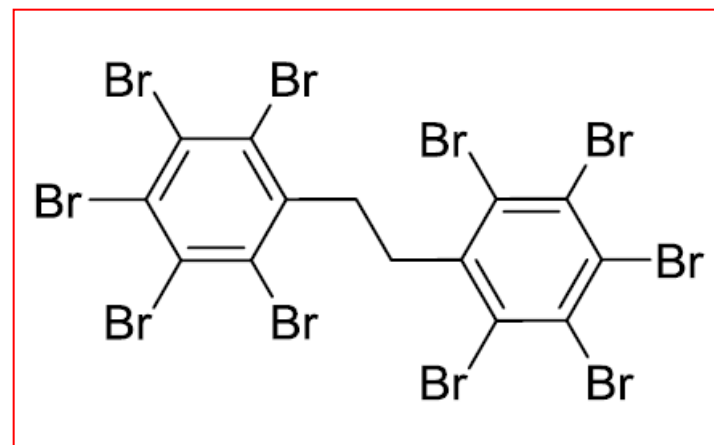
# Novel Brominated Flame Retardants

- ↪ after restrictions and removal of PBDEs – non-PBDE BFRs needed
- ↪ little information available on their levels of production and their uses
- ↪ different applications as a result of their physico-chemical properties



**BTBPE**

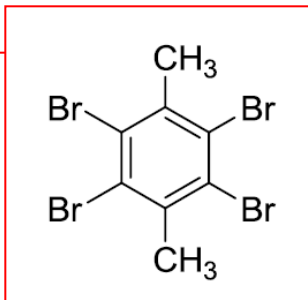
1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane



**DBDPE**

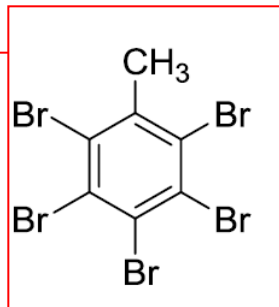
1,2-bis(pentabromophenyl)ethane

# Novel Brominated Flame Retardants



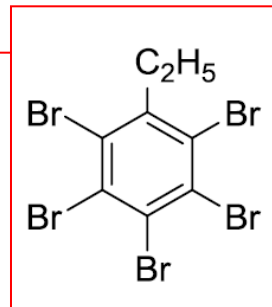
**pTBX**

2,3,5,6-Tetrabromo-p-xylene



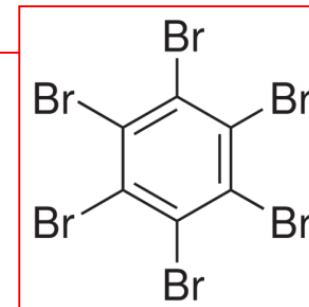
**PBT**

Pentabromotoluene



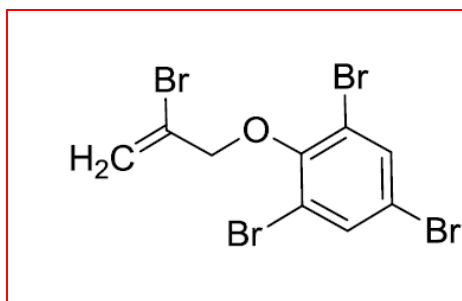
**PBEB**

Pentabromoethylbenzene



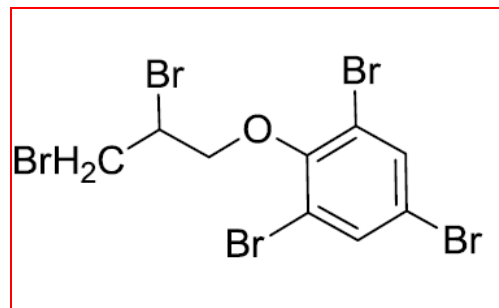
**HBB**

Hexabromobenzene



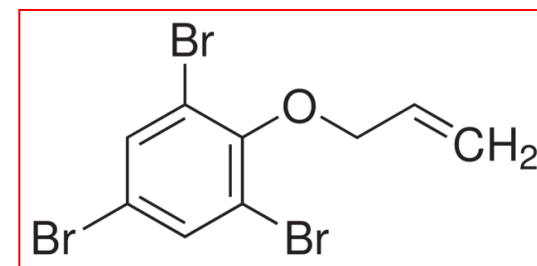
**BATE**

2-Bromoallyl 2,4,6-tribromophenyl ether



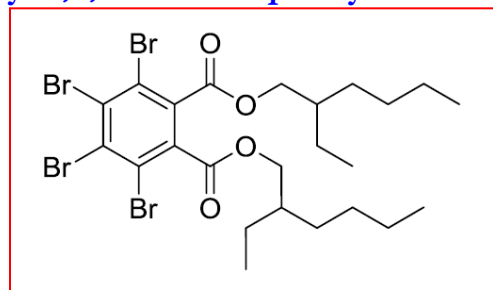
**DPTE**

2,3-Dibromopropyl 2,4,6-tribromophenyl ether



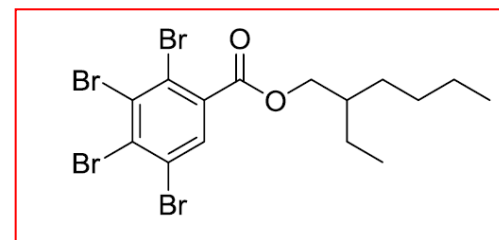
**ATE**

Allyl 2,4,6-tribromophenyl ether



**BEHTBP**

Bis(2-ethyl-1-hexyl)tetrabromophthalate



**EHTBB**

2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabromobenzoate

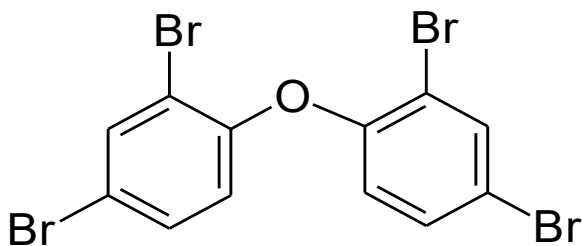
Centre for Toxic Compounds

<http://recetox.muni.cz>

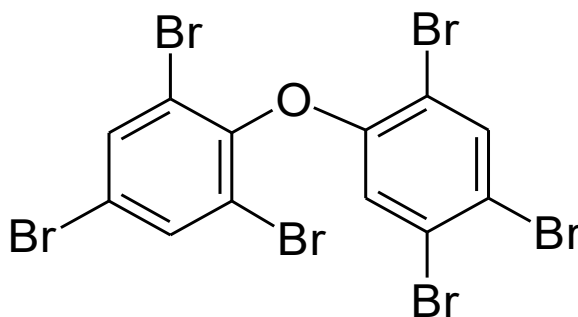
# POP-BDEs in the Stockholm Convention

- The COP decided at the fourth meeting to list in Annex A **certain congeners contained** in commercial pentabromodiphenyl ether (c-PentaBDE) and/or commercial octabromodiphenyl ethers (c-OctaBDE) including tetrabromodiphenyl ether, pentabromodiphenyl ether, hexabromodiphenyl ether, and heptabromodiphenyl ether (POP-BDEs).

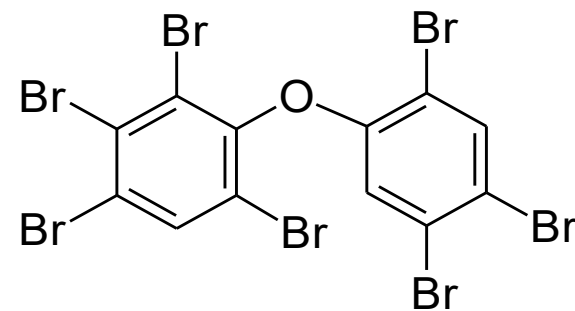
## Prominent POP-BDE congeners



**BDE-47**



**BDE-154**



**BDE-183**

# Commercial mixture of pentabromodiphenyl ether

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

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

# Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether

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



# Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether

## DEFINITION

“Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether” means:

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

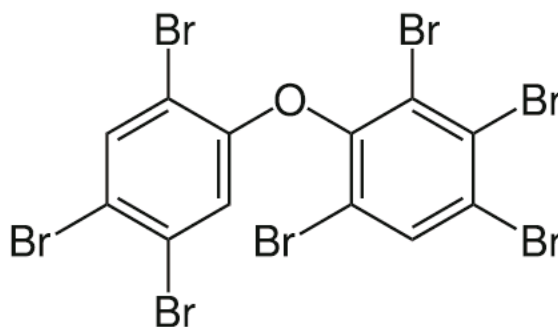
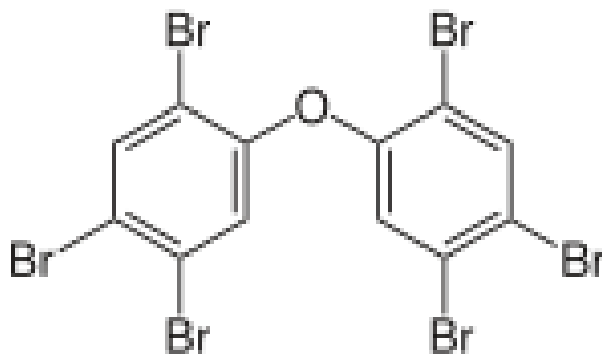
→ Listed in **Annex A (Elimination)**

→ Exemption for production: **none**

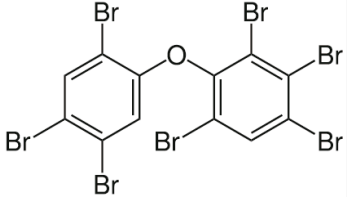
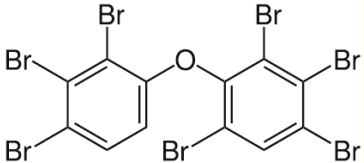
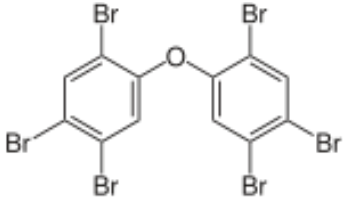
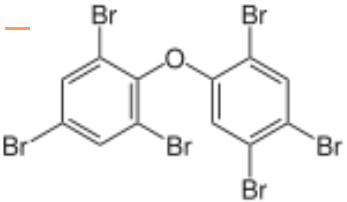
→ Exemption for use: **may allow recycling of articles that (may) contain the chemicals, and the use and final disposal of articles manufactured from recycled materials that (may) contain the chemicals**

# Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether

Originally proposed as: “Commercial mixture of octabromodiphenyl ether



# Commercial mixture of octabromodiphenyl ether

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

# Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether

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

# Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether

## DEFINITION

“Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether” means:

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

→ Listed in **Annex A (Elimination)**

→ Exemption for production: **none**

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

# Výskyt v prostředí

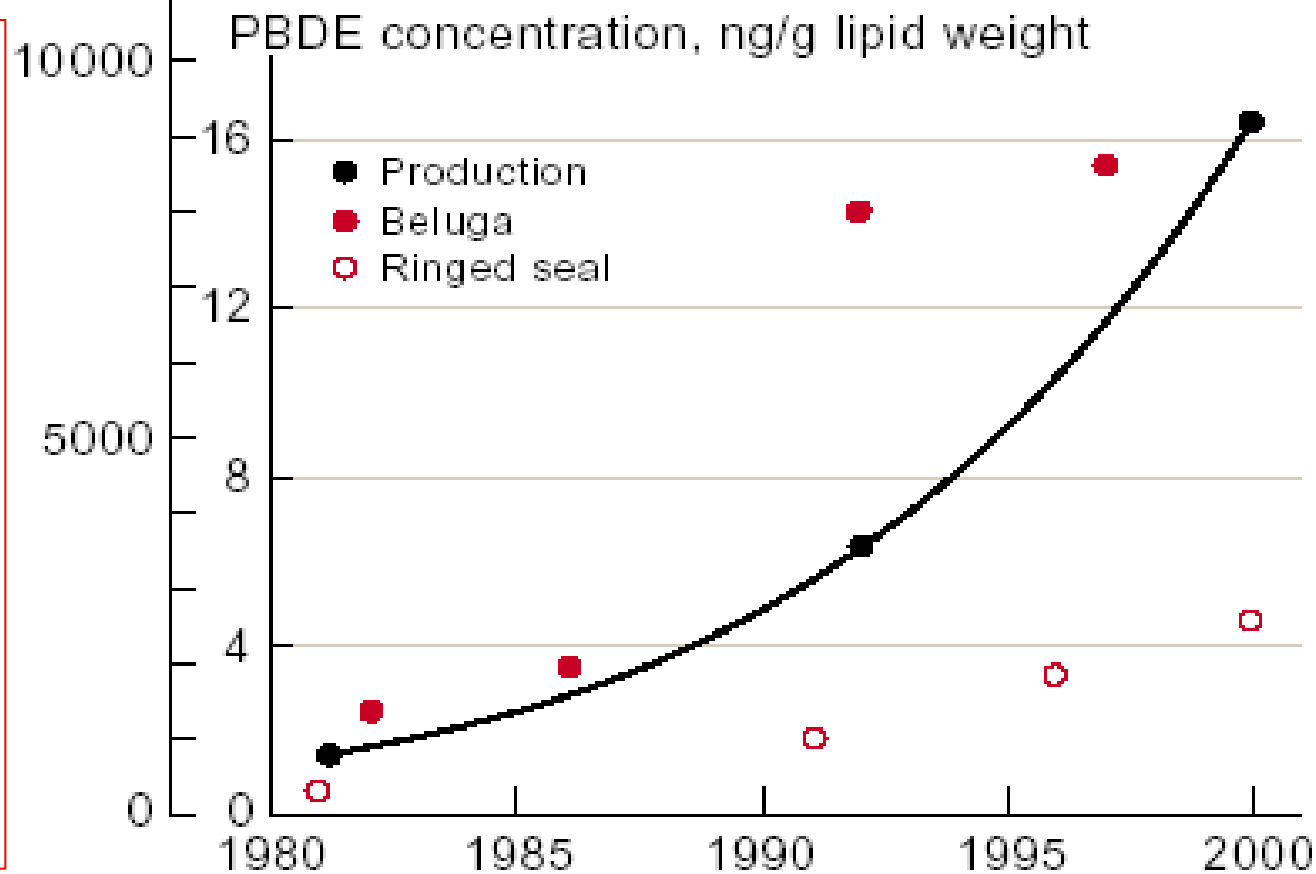
- ↪ 1979 (USA) – detekován v půdách, povrchové vodě a kalech
  - ↪ 80's – nálezy v dalších zemích
  - ↪ Výskyt v biotě včetně lidských tkáních
  - ↪ **Sedimenty** – dominantní BDE 209 (94 - 96 %)
  - ↪ **Biotické vzorky** – nejvyšší koncentrace BDE 47 (hlavní složka technických směsí); BDE 99, 100, 153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

# Typická množství BFRs v prostředí

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

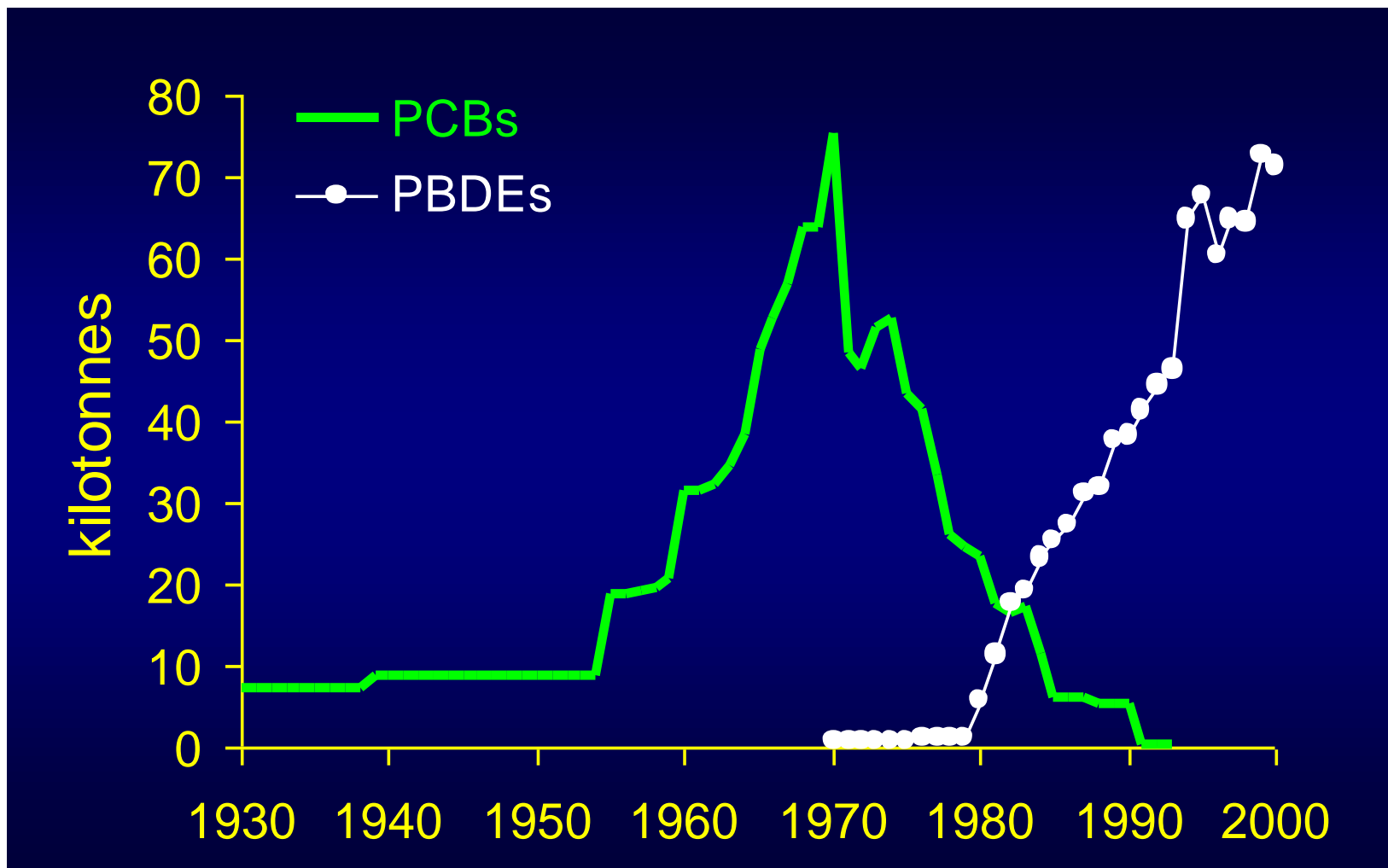
# Světová výroba PeBDE a hladiny výskytu PBDE v arktických organismech

Worldwide penta-BDE production, tonnes/year



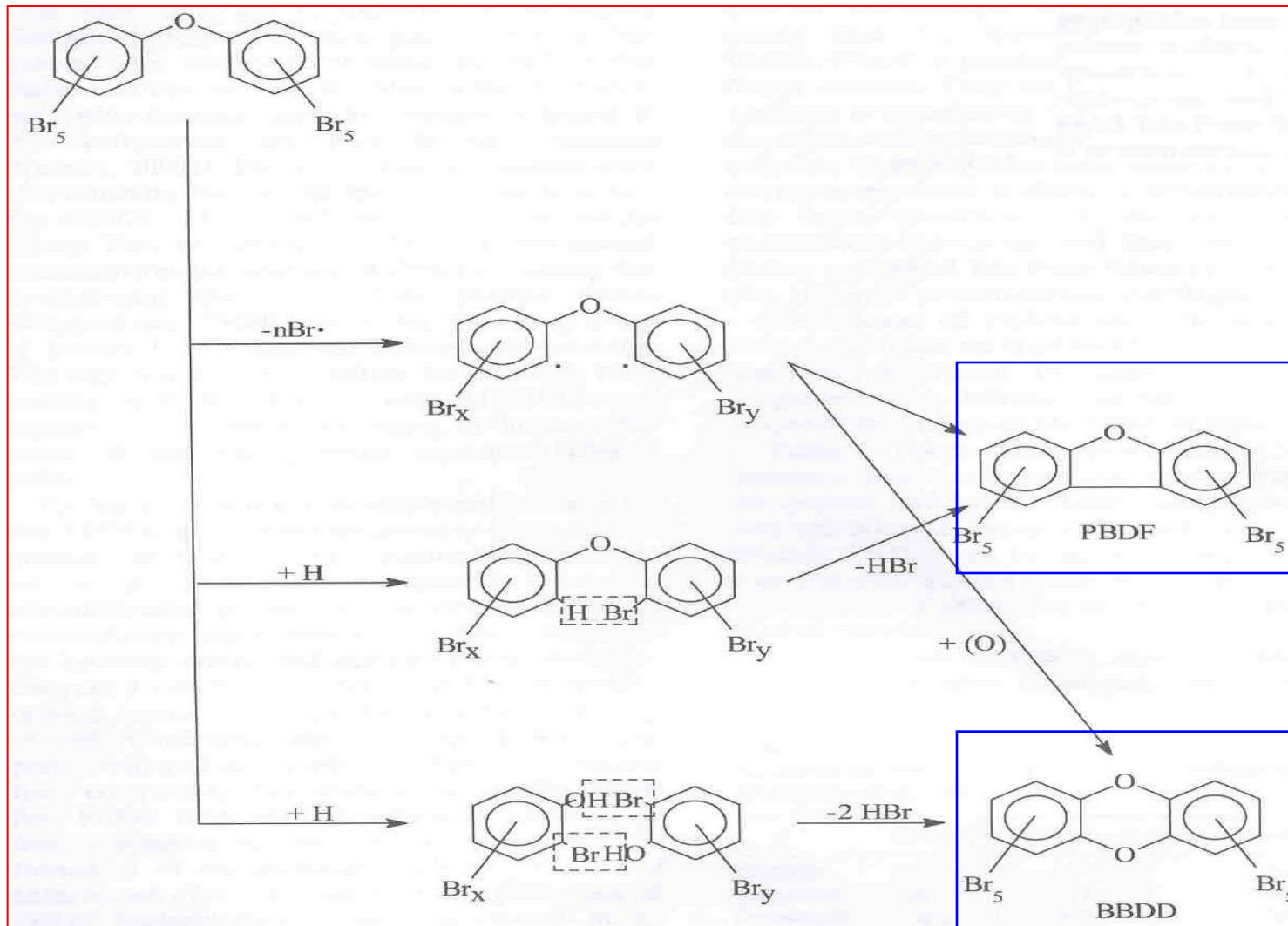


# Změny v časových trendech

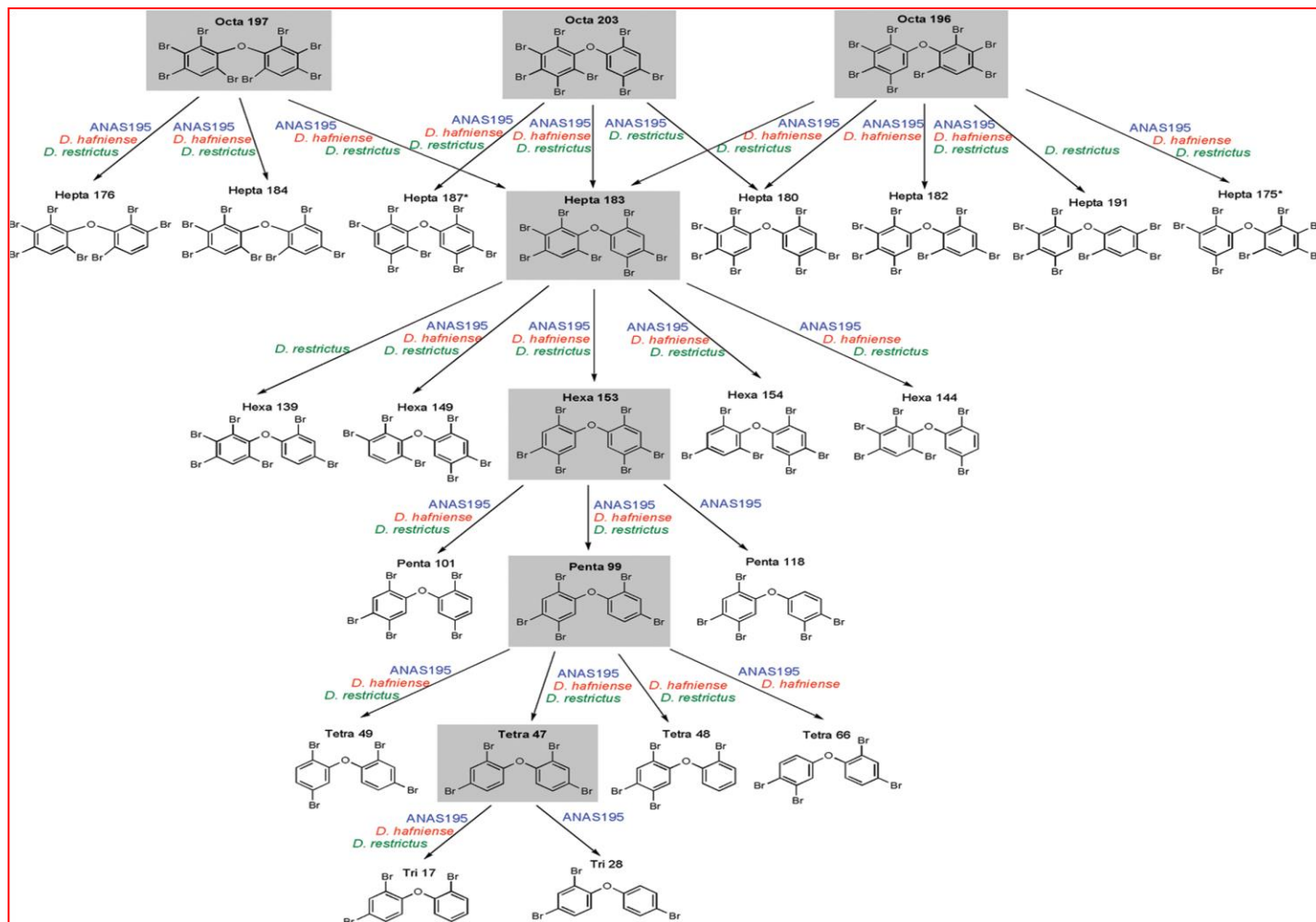


PBDEs: Anna Palm (*Pers. Comm.*) PCBs: Breivik et al (2002)

# Možné mechanizmy vzniku PBDDs/PBDFs z dekaBDE



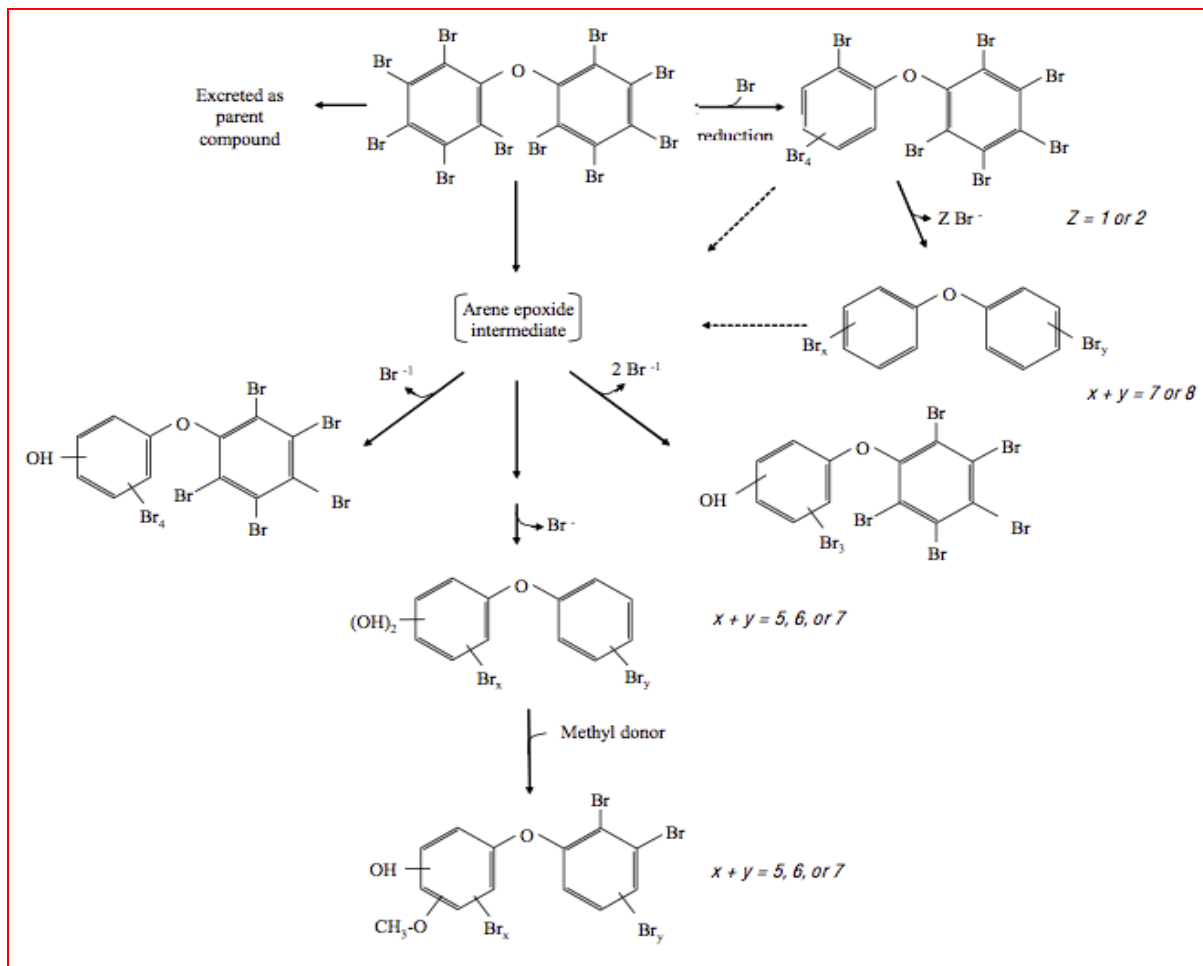
# Možné mechanizmy debrominácie PBDEs



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

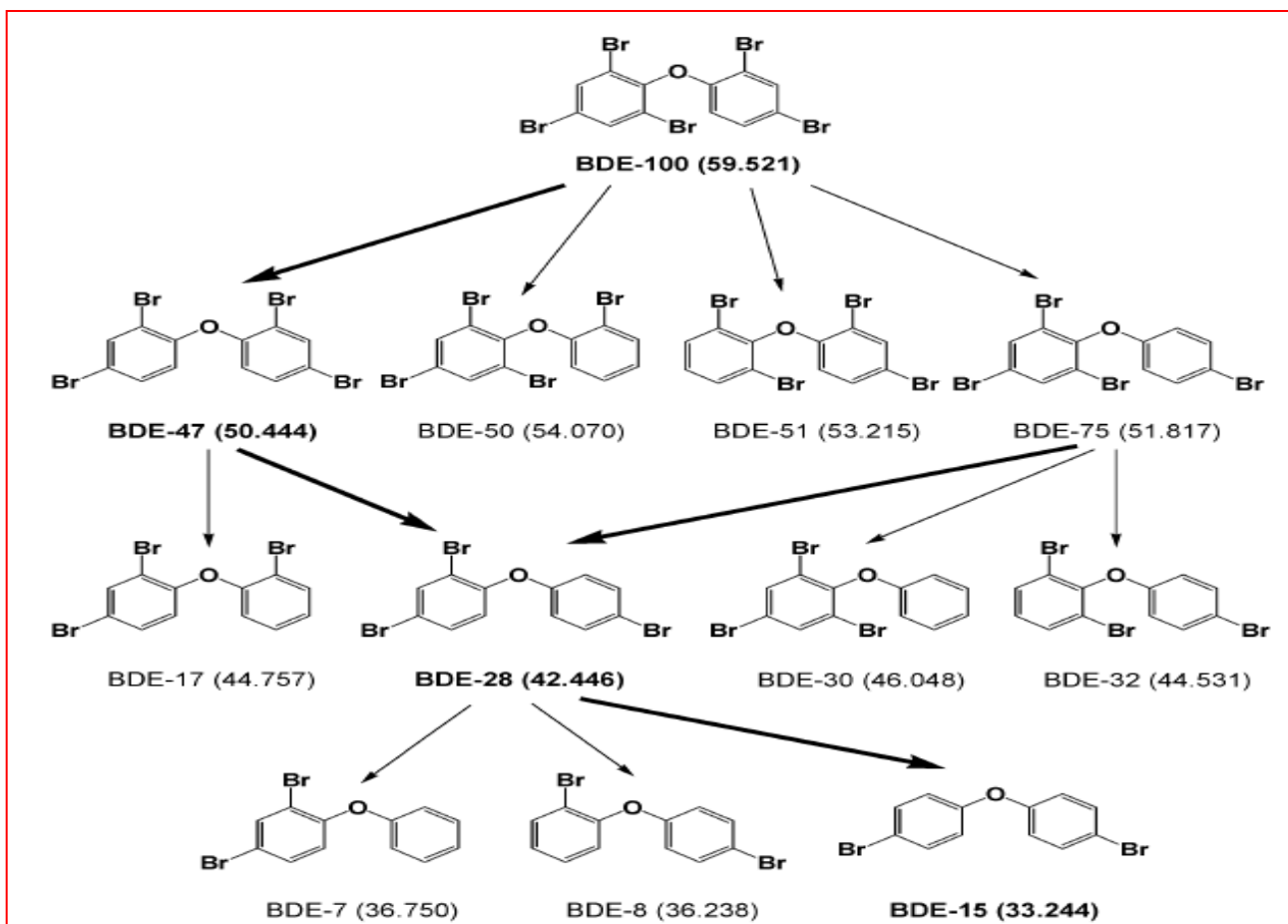
Asterisk (\*) indicates congener that is presumptively identified due to lack of available standards.

# Možné mechanizmy debrominace PBDEs



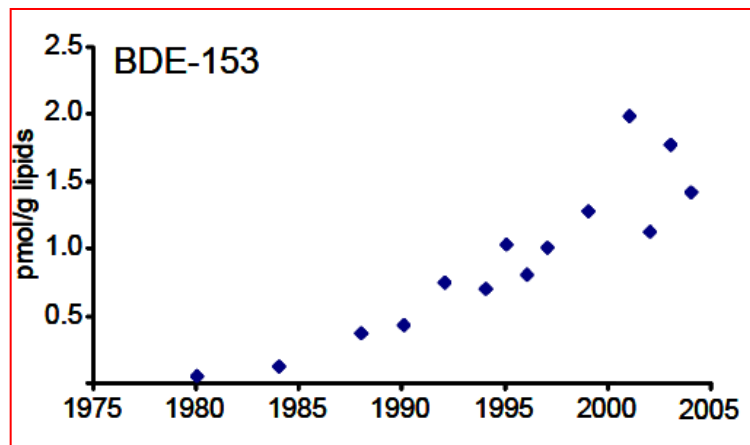
Alternative PBDE debromination pathway derived by USEPA (USEPA 2008b) (Huwe & Smith 2007, Sandholm et al. 2003 and Mörck et al. 2003)

# Možné mechanizmy debrominace PBDEs

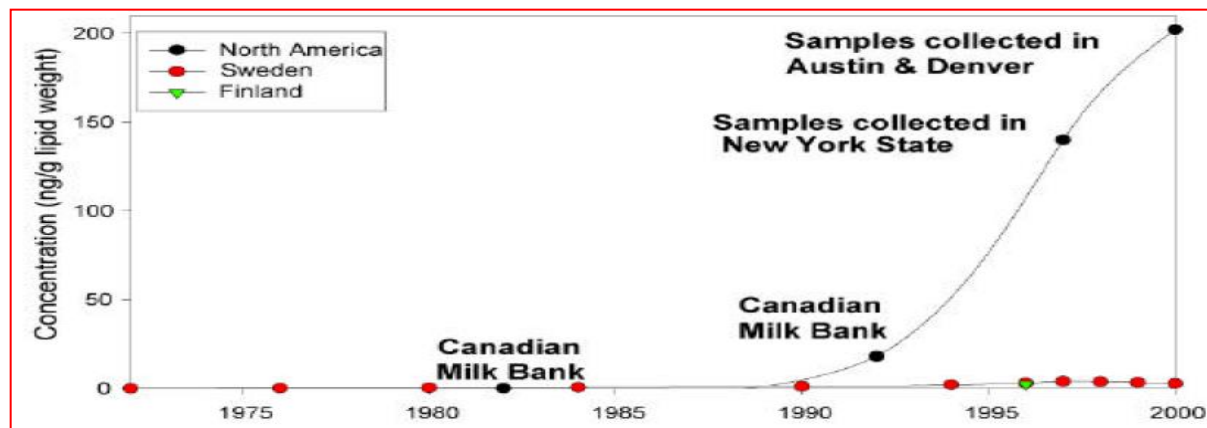


Proposed debromination pathways of BDE 100, 75, 47, and 28  
(Keum & Li 2005)

# Výskyt PBDEs v prostředí

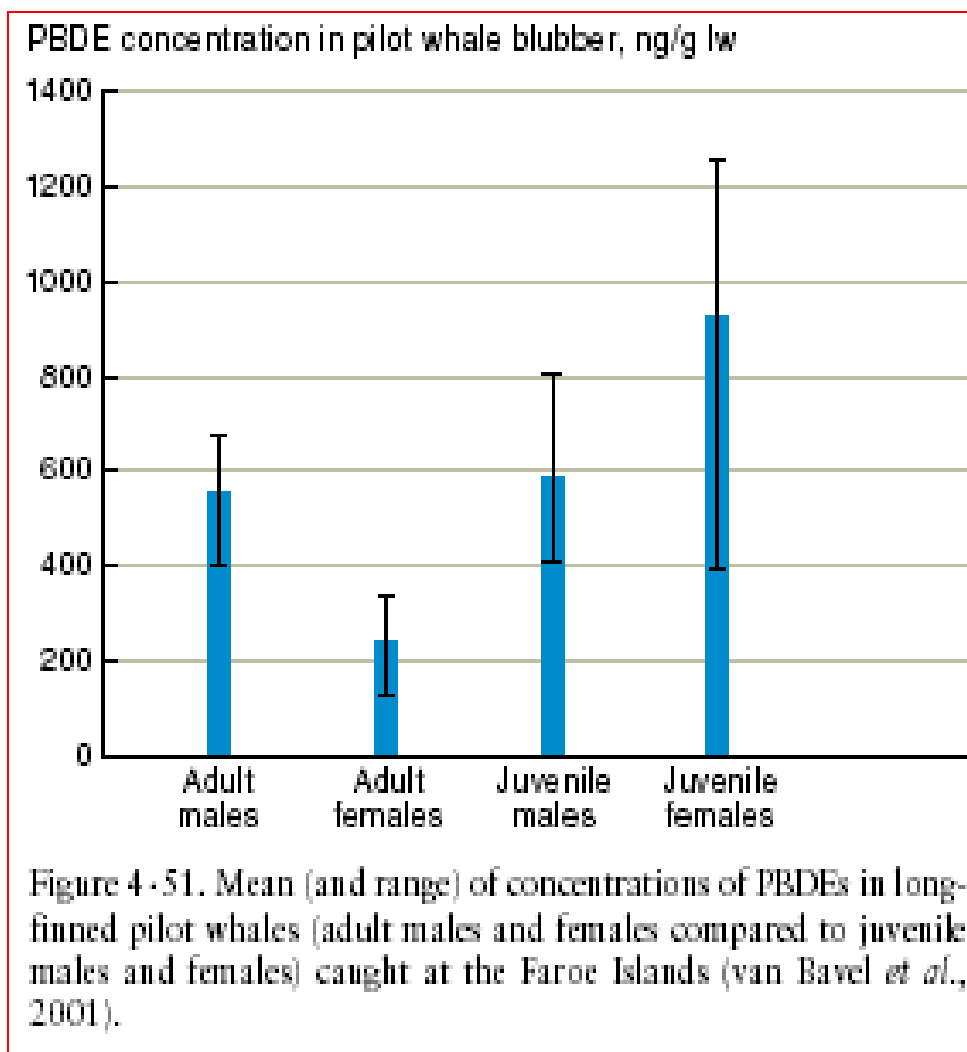


**BDE-153 concentrations in pmol/g lipids in pooled milk samples from Sweden 1980 to 2004 (Fångström et al. 2005b)**



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

# PBDEs ve velrybách, Faroe Islands



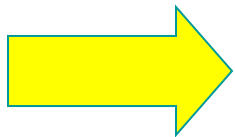
# Toxikologie



**Nedostek systematických informací**

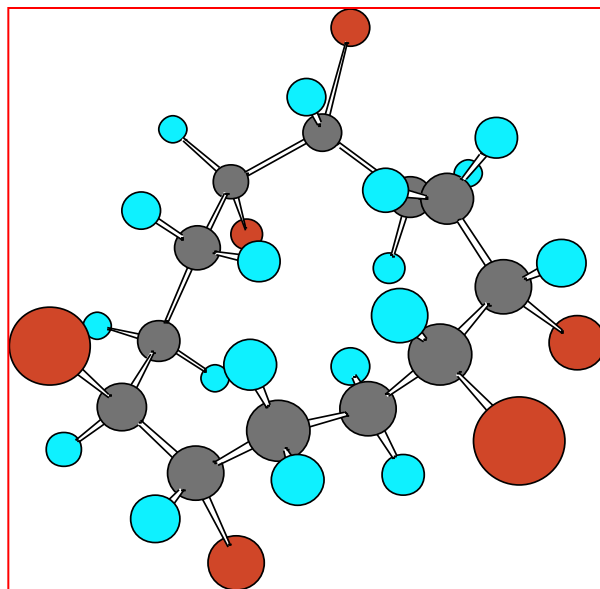
**Jsou prováděny pokusy na hlodavcích:**

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



**Předpokládá se narušování endokrinní rovnováhy**





# HEXABROMOCYCLODODECANE (HBCDD, HBCD)

CAS no. 25637-99-4

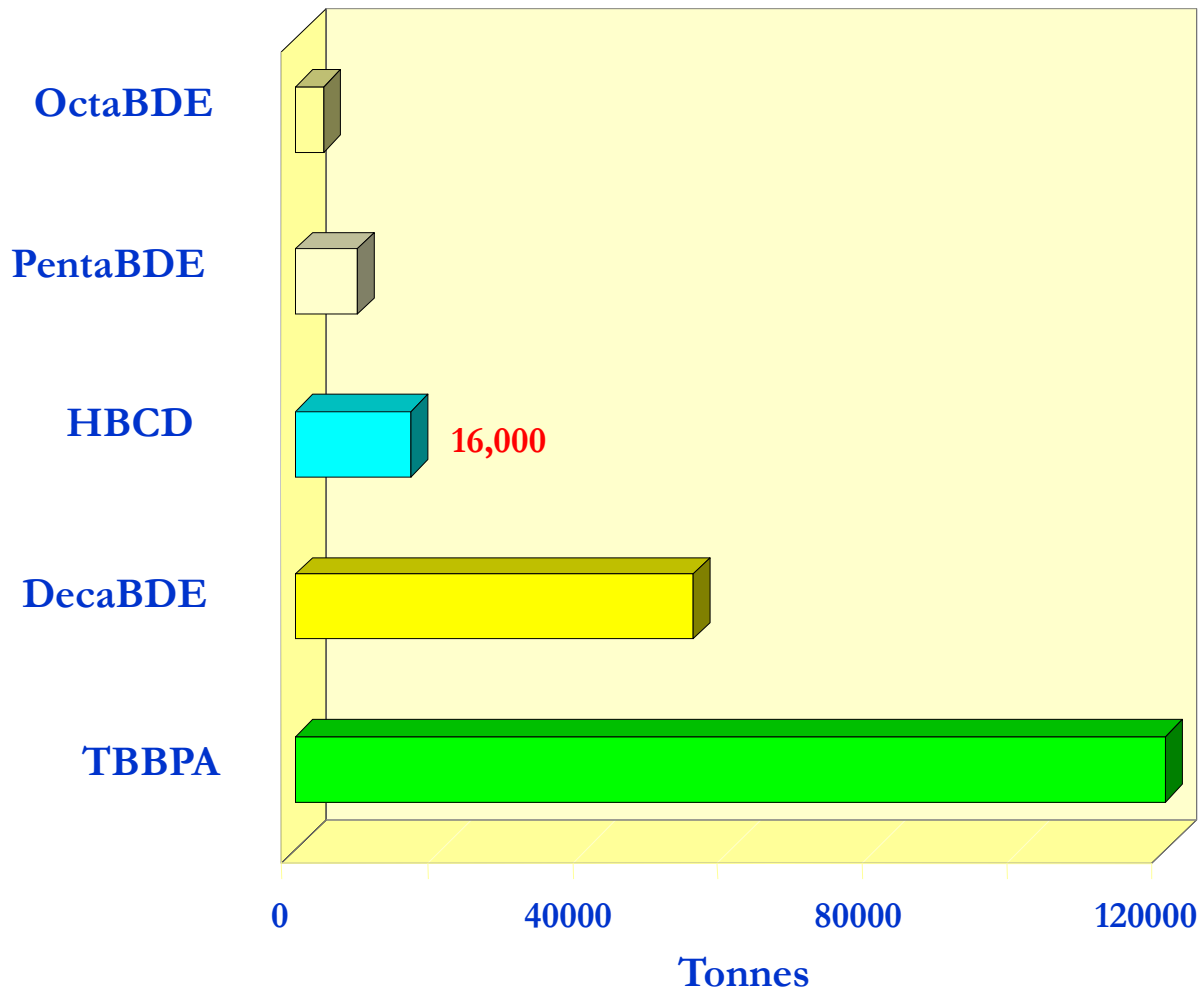
# Substance of very high concern

- ↪ The hazard of HBCD was recognized by the European Chemicals Agency when HBCD June 30, 2008, was announced as one out of 16 substances of “Very High Concern”, because of its properties as a persistent, bioaccumulative and toxic substance (PBT) (<http://ECHA.europe.eu>).
  
- ↪ In June 2009 ECHA decided to recommend HBCD for inclusion in REACH’s Authorisation List, and in September 2010 HBCD was added to that list. HBCD was classified “Very toxic to aquatic organisms; may cause long-term adverse effects in the aquatic environment (R50/53).
  
- ↪ In December 2010 The ECHA Committee for Risk assessment proposed a HBCD classification in accordance with Directive 67/548/EEC as reprotoxic category 3 with
  - R63: Possible risk of harm to unborn child, and
  - R64: May cause harm to breastfed infants and labelling: Xn; R63-64; S36/37-53.

# Persistent organic pollutants

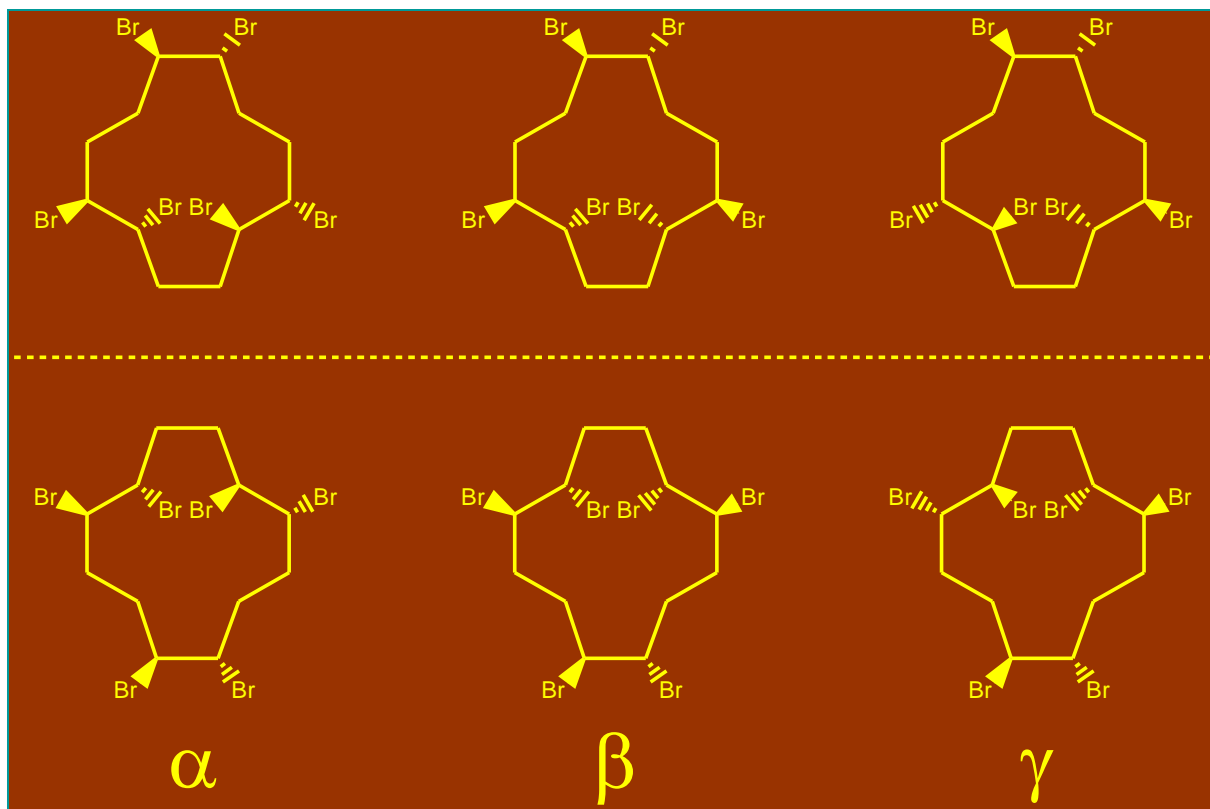
- ↪ **17 February 2011 the European Commission** confirmed that HBCD was among 6 chemicals added to the candidate list (Annex XIV) of the REACH Regulation to be banned within 3-5 years unless an authorisation has been granted to individual companies for their use.
- ↪ **In October 2010 the POP Review Committee under the Stockholm Convention** did assess the risks from HBCD and concluded that HBCD fulfils the criteria of a persistent organic pollutant (POP), and the committee recommended a global ban of HBCD uses (<http://chm.pops.int/>).
- ↪ **HBCDD** was included in the “**San Antonio Statement on Brominated and Chlorinated Flame Retardants**” signed in September 2010 by 245 scientists from 22 countries (Environmental Health Perspectives, December 2010).

# Brominated flame retardants 2000 production



# HBCD - complicated chemistry

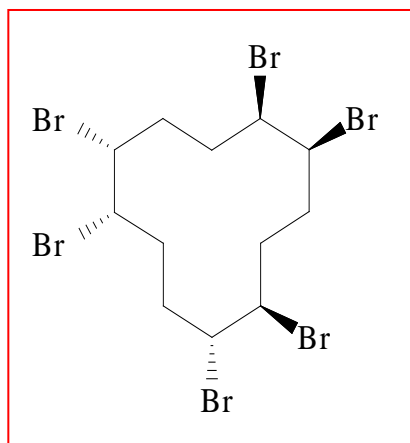
There are 64 possible structures, of which 16 HBCD stereoisomers exist, including six pair of enantiomers (mirror structures).



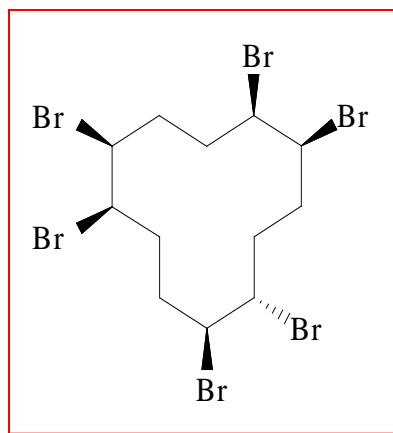
Three pairs of enantiomers

# HBCD - complicated chemistry

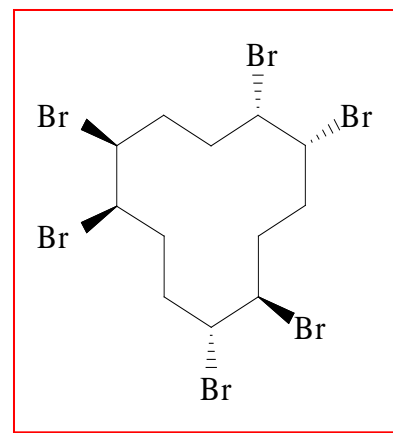
At the technical manufacturing process are mainly formed racemic mixtures of the diastereomers  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -HBCD with typical percentage ranges:



$\alpha$ -HBCD  
10-13 %



$\beta$ -HBCD  
1-12 %



$\gamma$ -HBCD  
75-89 %

# Transformations of HBCD

↪ At temperatures from above 160 °C and independent of starting isomeric composition technical HBCD is subject to thermal rearrangement resulting in a specific changed mixture of the three isomers:

$\alpha$ : 10-13 % → 78 %

$\beta$ : 1-10 % → 13 %

$\gamma$ : 75-89 % → 9 %

↪ The dominance of the  $\alpha$ - isomer at higher temperatures shows that the  $\alpha$ -isomer is most thermodynamic stable.

# Use pattern of HBCD

Material	Use/Function	End-products (examples)
Expandable Polystyrene (EPS) (Max. concentration: 0.7 %)	Insulation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Construction, insulation boards, (packaging material)</li> <li>• Packaging material (minor use and not in food packaging)</li> <li>• Insulation boards (against cold or warm) of transport vehicles e.g. lorries and caravans</li> <li>• Insulation boards in building constructions e.g. houses' walls, cellars and indoor ceilings and "inverted roofs" (outdoor)</li> <li>• Insulation boards against frost heaves of road and railway embankments</li> </ul>
Extruded Polystyrene (XPS) (Maximum concentration: 3 %)	Insulation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Construction, insulation boards,</li> <li>• Insulation boards (against cold or warm) of transport vehicles e.g. lorries and caravans</li> <li>• Insulation boards in building constructions e.g. houses' walls, cellars and indoor ceilings and "inverted roofs" (outdoor)</li> <li>• Insulation boards against frost heaves of road and railway embankments</li> </ul>
High Impact Polystyrene (HIPS) (Max. concentration: 7 %)	Electrical and electronic parts	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electric housings for video machines (VCR)</li> <li>• Electrical and electronic equipment e.g. distribution boxes for electrical lines</li> <li>• Video cassette housings</li> </ul>
Polymer dispersion on cotton or cotton/synthetic blends (Max. concentration: 15 %)	Textile coating agent	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Upholstery fabric</li> <li>• Bed mattress ticking</li> <li>• Flat and pile upholstered furniture (residential and commercial furniture),</li> <li>• Upholstery seating's in transportation,</li> <li>• Draperies, and wall coverings,</li> <li>• Interior textiles e.g. roller blinds</li> <li>• Automobile interior textiles</li> </ul>



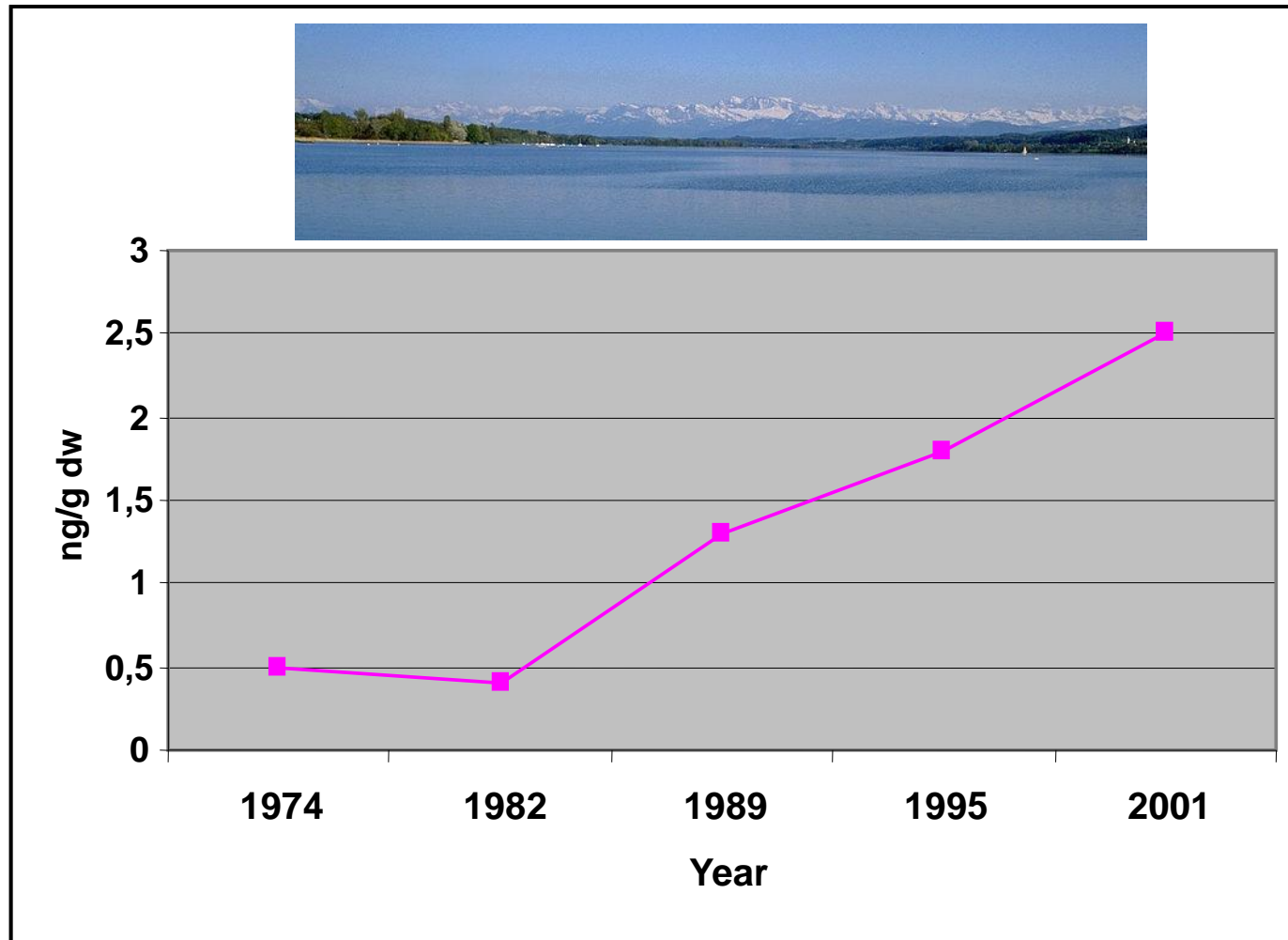
# Releases to the environment in Europe (EU 2008)

Life-cycle stage	Total HBCD emissions in Europe (kg/year)		
	Air	Waste water	Surface water
Production	2.0	0.73	0
Micronising	0.3	0	0
Formulation EPS and HIPS	19.5	48	212
Formulation XPS	11.3	71.2	8.5
Formulation polymer dispersion (for textiles)	6.8	220	55
Industrial use EPS	102	82	20.4
Industrial use HIPS	6.3	5.0	1.3
Industrial use XPS (compound)	100	27	7
Industrial use XPS (powder)	23.6	26.4	6.6
Industrial use textile (back coating)	0.64	5653	1413
Professional use insulation boards (at building sites)	182	0	182
Service Life Textiles (washing)	0	10.5	0
Service Life Textiles (wear)	0	107	27
Service Life EPS&XPS	54	0	0
<b>Total emissions</b>	<b>508</b>	<b>6251</b>	<b>1933</b>

# HBCD properties

- ↪ HBCD appear as white, non-volatile and odourless solids, insoluble in water but soluble in organic solvents.
- ↪ HBCD is very persistent in the environment.
- ↪ Degradation in the environment seems to be insignificant, and levels are mostly increasing.
- ↪ HBCD is for instance still present in sediment after 15-40 years.

# Time trend of HBCD in sediment from lake Greifensee, Switzerland



Kohler et al. 2008

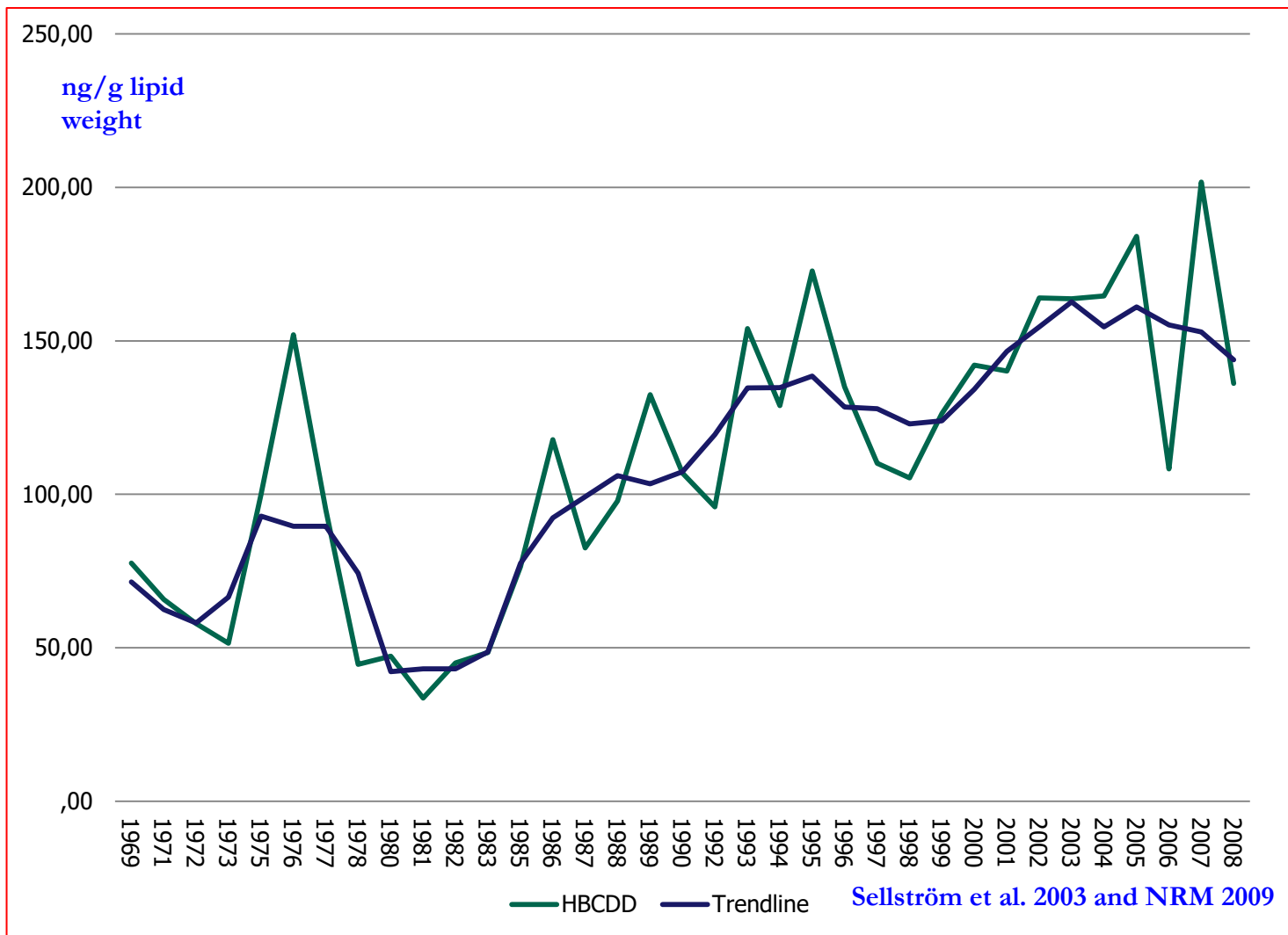
# POP properties

- ↪ **Persistent, lipophilic and bioaccumulative.**
- ↪ **The  $\log K_{OW}$  of 5.6 for HBCD is in the upper range for bioaccumulation, and it is comparable with that of DDT.**
- ↪ **Biomagnifies and up concentrates in natural food chains.**

The biomagnification factor (BMF) for the step between herring and guillemot in the Baltic Sea calculated for lipid weight.

Substance	BMF
HBCD	9.1
$\Sigma$ PBDE	5.5
$\Sigma$ PCB	24.6
$\Sigma$ DDT	36

# Time trend of HBCD in guillemot eggs from Baltic Sea



# Human exposure

Due to the use of HBCD in products in the society, humans may be exposed from different sources:

- ↪ Work place exposures.
- ↪ Environmental exposure through soil, water and air.
- ↪ Food intake.
- ↪ Use of consumer products containing HBCD - exposure mainly via indoor air and dusts.

# House dust is a major source of HBCD exposure

A study from UK (Roosens et al. EHP November 2009) showed:

- ↪ Dietary intakes of 1.2-20 ng HBCD/day (average: 7.2 ng/day),
- ↪ Average HBCD intakes by ingestion of dust were 3-8 ng/day,
- ↪ HBCD in blood serum averaged 2.9 ng/g lipid weight,
- ↪  $\gamma$ -HBCD dominated in food, whereas  $\alpha$ -HBCD dominated in dust and was the sole isomer in serum,
- ↪ That exposure to HBCD via dust ingestion but not diet correlated with HBCD concentrations in human serum.

(Roosens et al. EHP November 2009;117:1707-1712)

# HBCD - Summary of toxic effects

## Animal toxicity

- ↪ Acute and sub-acute toxicity very low.
- ↪ The liver is the major HBCD target organ with liver weight increase and enzyme induction but there was also observed a dose-dependent increase in relative prostate weight. NOAEL of 22.9 mg/kg/day
- ↪ In females, the pituitary weight and thyroid weight was also significantly increased accompanied by thyroid follicular cell hypertrophy (LOAEL of 10-20 mg/kg/day).

## Endocrine disrupting effects

- ↪ In vitro and in vivo interaction with thyroid hormone homeostasis. Serum concentrations of T4 and TSH were dose-dependently affected - a reduction of T4 and an increase in TSH - in all groups of both sexes.
- ↪ Induction CYPs and phase II enzymes involved with drug, steroid and thyroid hormones metabolism.

## Neurotoxicity

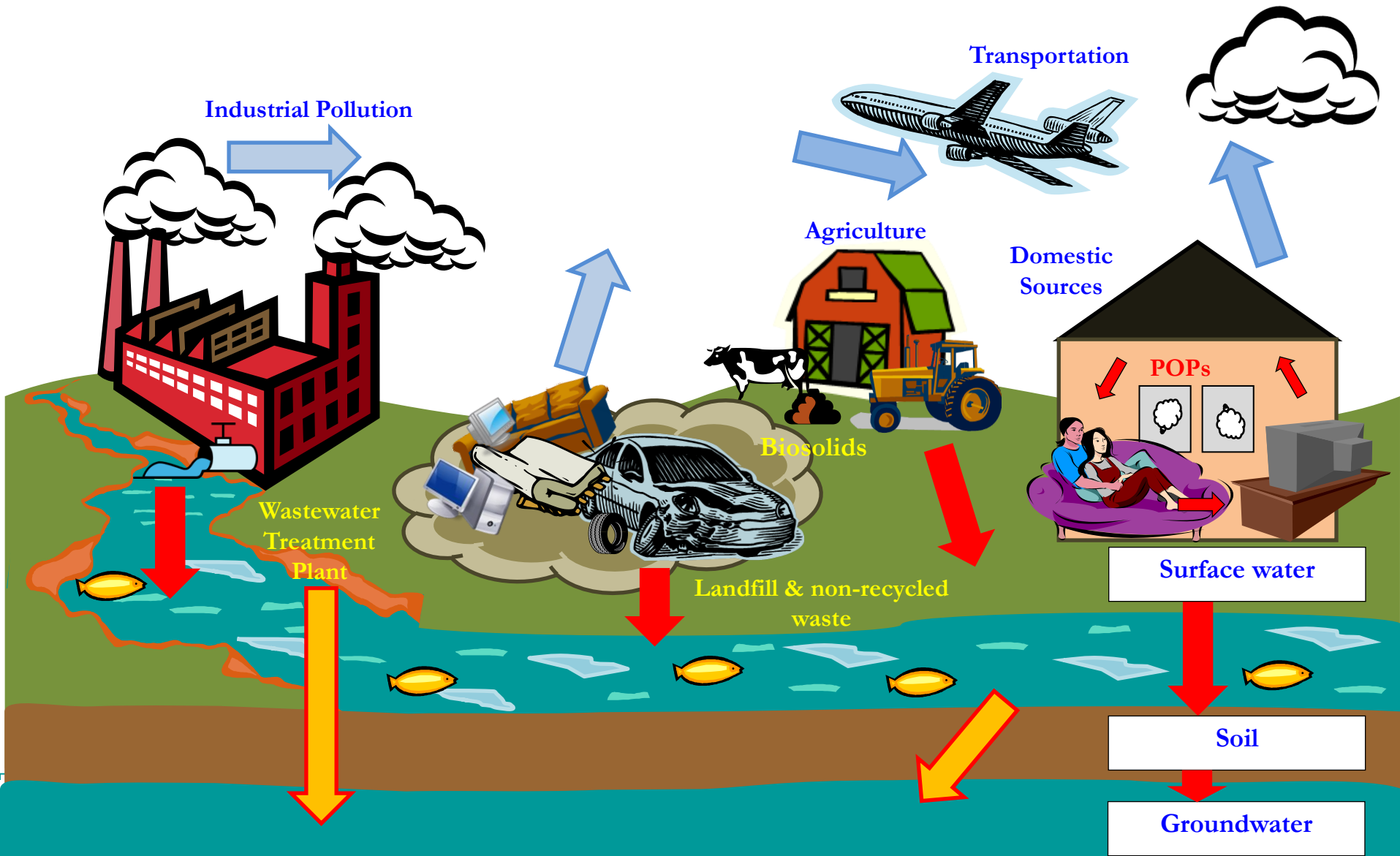
- ↪ Death of brain cells and inhibition of uptake of dopamine and GABA.
- ↪ Neonatal HBCD exposure may cause developmental neurotoxic effects s changes in spontaneous behaviour, learning and memory defects (LOAEL of 0.9 mg/kg/day).



# Conclusions

- ↪ The available information indicate that HBCD is a dangerous substance. It is **persistent, bioaccumulative and toxic**.
- ↪ Levels of HBCD are generally **increasing** in both the environment and in humans.
- ↪ There is **a lack of toxicological information** for an adequate risk assessment.
- ↪ No information exists regarding any **difference in susceptibility** between humans and experimental animals.
- ↪ This chemical has really got a surprisingly **extensive commercial use** without sufficient **public** available toxicological information.
- ↪ The prioritization by ECHA is **correct and timely!**

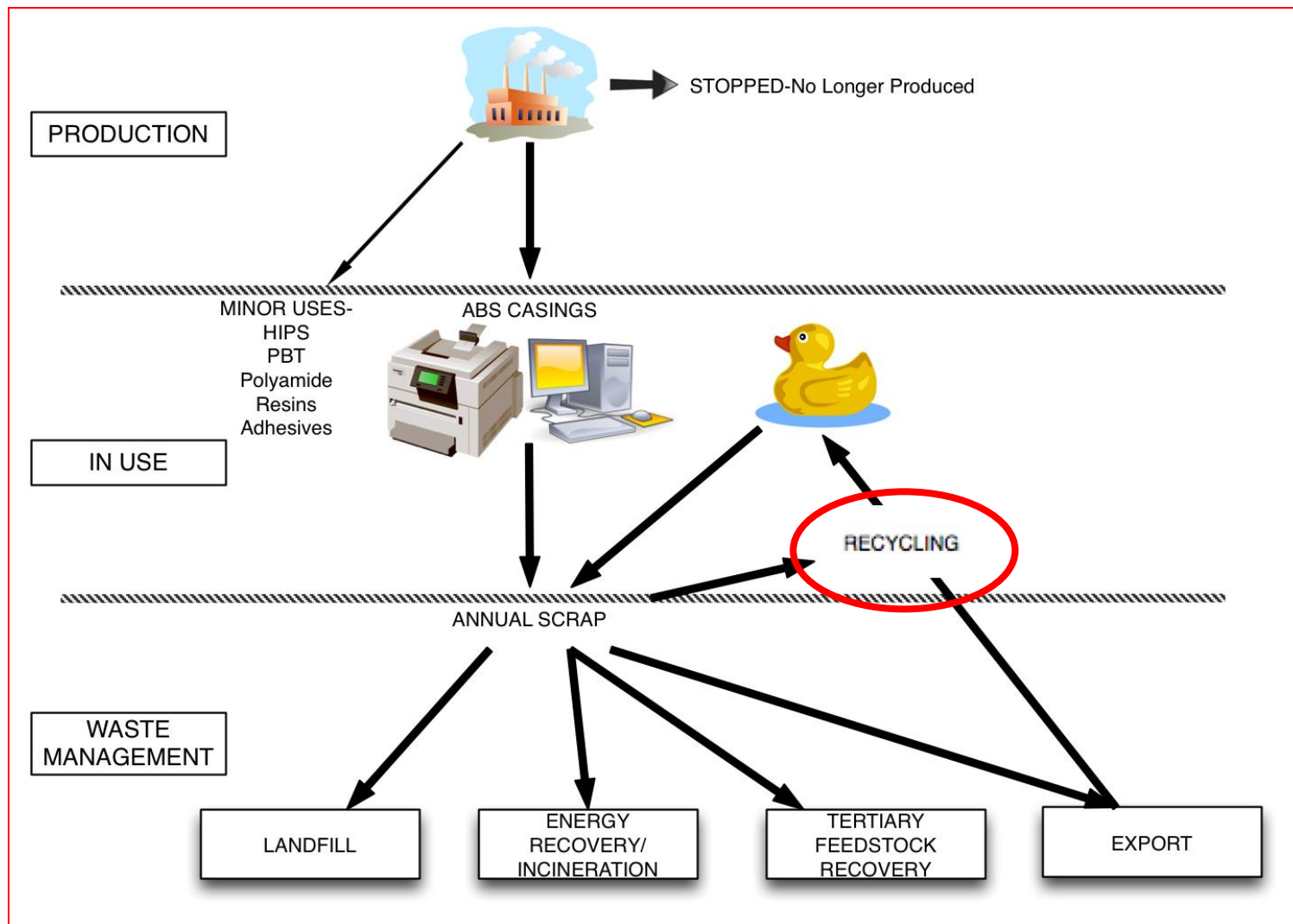
# POPs contaminated sites



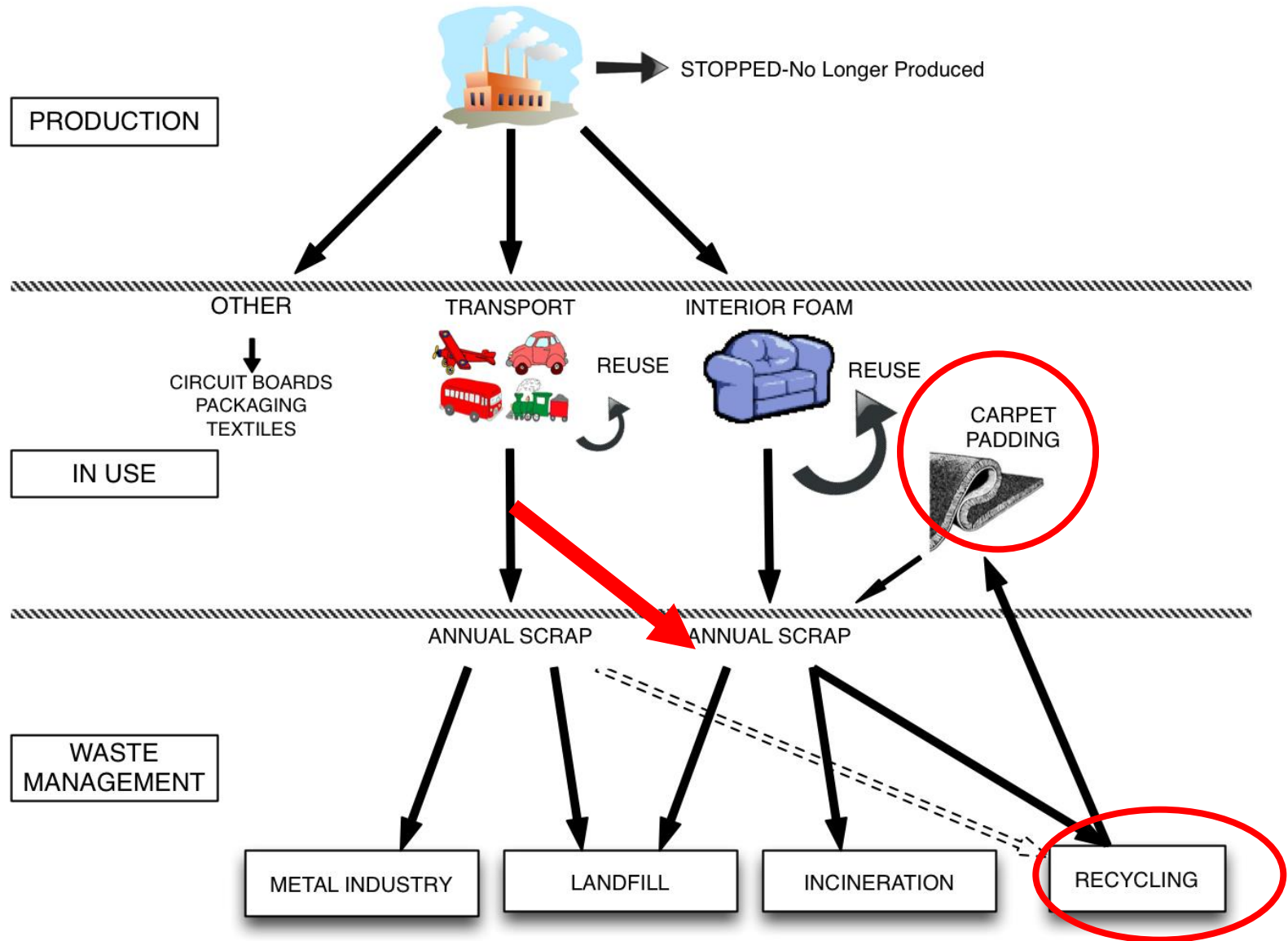
# PBDE Material Flows and Major Use Areas to be Addressed by BAT/BEP (Sect 2.1)

- **Polymers containing c-OctaBDE**
  - ◆ Largest amount used in electrical and electronic equipment (EEE) and now in related wastes (WEEE)
  - ◆ Minor amount in polymers in transport sector
- **Polyurethane (PUR) foam containing c-PentaBDE**
  - ◆ Large amount in transport (car, bus, truck, train etc.)
  - ◆ In countries with flame retardant standards also used in furniture and construction and minor in mattresses
- **Minor use c-PentaBDE: in textiles and rubber**

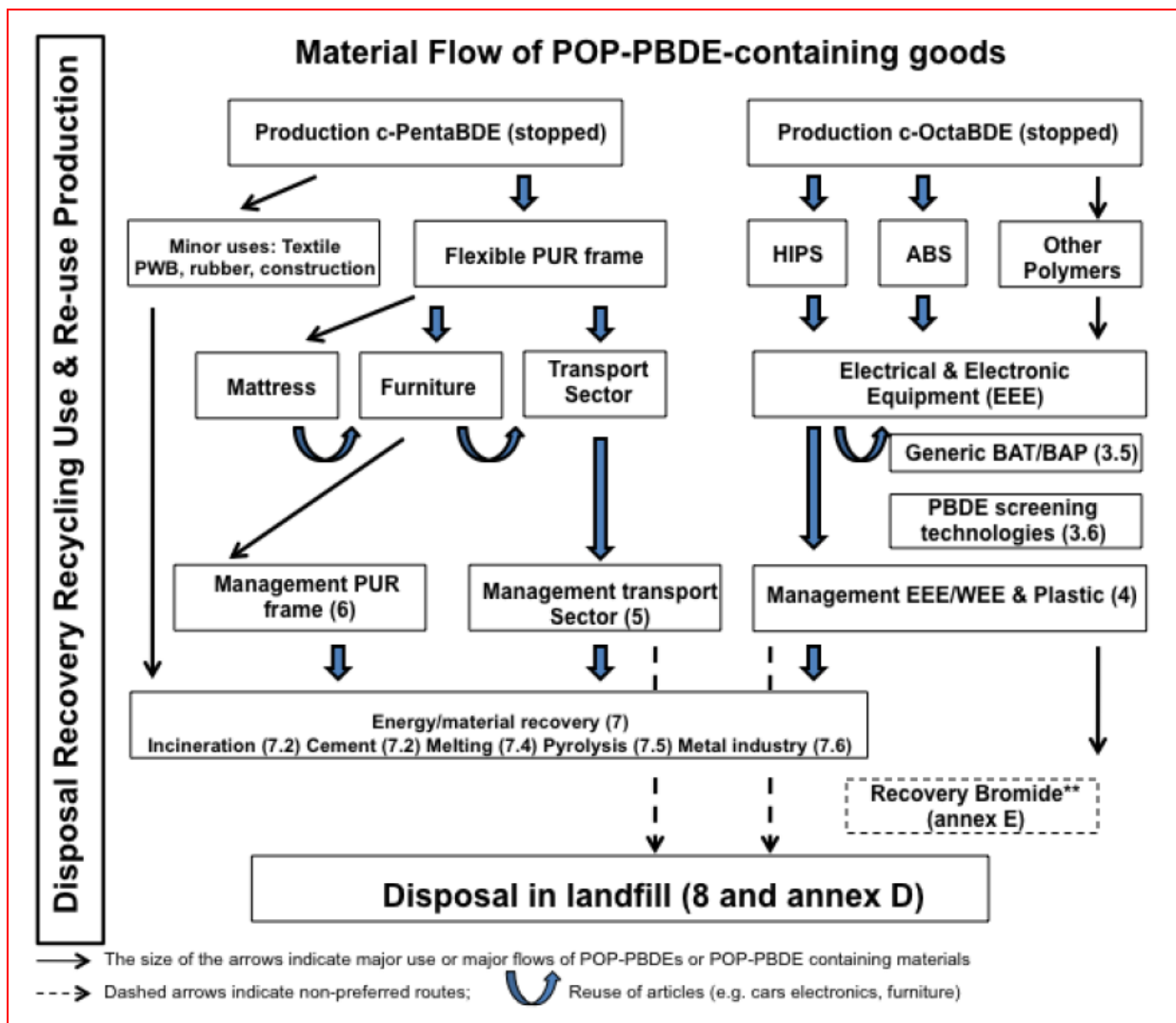
# Material flow c-OctaBDE containing articles



# Material flow c-PentaBDE containing articles



# Material flow c-PentaBDE containing articles



# Co jsou perfluorované látky (PFCs)?

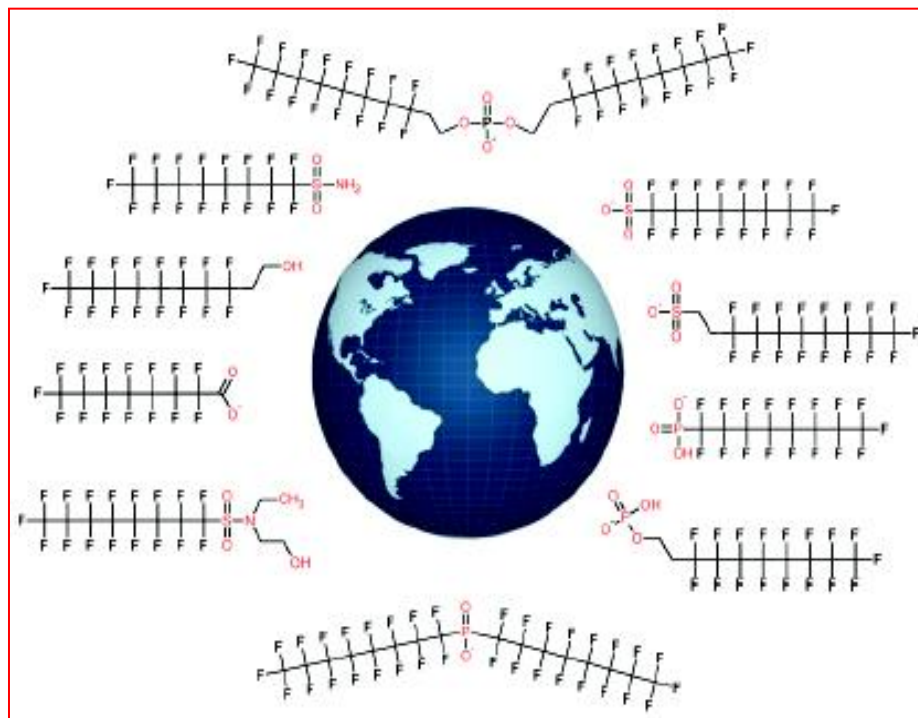
## PFCs .... PerFluorinated Compounds

↪ Látky stálé v prostředí

↪ Bioakumulativní

↪ Celosvětově rozšířené

↪ Plně fluorované



# Perfluorované látky (PFCs)

- ↪ syntetické fluorované látky (včetně jejich oligomerů a polymerů)
- ↪ persistentní látky s bioakumulačním potenciálem
- ↪ od poloviny 90. let se výzkum zaměřuje na fluorované uhlovodíky s delším řetězcem – v průmyslových směsích C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub>

perfluoroalkylové kyseliny (PFOA)

solí perfluoroalkylsulfonových kyselin (PFOS)

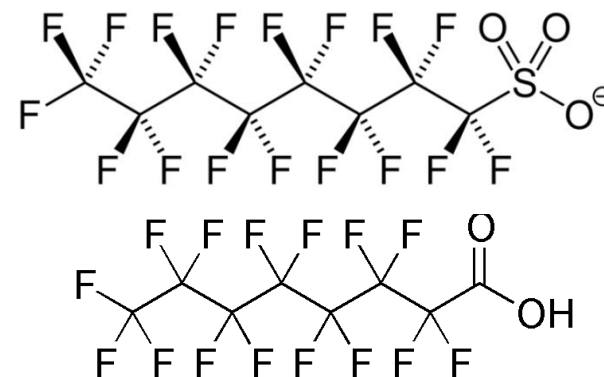
perfluoroalkylsulfonové kyseliny

perfluoroalkylsulfoamidy

perfluoroalkyl alkoholy

alkylované odvozeniny

→ producenti 3M, DuPont, Clariant, Daikan





# Charakteristika – fluorované deriváty

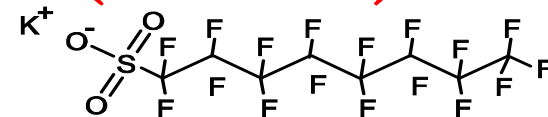
- ↪ **FOCs .... Fluorinated Organic Compounds**
- ↪ **Vlastnosti:** odolnost vůči hydrolýze, fotolýze, mikrobiální degradaci a metabolismu obratlovců
- ↪ **Zástupci:** freony, teflon, halothan
- ↪ **Známá produkce rostlinami:** rod *Dichapetalum*

# Charakteristika – perfluorované deriváty

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

# Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOSEF)

- ↪ Proposal: 2005, Sweden
- ↪ Risk profile: UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5
- ↪ Risk management evaluation: UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.5 and UNEP/POPS/POPRC.4/15/Add.6



- Past use:** PFOS is both intentionally produced and an unintended degradation product of PFOS-related substances (PFOS precursors). Examples of use include: electronic appliances, fire-fighting foams, water proof for textile, leather, etc.
- Currently:** PFOS is still produced and used in several countries.
- Alternatives:** Available for some types of use but no known technically feasible alternatives for some applications e.g. semi-conductor, photo imaging, aviation hydraulic fluids Guidance: in preparation by POPRC

→ Listed in Annex B (Restriction) with Specific exemptions and Acceptable purposes

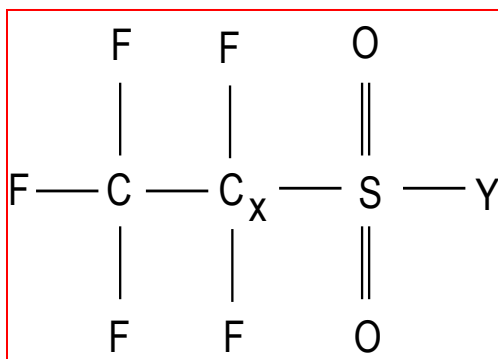
# PFOS derivatives mentioned in the Stockholm Convention

PFOS substance	CAS no.
Perfluorooctane sulfonic acid	1763-23-1
Potassium perfluorooctane sulfonate	2795-39-3
Lithium perfluorooctane sulfonate	29457-72-5
Ammonium perfluorooctane sulfonate	29081-56-9
Diethanolammonium perfluorooctane sulfonate	70225-14-8
Perfluorooctane sulfonyl fluoride	307-35-7
Tetraethylammonium perfluorooctane sulfonate	56773-42-3
Di(decyl)di(methyl)ammonium perfluorooctane sulfonate	2551099-16-8

**However more than 100 PFOS precursors were marketed!**

# Charakteristika – sulfonované perfluorochemikálie

## Struktura:



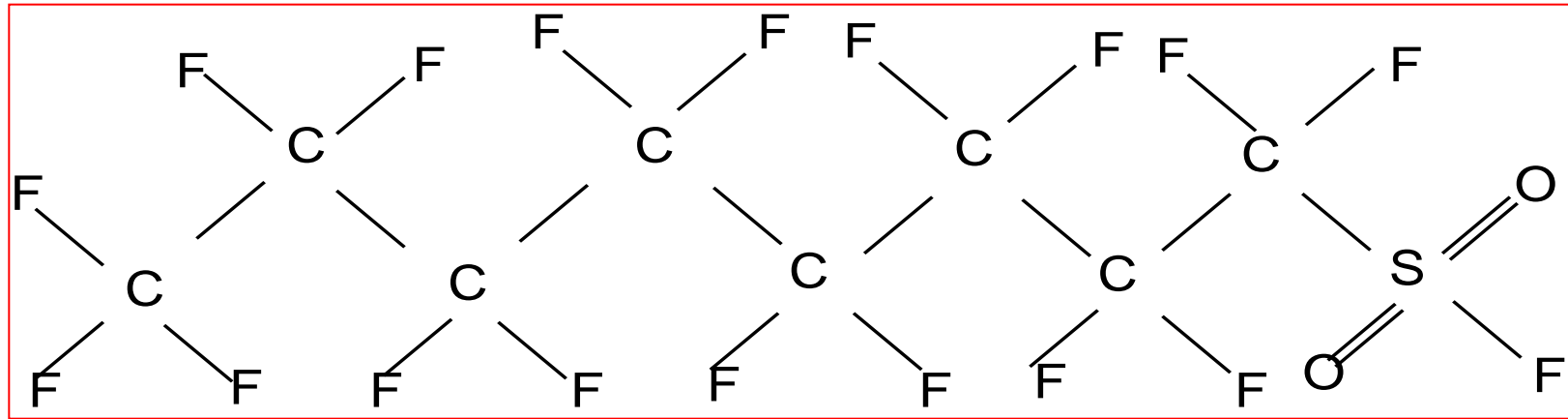
$x = 4 - 10$ ,  $Y = \text{OH}, \text{OM}^+, \text{nebo } \text{NH}_2$

## Vlastnosti:

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

# Charakteristika – PFOS (perfluorooktansulfonáty) a příbuzné látky

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

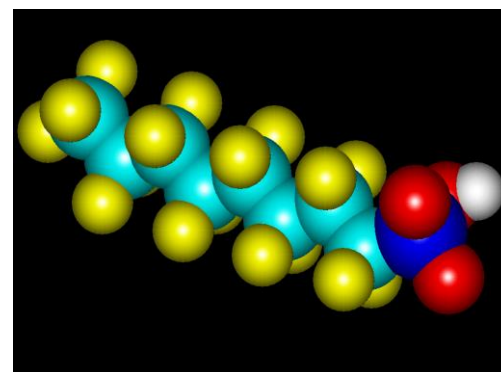
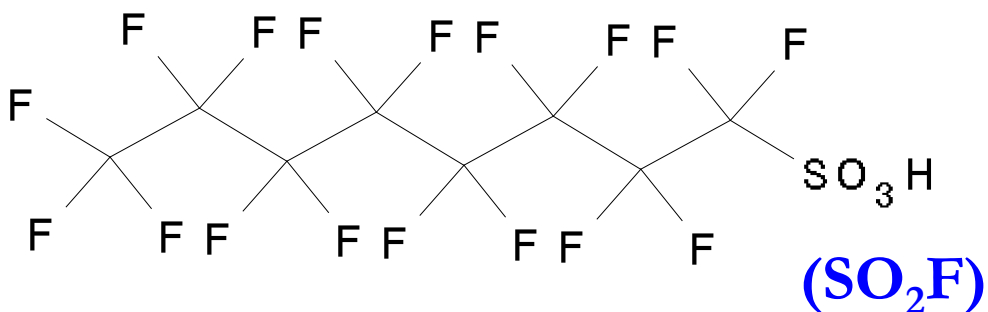


↪ **Příbuzné látky: PFOA .... Perfluorované kyseliny**

↪ **Globální produkce, bioakumulace, perzistence**

# What is PFOS?

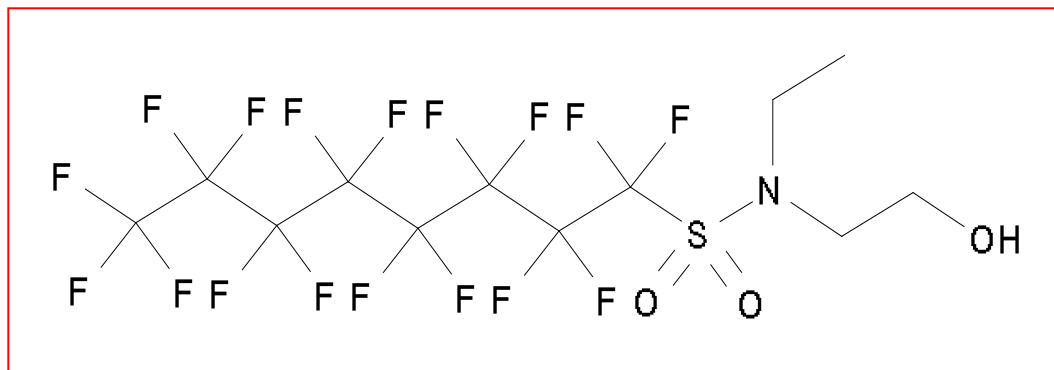
- ↪ **Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS)** is a fully fluorinated anionic substance, which is commonly used as a salt or incorporated into larger polymers.
- ↪ **PFOSF** is the intermediate for synthesis of PFOS related substances. It is listed to restrict all PFOS related substances.



- ↪ **PFOS is very persistent** and has a capacity to undergo long-range transport and also fulfills the SC toxicity criteria.
- ↪ **PFOS (and derivatives) are the best surface-active compounds with extremely low surface tensions.**

# PFOS related substances

- ↪ PFOS and its closely related compounds, which may contain PFOS impurities or substances that can form PFOS.
- ↪ In practice mostly derivatives of PFOS are used (OECD lists ca. 165). These PFOS related substances are degrading over time to PFOS (“precursors” like e.g. substituted sulfonamides):

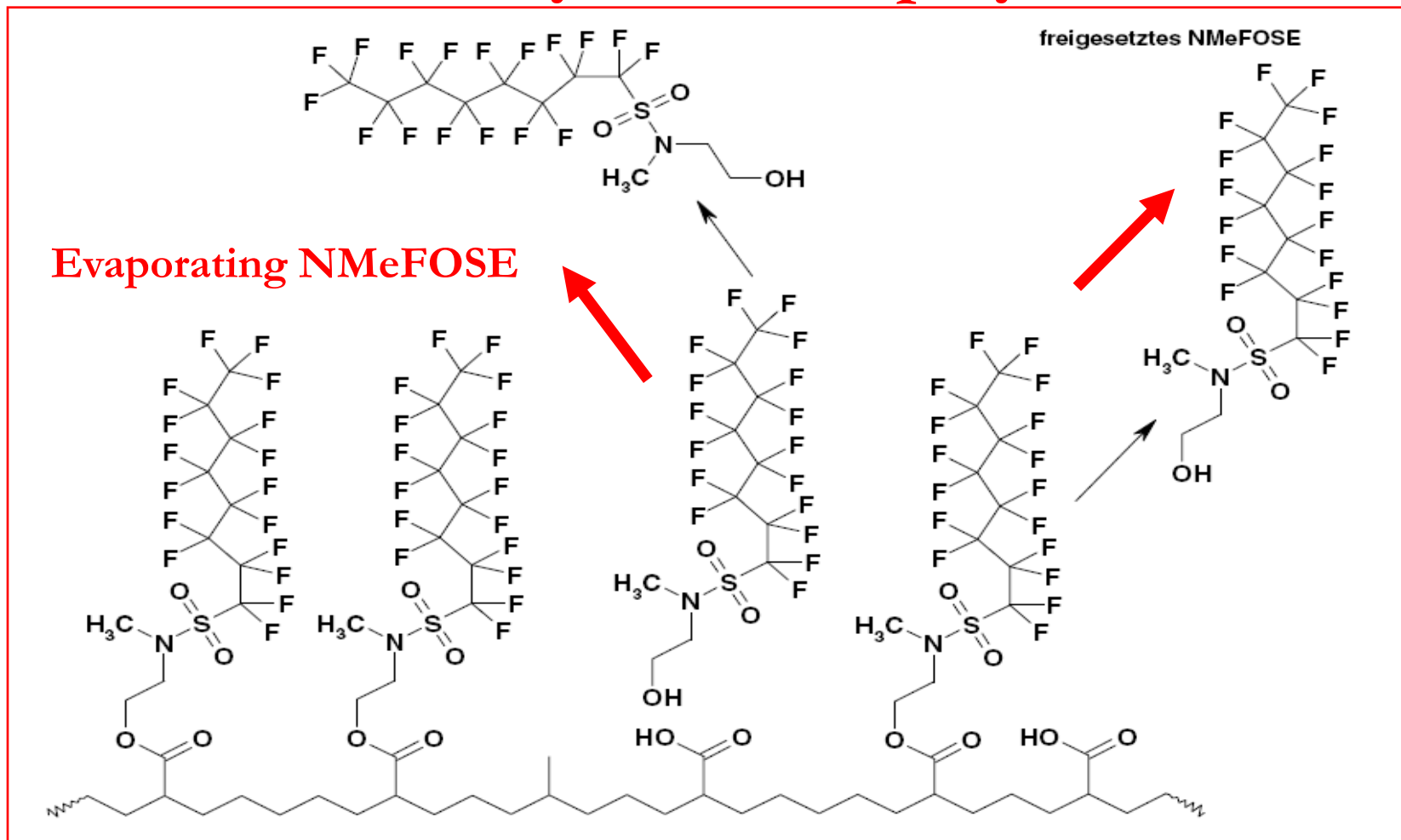


## N-Ethylperfluorooctane sulfonamidoethanol; EtFOSE

- ↪ The covalent amides (some others) are volatile and can be transported via air. PFOS with the hydrophilic acid group is non-volatile with water as final sink.



# FOSE: PFOS related substances chemically bound to polymers

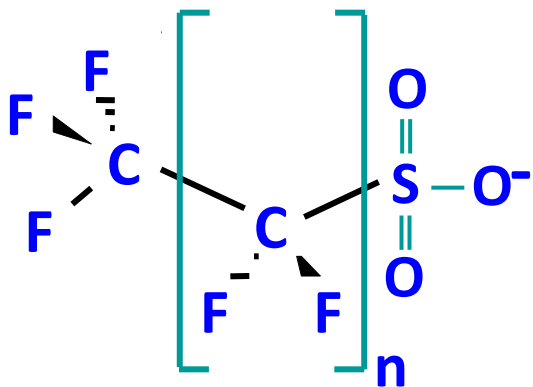


Textile, carpet, furniture or other surface with groups to link

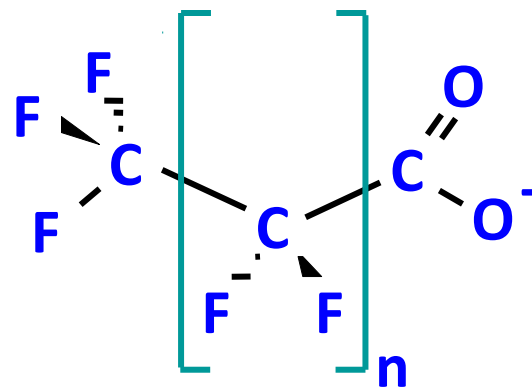
# Other Perfluorinated Alkylated Substances (PFAS)

(not addressed by the Convention - but used as substitutes)

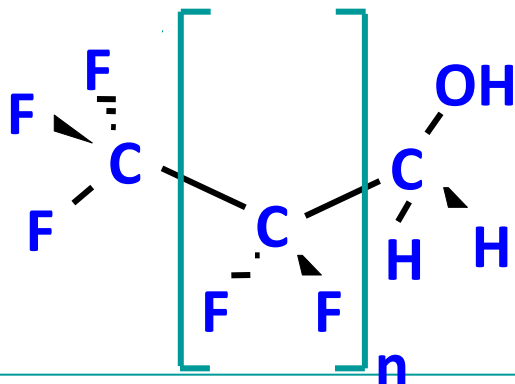
PFOS and related substances are members of the large family of perfluoroalkyl substances (PFAS)



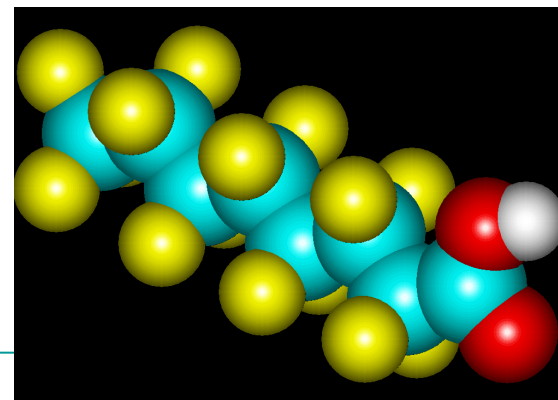
Perfluorinated alkylsulfonates



Perfluorinated alkylcarboxylates



Perfluorinated telomerealcohols



Perfluorooctanoic acid (PFOA)

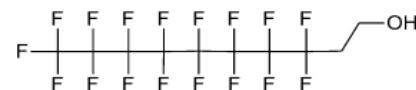
# Some Functional PFAS Structures



Perfluorocarboxylic acids  
(ex. PFOA)



Perfluorosulfonic acids  
(ex. PFOS)



Fluorotelomer alcohol  
(ex. 8:2 FTOH)



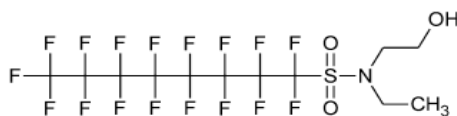
Perfluorophosphonic/phosphinic acids  
(ex. If R=OH then PFOPA  
If R=C8 perfluoroalkane then 8:8 PFPI)



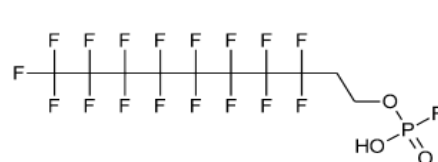
Perfluorosulfonamide  
(ex. FOSA)



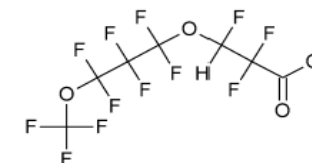
Perfluorinated cyclo sulfonates  
(ex. PFECHS)



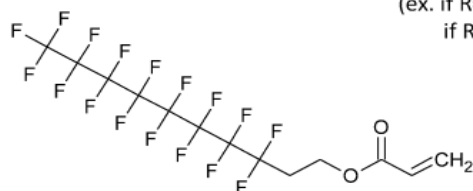
Perfluorosulfonamidoethanol  
(ex. N-EtFOSE)



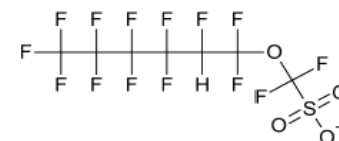
Fluorotelomer phosphate esters  
(ex. if R= OH then 8:2 monoPAP  
if R= 8:2 FTO ester then 8:2 diPAP)



Polyfluorinated ether carboxylates  
(ex. 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate)



Polyfluorinated polymeric unit  
(ex. 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl acrylate)



Polyfluorinated ether sulfonates  
(ex. Perfluoro [hexyl ethyl ether sulfonate])

Lindstrom et al.

ES&T

[dx.doi.org/10.1021/es](https://doi.org/10.1021/es)

2011622 (2011)



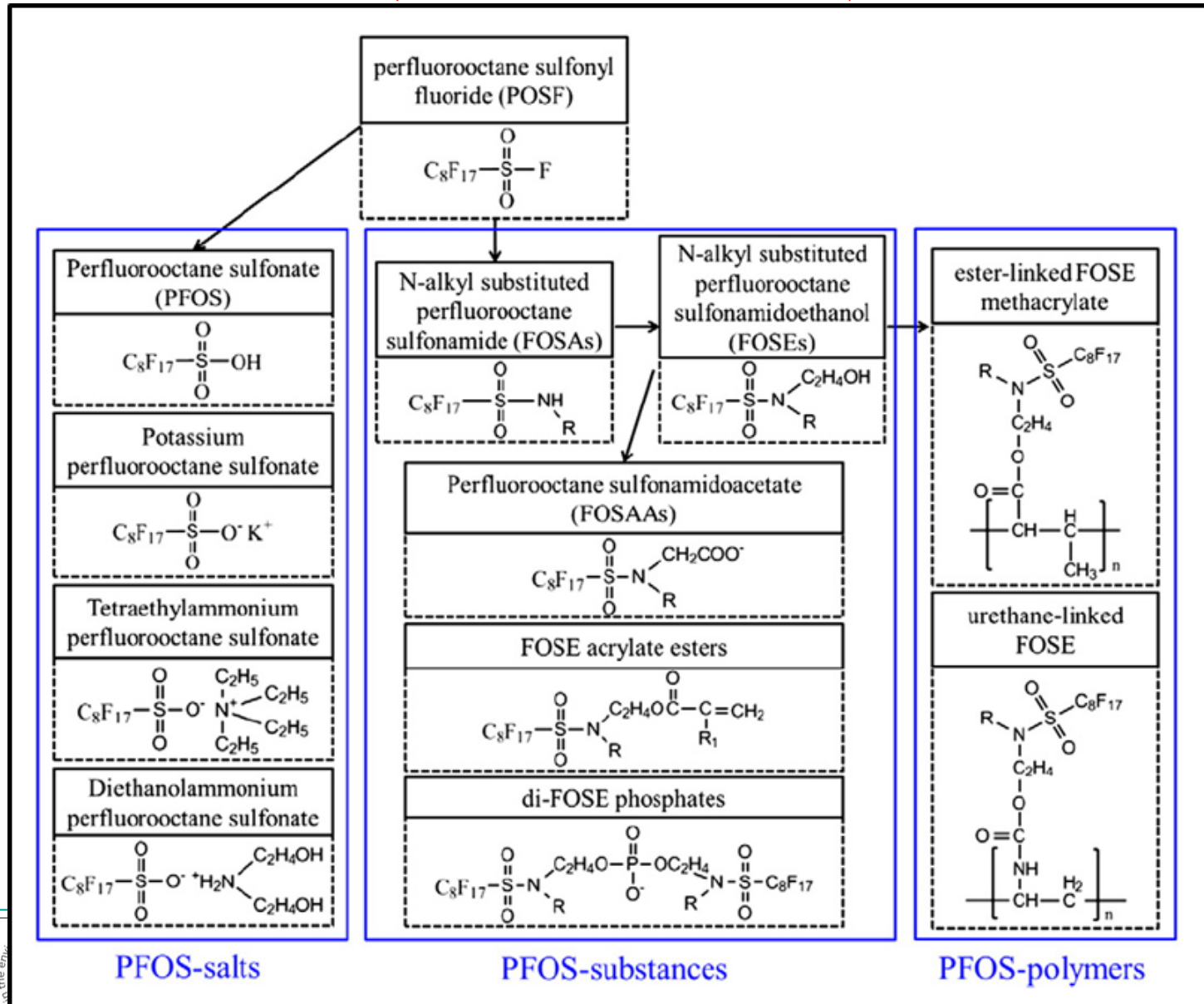
Today about 1000 PFAS

on the market

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

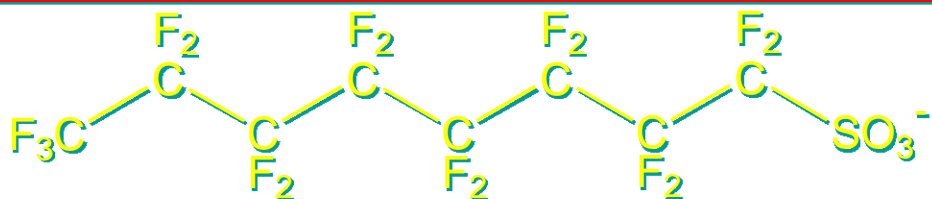
<http://recetox.muni.cz>

# Structure of Different PFOS Related Substances (Xie, et al., 2013)

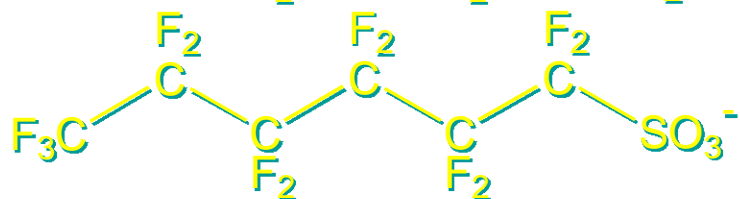


# Perfluorované sloučeniny

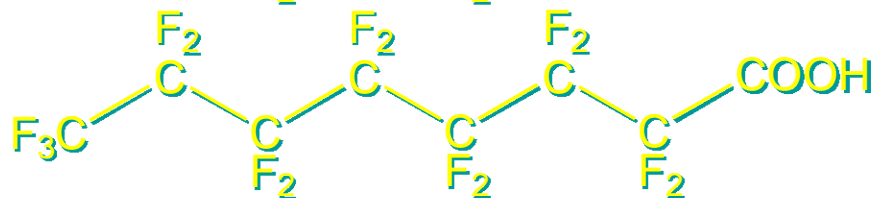
PFOS



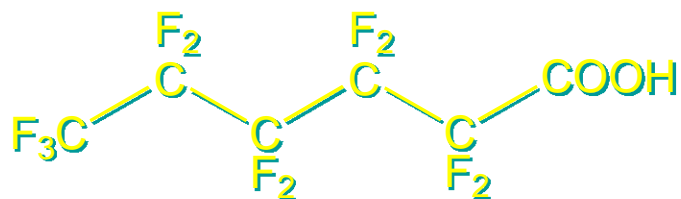
PFHS



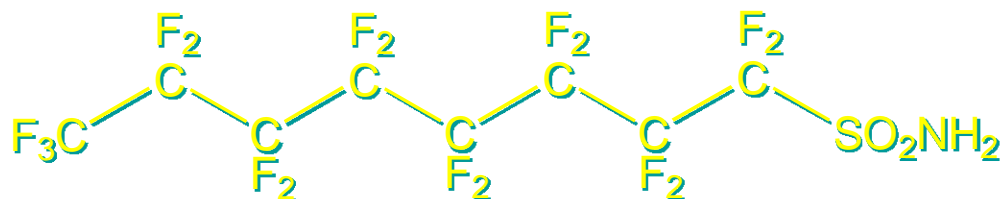
PFOA



PFHA



PFOSA



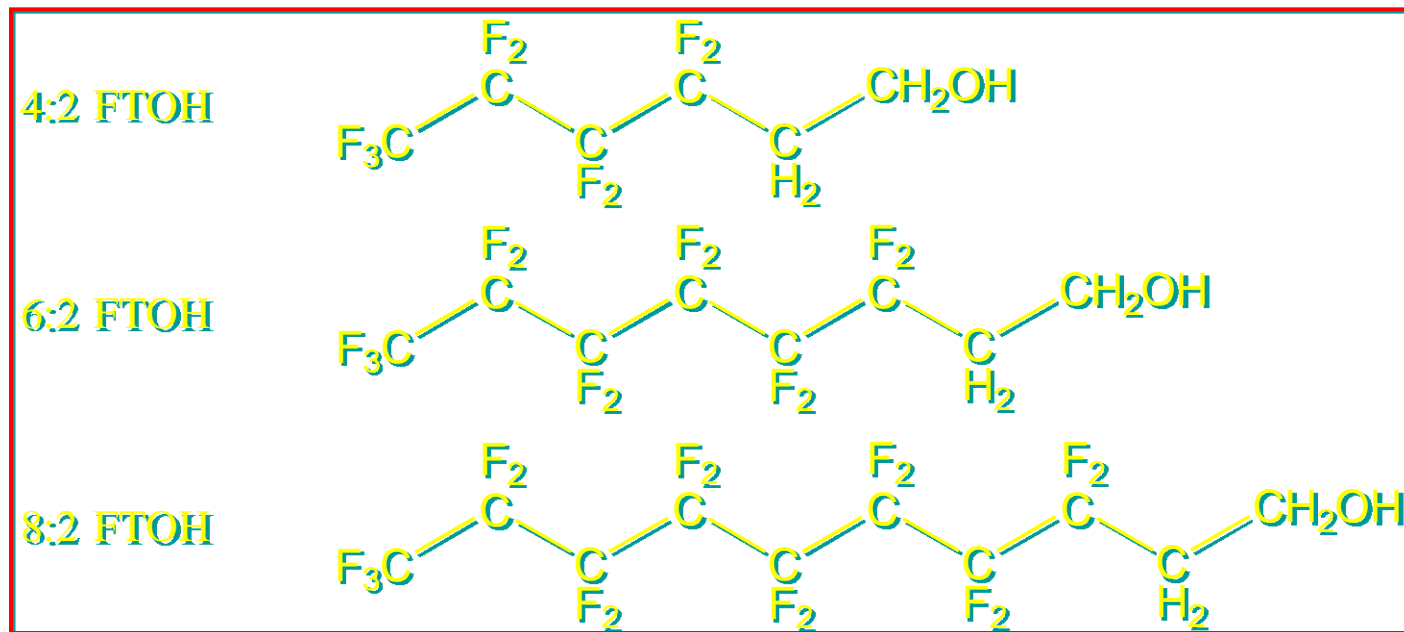
**Výroba:**

**Elektrochemická fluorinace  
(alternativně telomerizace)**

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

**Analýza LC-MS**

# Perfluorované telomer alkoholy FTOH



**Výroba:** telomerizace

Vede výlučně k přímým řetězcům se sudým počtem atomů C

Analýza GC-MS nebo LC-MS

# Perfluoroktansulfonová kyselina a její soli

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

# Perfluoroktansulfonová kyselina a její soli

Activity	Acceptable purpose or specific exemption
Use	<p data-bbox="305 292 724 335"><b>Acceptable purpose:</b></p> <p data-bbox="305 349 1864 506">In accordance with part III of this Annex for the following acceptable purposes, or as an intermediate in the production of chemicals with the following acceptable purposes:</p> <ul data-bbox="305 521 1845 1078" style="list-style-type: none"><li data-bbox="305 521 627 564">• Photo-imaging</li><li data-bbox="305 578 1458 621">• Photo-resist and anti-reflective coatings for semiconductors</li><li data-bbox="305 635 1545 678">• Etching agent for compound semiconductors and ceramic filters</li><li data-bbox="305 692 801 735">• Aviation hydraulic fluids</li><li data-bbox="305 749 1487 792">• Metal plating (hard metal plating) only in closed-loop systems</li><li data-bbox="305 806 1845 963">• Certain medical devices (such as ethylene tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) layers and radio-opaque ETFE production, in-vitro diagnostic medical devices, and CCD colour filters)</li><li data-bbox="305 978 685 1021">• Fire-fighting foam</li><li data-bbox="305 1035 1787 1078">• Insect baits for control of leaf-cutting ants from <i>Atta spp.</i> and <i>Acromyrmex spp.</i></li></ul>



# Perfluoroktansulfonová kyselina a její soli

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

# Uses of PFOS identified by the POPRC

## 1. Uses for which no alternatives are available

- Photo imaging, photo resist and semi-conductor, photo masks in the semiconductor and liquid crystal display (LCD) industries, aviation hydraulic fluids, certain medical devices

## 2. Uses for which alternatives would need to be phased in

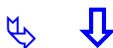
- Metal plating, electric and electronic parts, ant baits for control of leaf-cutting ants, CCD color filters, chemically driven oil production

## 3. Uses for which alternatives are available in developed countries

- Firefighting foams, carpets, leather and apparel, textiles and upholstery, paper and packaging, coatings and coating additives, cleaning products, pesticide and insecticides, rubber and plastics

# Vlastnosti PFCs

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



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

J. Bečanová

# Key considerations - PFOS

**PFOS** use areas with possible relevance:

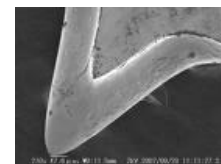
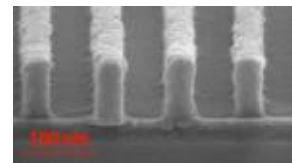
- ↪ Fire fighting foams
- ↪ Chromium plating and other plating industry
- ↪ Oil extraction
- ↪ Synthetic carpets (production and use)
- ↪ Textile industry;
- ↪ Paper industry
- ↪ Imported textile and paper
- ↪ Other specific industrial applications (listing in the POPRC document)
- ↪ Pesticides (Sulfloramid); aviation fluids air plains
- ↪ Detergents and impregnations

**Recycling of PFOS containing materials:**

Recycling synthetic carpets, PFC paper, PFC textiles?

# PFOS Use: Acceptable purposes

- ↪ Photo imaging,
- ↪ Photo resist and anti-reflective coatings for semi-conductors,
- ↪ Etching agent for compound semi-conductors and ceramic filters,
- ↪ Aviation hydraulic fluids,
- ↪ Metal plating only in closed-loop systems,
- ↪ Certain medical devices (e.g. ETFE layers, radio-opaque ETFE, in vitro diagnostic medical devices, CCD color filters),
- ↪ Fire fighting foam,
- ↪ Insect baits for control of leaf-cutting ants.



# PFOS Use: Specific purposes

- ⇒ Photo masks in the semiconductor and LCD industries,
- ⇒ Hard metal plating,
- ⇒ Decorative metal plating,
- ⇒ Electric and electronic parts for some color printers and color copy machines,
- ⇒ Insecticides for control of red imported fire ants and termites,
- ⇒ Chemically driven oil production,
- ⇒ Carpets,
- ⇒ Leather and apparel,
- ⇒ Textiles and upholstery,
- ⇒ Paper and packaging,
- ⇒ Coatings and coating additives,
- ⇒ Rubber and plastics.



# PFOS - Specific Exemptions SC

(Alternatives needs phase-in)

## ↪ Coatings

- Carpets, (Recy.?)
- Paper and packaging (Recy.?)
- Textiles and upholstery, (Recy.?)
- Leather and apparel, (Recy.?)
- Other coating additives

↪ Chemically driven oil production,

↪ Insecticides for control of red imported fire ants and termites,

↪ Hard metal plating, Decorative metal plating

↪ Photo masks in semiconductor and LCD industries,

↪ Electric/electronic parts for some color printers/copy machines



3M stopped PFOS in 2000

# Other former uses of PFOS not listed for exemption by Stockholm Convention

Some applications where PFOS was used are not listed under the Convention and for these applications PFOS use is not allowed (but other PFAS are used).

- ↪ Cleaning agents
- ↪ Polishes for cars/floor
- ↪ Waxes (e.g. ski)
- ↪ Paints
- ↪ Cosmetics



Research Centre for T

[http](http://)





# Použití PFCs

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



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



J. Bečanová

# Použití PFCs

↪ Součást hasicích pěnových přístrojů používaných při hašení požárů hořlavých tekutin



↪ Aditiva do nátěrových hmot ⇒ odpudivost vody a špíny (3M)

↪ Fotografický průmyslu pro lepší funkce fotografického media

↪ Výroba polovodičů

↪ Surfaktanty do hydraulických tekutin



J. Bečanová

# PFOS – vlastnosti, výroba, použití

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

# PFOA – vlastnosti, použití

↪ Syntetická chemikálie

↪ Aditivum ve výrobě fluoropolymerů

Fluoropolymery – ohnivzdornost, vodoodpudivost

## Užití:

↪ nepřilnavé povrchy kuchyňského nádobí

↪ povrchové ochrany

↪ průmysl (automobilový, kosmický...)

↪ chemické procesy

# PFOS & PFOA

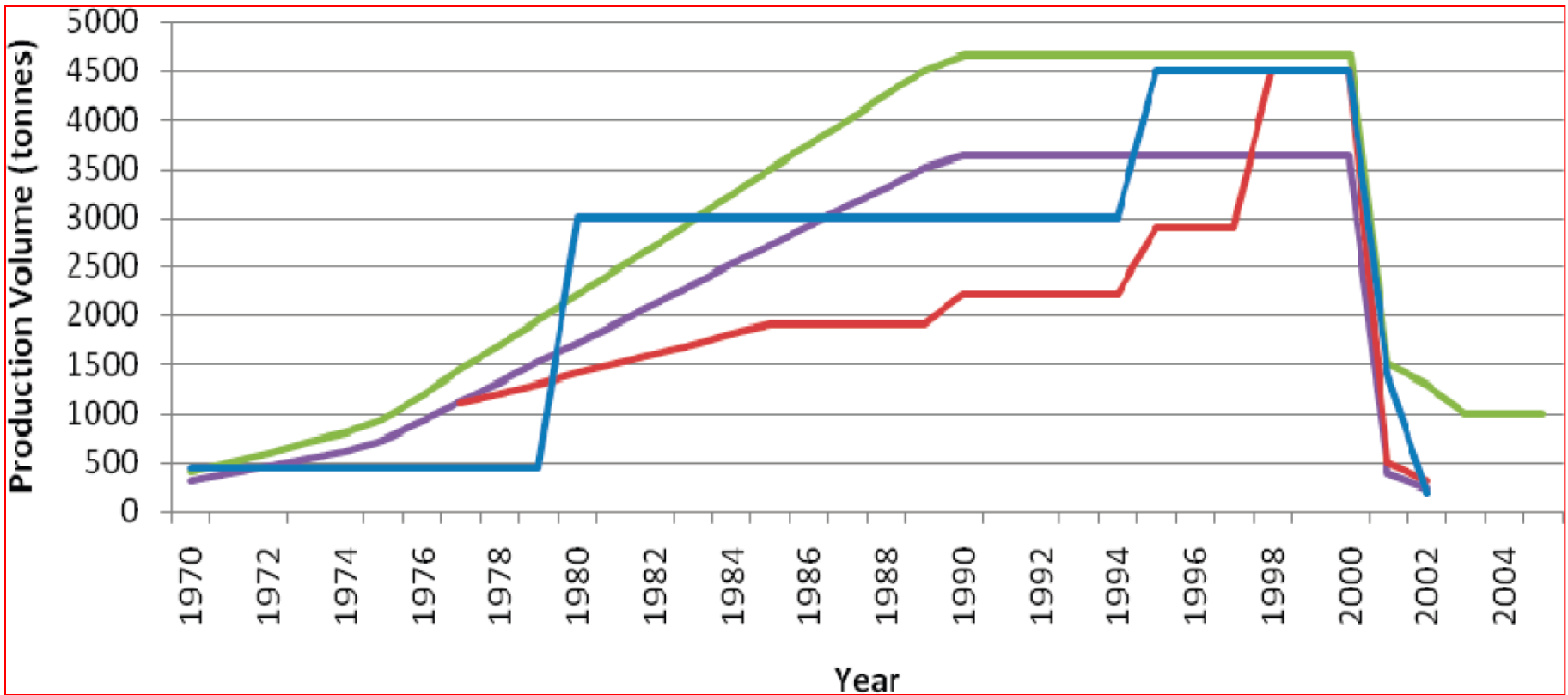
- ↪ **Celosvětová produkce není známá**
- ↪ **Hlavní producent** – společnost 3M (v roce 2000 produkce téměř 3 000 t, z toho 37% použito na povrchové aplikace a 42% na produkty papírenství; další použití: hasicí pěny, alkalická čistidla, leštidla, šampony, insekticidy .... )

# Polyfluorinated surfactants

- ↪ Polyfluorinated surfactants (PFS) are used for food contact materials, primarily to impart oil and water repellency on paper and board.
- ↪ PFS are of interest, as they can be precursors of poly- and perfluorinated alkyl substances (PFAS), of which several are persistent and are found worldwide in human blood and in the environment.
- ↪ PolyfluoroAlkyl Phosphate Surfactants (PAPS), widely used in paper and board have been found in the human blood.
- ↪ Over 100 chemical structures found in paper used for food packaging in EU. Majority of surfactants contain ester-bonded FTOHs and FOSEs.

# Production of PFOS

- ↪ PFOS is still produced (including China, Germany, Italy).
- ↪ Production peak from 1980 to 2000 (3M phased out production)



Paul et al, Environ Sci Technol, 2008. 43(2): p. 386-392.

# Výskyt PFCs v prostředí

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

zemědělská půda po aplikaci odpadního kalu

průsaky ze skládek - sorpce na sediment a organickou matrici

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

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

Nalezeny ve všech matricích:

voda, sníh, led

sediment, půda, prachové částice

vzduch, vzdušná prašnost

biota, člověk



J. Bečanová



# Environmentální chemie

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

# Environmentální chemie – koncentrace ve vodách

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

# Environmentální chemie – výskyt v lidských tkáních

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

# Environmentální chemie

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

n – ethyl perfluorooktansulfonamid ethanol

n – methyl perfluorooktansulfonamid ethanol

# Environmentální chemie – výskyt PFOS v tkáních živočichů

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

# PFOS - bioaccumulation and health effects

- ↪ PFOS bioaccumulates and biomagnifies. The half-life in humans is approximately 5 years.
- ↪ PFOS does not follow the classic POPs-pattern (not into fatty tissues), but instead binds to proteins.
- ↪ Therefore accumulate mainly in organs such as liver, kidney, brain and spleen.
- ↪ In animal studies PFOS causes cancer, neonatal mortality; physical development delays and endocrine disruption.
- ↪ Higher maternal levels of PFOS and PFOA were associated with delayed pregnancy (Fei et al. 2009)
- ↪ Reduced human semen quality with increased PFOS/PFOA level (Jogsten et al. EHP 2010)

# Environmentální chemie – koncentrace v tkáních ptáků

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

# PFOS v mořských savcích

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

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

<sup>a</sup>Values in brackets [ ] indicate the percentage of detectable observations. Values in parentheses ( ) indicate the mean.



# Environmentální chemie – koncentrace v tkáních ryb

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

# Environmentální chemie – akumulace v mořských savcích

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

# Toxikologické vlastnosti PFCs

Přesný účinek PFCs není zcela objasněn

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

Pro sladkovodní organismy akutně netoxické, chronická toxicita LC<sub>50</sub> (PFOS) pro ryby ⇒ středně až vysoce toxický

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

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

J. Bečanová

# Ekotoxikologie PFCs – toxické efekty a jejich mechanismy

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

# Ekotoxikologie PFCs – proliferace peroxizomů

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

# Ekotoxikologie PFCs – proliferace peroxizomů

## Efekty:

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

# Ekotoxikologie PFCs – alternace v buněčných membránách

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

# Ekotoxikologie PFCs – interakce s proteiny

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



# Ekotoxikologie PFCs – interakce s proteiny

## Efekty:

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

# Ekotoxikologie PFCs

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

## Studie toxicity:

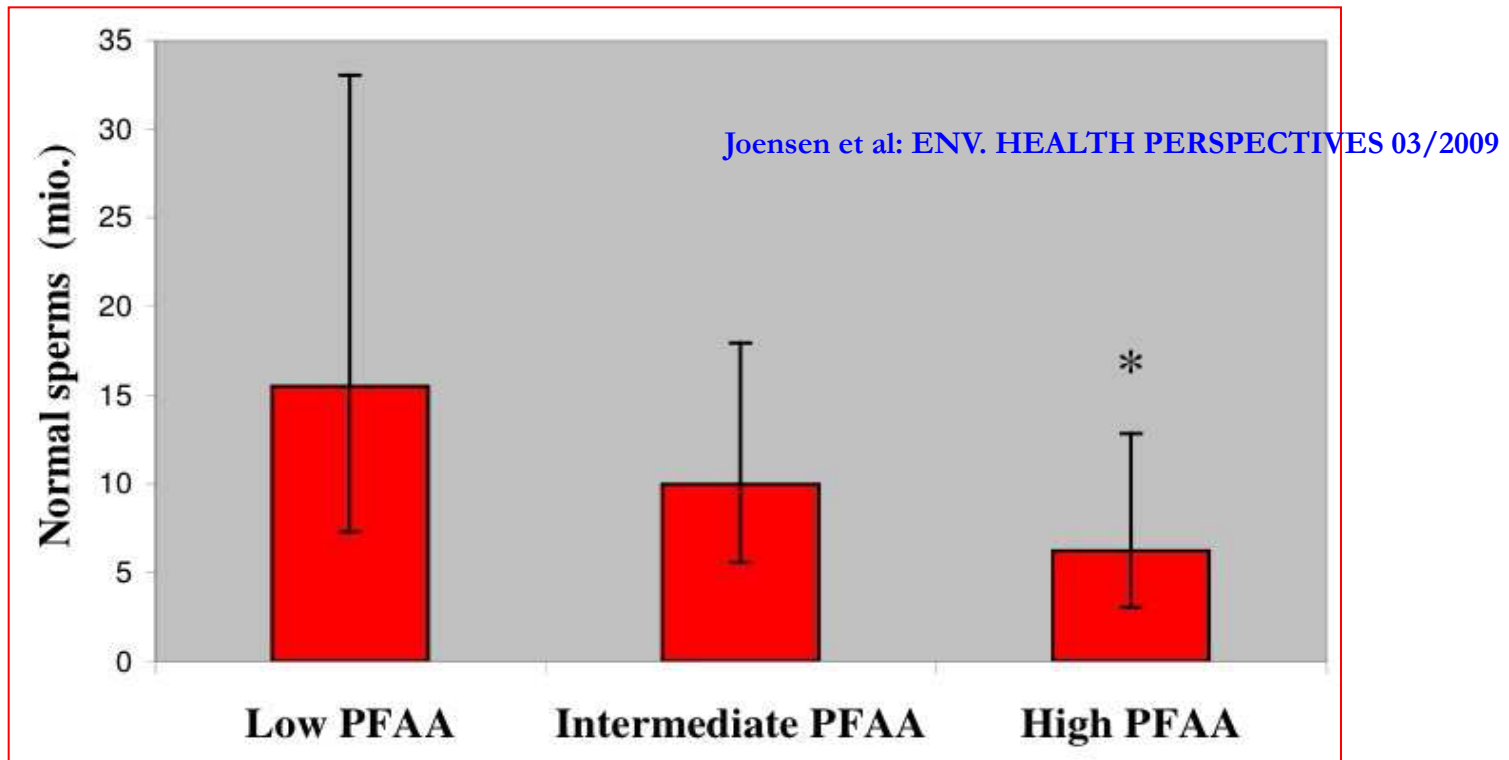
- ↪ Používání především hlodavci
- ↪ Testy in-vitro: vazba peroxizomálních proliferátorů na L-FABP
- ↪ Testy in-vivo: přímá expozice organismů těmto látkám
- ↪ Testy na obojživelnících a rybách

# Závěr

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

# PFOS/PFOA - Negative Effect on Testicular Function/Semen Quality

A cohort study on young Danish men detected a statistical significant difference in percentage of morphologically normal sperms between low and high group of PFOS + PFOA conc. in blood.



# Concentration of PFCs detected in real samples

Sample	Analytes (ng/g)			
	PFOA	$\Sigma$ acids	PFOS	$\Sigma$ sulfonanes
Cleaned dust	0-20	0-40	0-10	4-25
Sedimented dust	100-200	100-300	30-50	40-50
e-waste	0-50	0-155	0-35	0-45
Construction materials	0-4	0-40	0-20	0-30
Interior equipments	0-15	0-35	0-20	0-70
River sediments	0-0.3	0-0.5	0-1	0-1.5
Fish	0 - 610 ng /g (PFOS, PFOA)			

# PFOS and other PFCs in Landfill Effluents

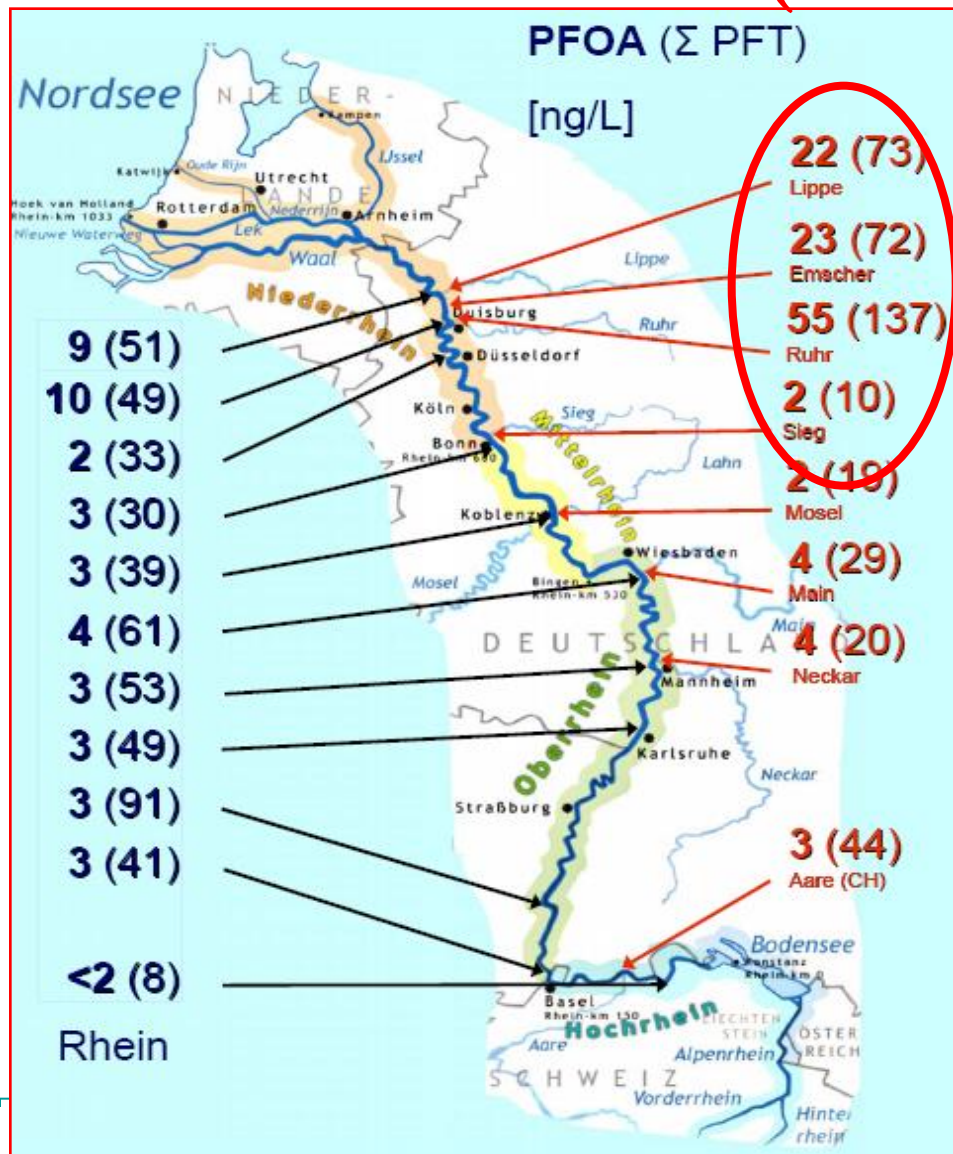
PFOS and PFCs are released via landfill leachates !

	(3M, 2001) (n = 3)	(Woldegiorgis et al., 2008) (n = 4)	(Kallenborn et al., 2004) (n = 6)	(Busch et al., 2010) <sup>20</sup>
PFBS	NA	<0.5–110 (37.3)	5.64–112 (51.5)	<0.39–1356 (220)
PFHxS	NA	12–1800 (518)	12.4–143 (77.0)	<0.24–178 (22.2)
PFOS	<25–52.7 (17.7)	32–1500 (555)	32.8–187 (82.5)	0.01–235 (30.9)
PFDS	NA	<1–0.28 (0.07)	NA	ND
PFBA	NA	<12–30 (7.5)	NA	<3.36–2968 (458)
PFHxA	NA	<7–310 (77.5)	26.4–697 (228)	<0.37–2509 (234)
PFHpA	NA	<20–260 (197.5)	NA	<0.12–280 (48.1)
PFOA	ND–48.1 (16.9)	38–1000 (537)	92.4–516 (293)	<0.40–926 (145)
PFNA	NA	<18–100 (43.5)	4.7–61.5 (34.8)	<3.63–80.1 (7.29)
PFDA	NA	<20–220 (82.5)	NA	<0.21–55.1 (5.98)
PFUnA	NA	<59	NA	<0.11–2.98 (0.36)
PFOSA	NA	<2–7 (2.75)	NQ–3.28 (1.17)	<0.15–14.0 (2.77)

<sup>a</sup> NA = not analysed. ND = not detected. <x = below the respective method quantification limit (MQL).

Landfills in industrial countries are a source for PFOS/PFC-release into the environment and have to be considered as stock or “contaminated site“.

# PFOS/PFOA et al. in the Rhine & Tributary Rivers (Germany)



- Screening of PFOS/PFAS in the Rhine river and tributaries
- High PFAS-contamination in Rhine tributary rivers Ruhr, Emscher and Lippe (near the city of Essen).

**RIVM Institute:**

Calculation of a maximum permissible concentration (MPC) for surface water: **0.65 ng/l**

Skutlarek, Färber, Exner, University Bonn, March 2006)

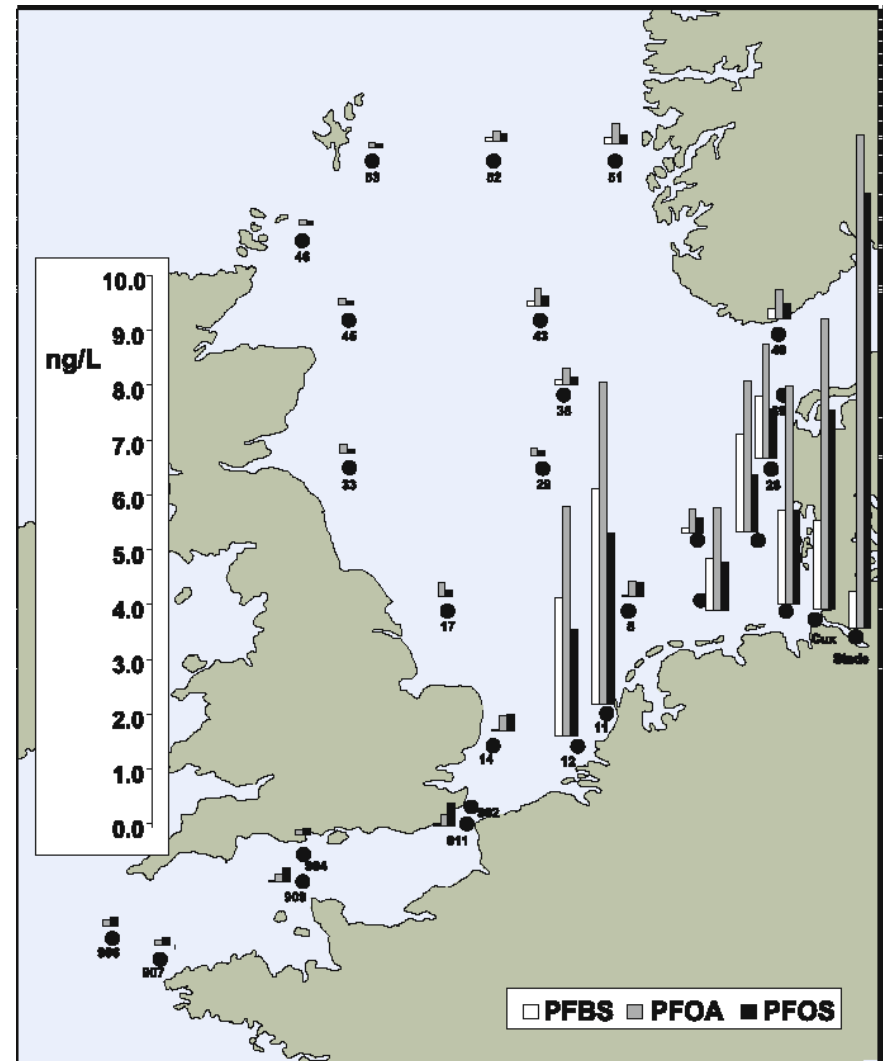
# PFOS/PFAS levels North Sea

- ↪ PFOS and PFOA levels Rhein approx. 10 ng/l
- ↪ PFOS levels close to coast 2 to 4 ng/l
- ↪ PFOA/PFOA levels in open sea around 0.1 to 0.5 ng/l
- ↪ PFBS in same order of magn. but still lower.

**RIVM Institute:**

Calculation of a maximum permissible concentration (MPC) for surface water:

**0.65 ng/l**

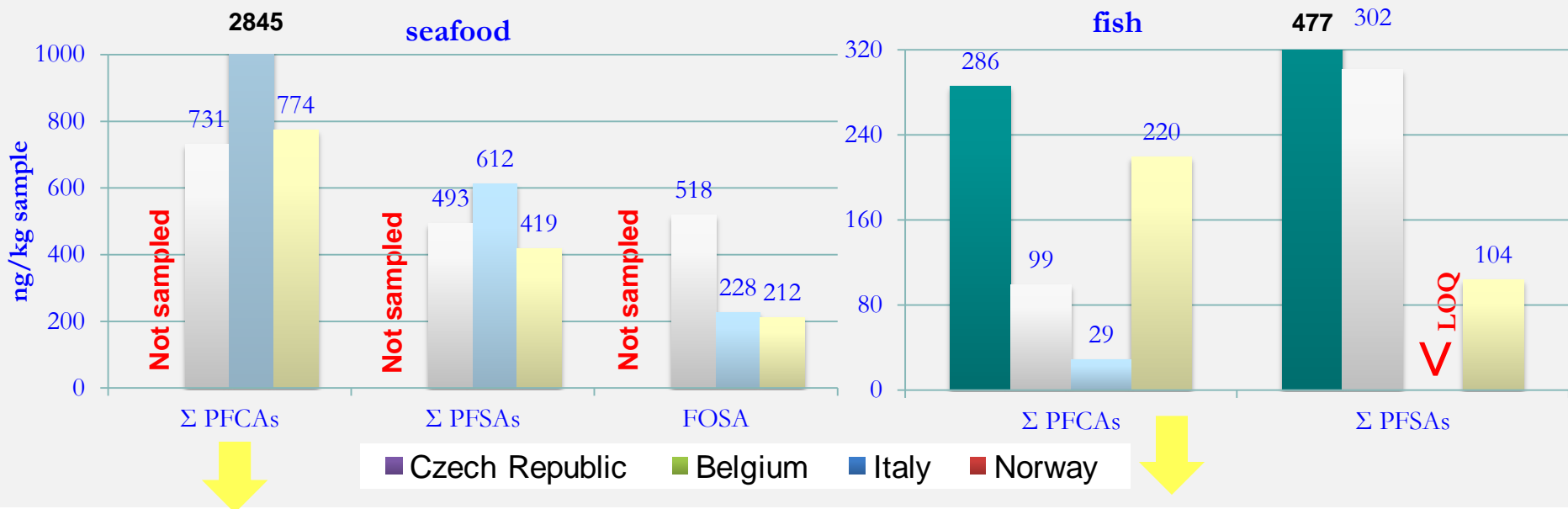




# PFCs in European food

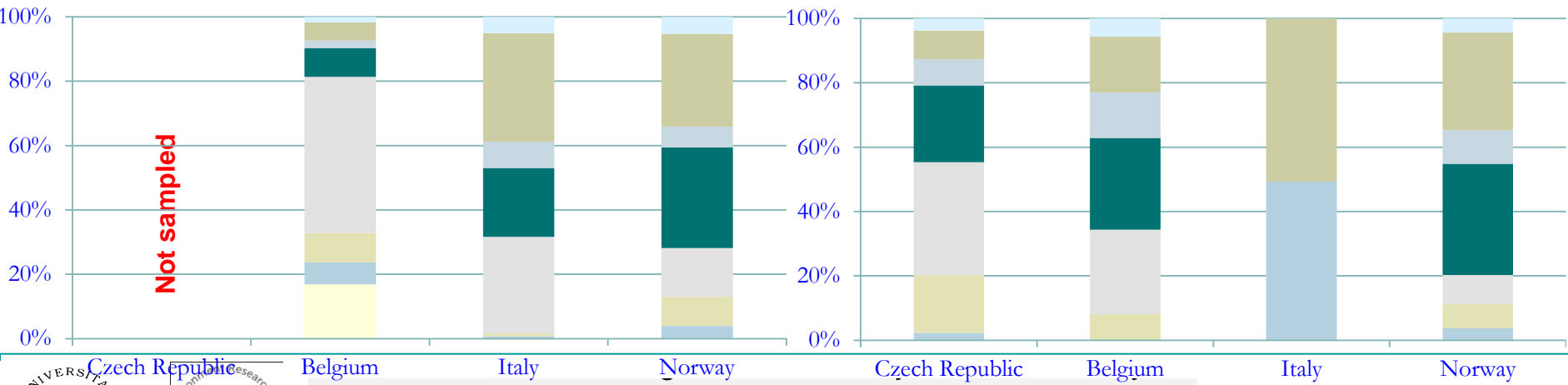


# PFCAs, PFSAs and FOSA levels in seafood and fish



PFCAs in seafood

PFCAs in fish



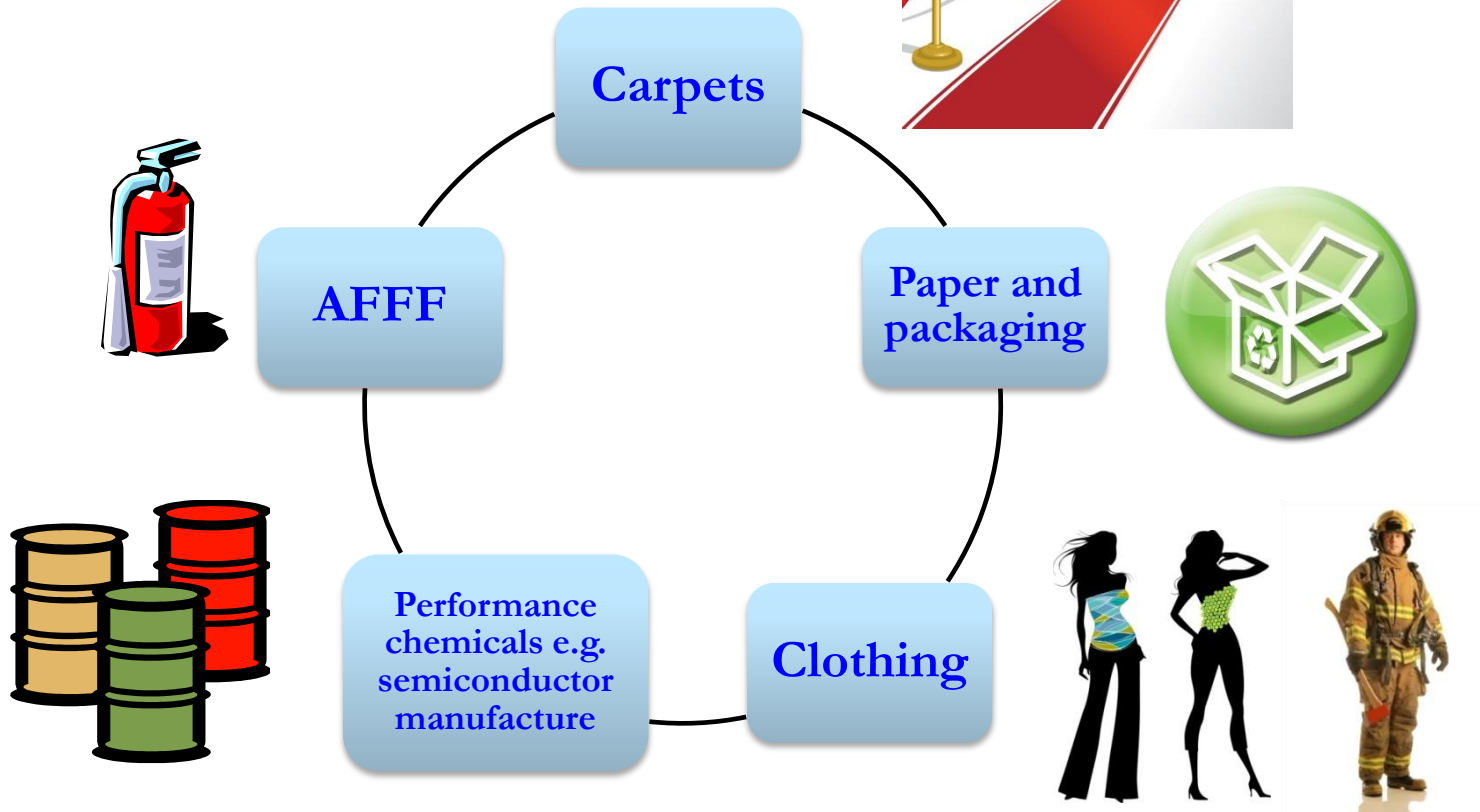
PFBA PFOA PFNA PFDA PFuDA PFDaA PFTrDA PFTeDA

<http://recetox.muni.cz>

# Food packaging materials – source of PFCs in food

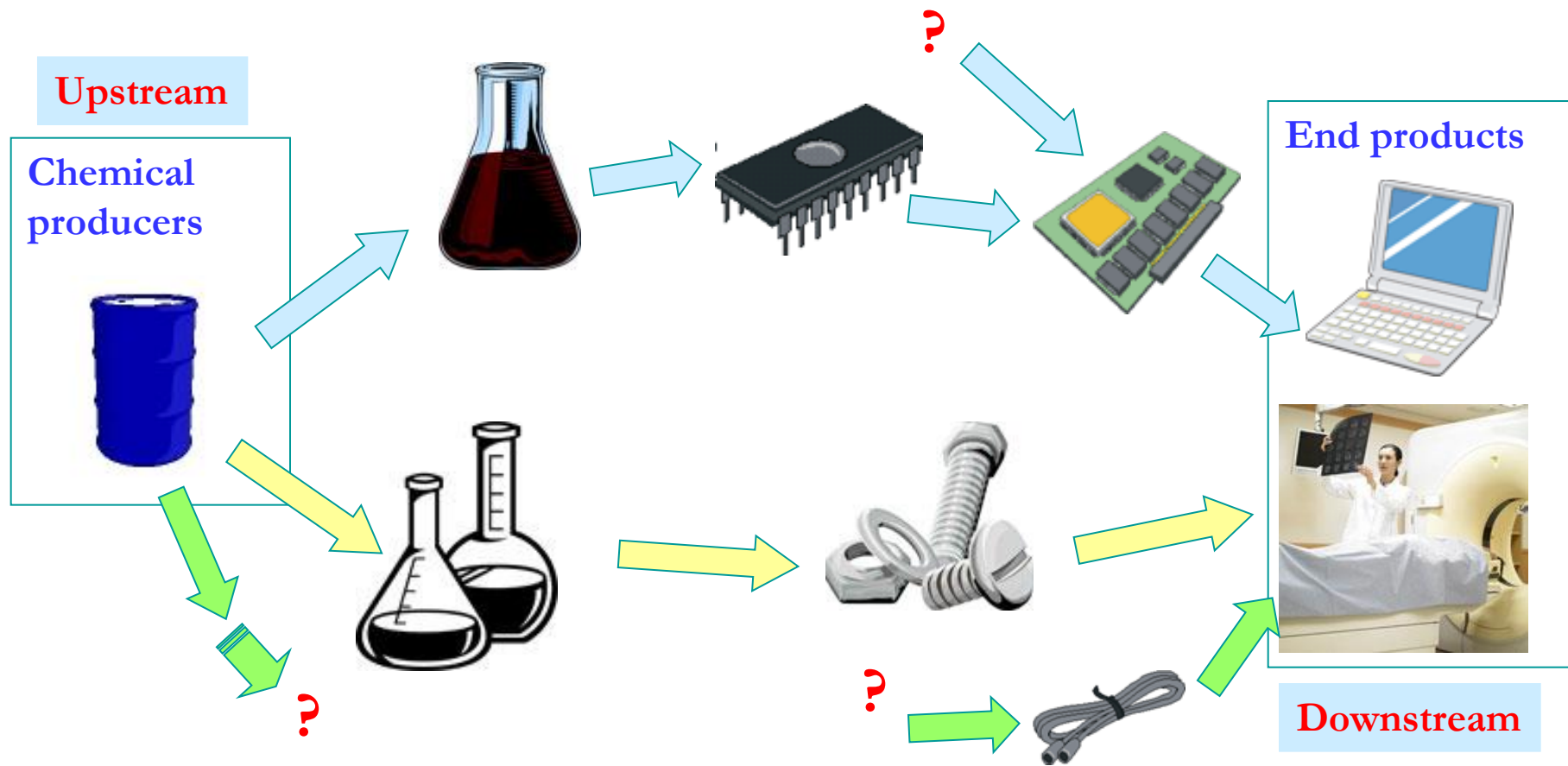


# PFOS uses and potential sources



PFOS deliberately manufactured, present as an impurity and potentially as a degradation by-product

# Special care needed for industrial chemicals like PFOS because: Used in numerous processes and parts



**Special care needed for industrial chemicals like PFOS because:  
Long supply-chain, involve many producers/ users**



# PFOS based aqueous fire fighting foams (AFFF)



In 2005 the Buncefield oil refinery suffered the worst petroleum fire within the UK for some decades.

It has been estimated that approximately 25% of the national reserves of firefighting foam containing PFOS available in 2005 - approx. 500 kg were used.



GETTY IMAGES

# What are Potential Alternatives to PFOS?

## Other Per-/Poly-Fluorinated Compounds

- ↪ C6: Fluorotelomer-based six fluorinated carbon functionality compounds
- ↪ C4: Electrochemical fluorination-based four fluorinated carbon functionality compounds - Perfluorobutane sulfonate (PFBS) [Shorter chain perfluoroalkyl sulfonates]
- ↪ Mono and poly fluorinated ether functionality compounds (e.g., CF<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> fluoroalkyl polyethers)
- ↪ Fluorinated oxetanes
- ↪ Other fluorinated polymers



# Analytické metody

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

# Analytické metody – detekce fluoru v organických sloučeninách

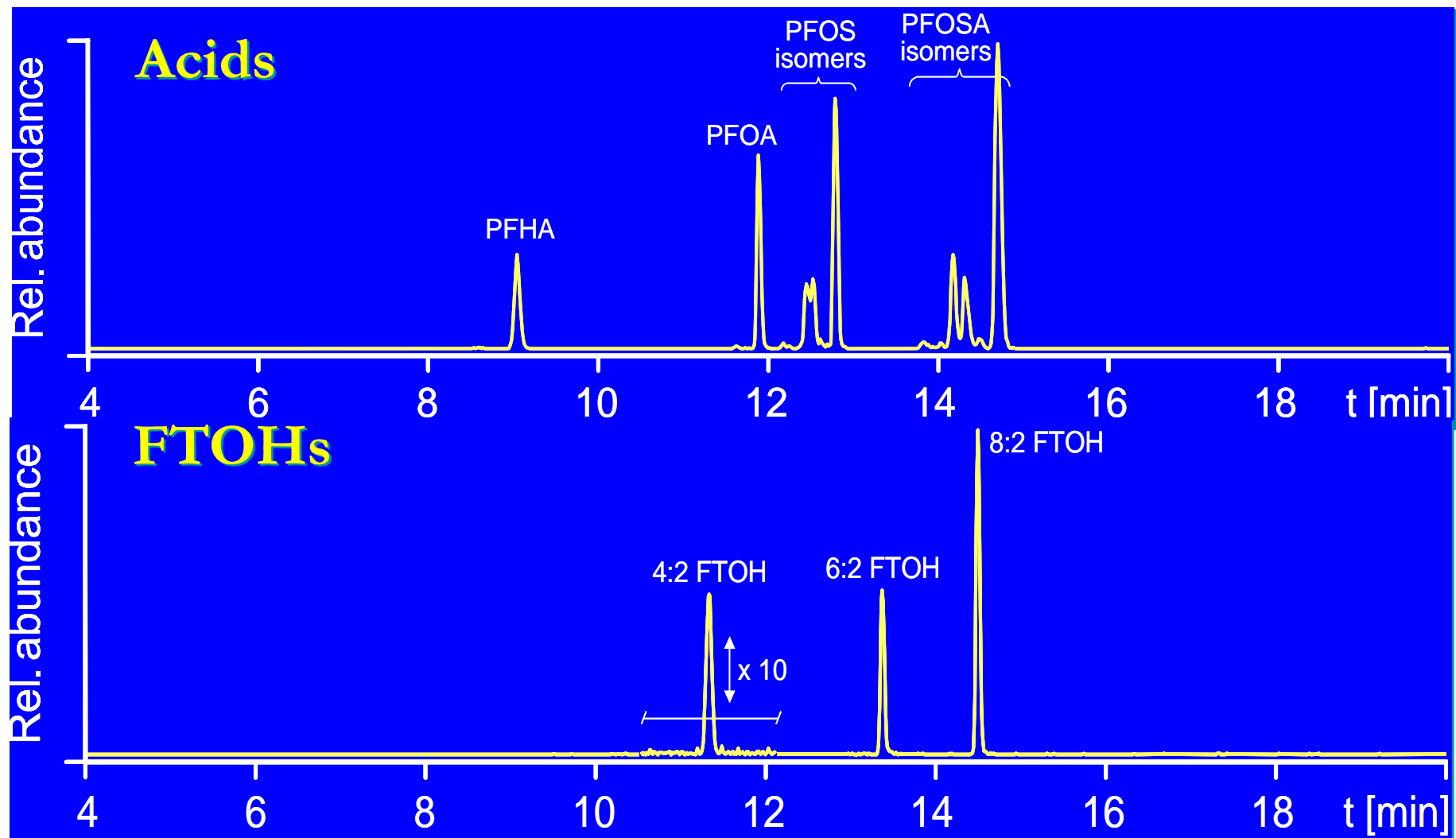
- 1) Metody neutronové aktivace nebo fluorescence
  - nízká citlivost, neumožňuje identifikaci a kvantifikaci jednotlivých organofluorových sloučenin
- 2) Stanovení hořením (spalováním)
  - nutné přísné podmínky

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

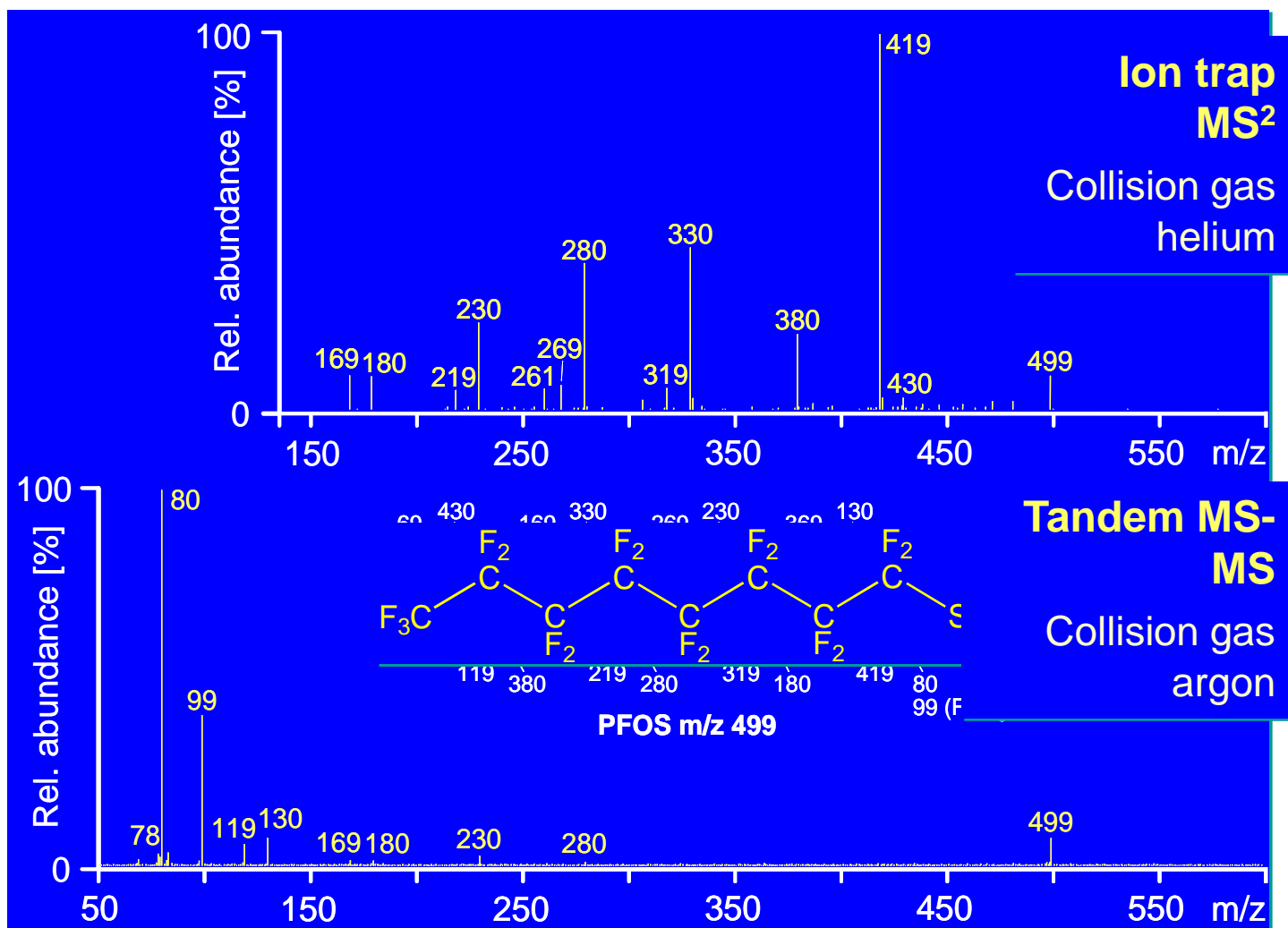
# Analytické metody – detekce perfluorovaných surfaktantů

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

# LC/ESI(-)-TOF-MS chromatogramy

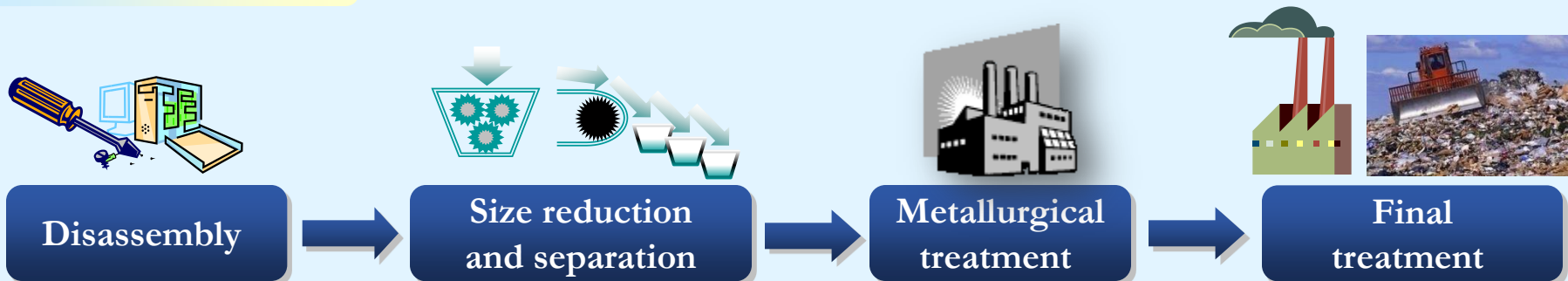


# PFOS fragmentation patterns



# Hazards associated with the recycling chain

## Recycling chain



## Hazards

**Removal of hazardous components**

Hg switches: Hg  
Batteries: Cd, Pb, Hg  
Gas discharge lamps: Hg  
CRTs: Pb, phosphors

**Shredding**

Formation of dust particles containing plastics, metals, ceramic and silica

**Smelting**

Emission of metal fumes, mixed chlorinated and brominated dioxins and furans (PXDD/Fs)

**Incineration and landfilling**

Emission of metal fumes, PXDD/Fs  
Leaching of heavy metals and BFRs

**Risks in the recycling and waste treatment process**

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

# Sources of problems



# Global movement of e-waste

(PCB wastes  $\neq$  e-waste)

## Major Exporters

(high labour costs, stringent regulations)

North America

(USA: 50-80% for export)

Europe

Australasia

## Importers

China (70%)

India

Pakistan

Vietnam

The Philippines

Malaysia

Nigeria

Ghana

Export of e-waste



Source: Greenpeace, Basel Action Network

Who gets the trash?





# Major emissions of PCBs and BFRs associated with wastes

Procedures used in the recycling of e-waste/other wastes are considered primitive without adequate measures of protecting environmental and human health.

Techniques involve melting and open burning of the e-waste to recover precious metals, but inevitably also make PCBs and other semi-volatile organic substances prone to volatilization.



Emission factors associated with open burning of PCBs could be on the order of 10-20% in terms of masses lost into the atmosphere.

# PBDEs/BFRs contamination of recycled plastics

What is the flow of PBDE/BFR in recycled materials? What articles are contaminated? What are risks to human and the environment?



PBDE/BFRs in video tapes (5/5)  
(Hirai et al, BFR 2007.)



PBDE in children toys South China  
(Chen et al, ES&T 43, 4200, 2009)



The recycling flow of PBDE/BFR containing plastic seems largely uncontrolled. Hence further allowance of recycling of PBDE containing articles (currently) increases the environmental and health risks in an uncontrolled manner!

Roland Weber

# Where does e-waste and waste plastic end up ???



UNEP Newsletter 2006 (BAN investigation 2004)

Roland Weber

- ↪ China received 50-80% of all E-waste exports (2006 legisl)
- ↪ Other importers: India, Pakistan, Vietnam, Philippines, Ghana, Nigeria etc.
- ↪ Large share waste plastic EU (others?) is exported to China
- ↪ Recycling & end of life treatments here?

# Risk assessment end of life treatment

E-waste is one major PBDE/BFR containing waste stream often processed with primitive technologies with high exposure and huge environmental contamination.



Open burning of e-waste, Accra, Ghana  
(Photo: Kate Davison, Greenpeace)



Ashes from e-waste burning covered with sand and dumped at Langjiang river Guiyu, China  
(Photo: Basel Action Network)

# Total toxicity of contaminant mixtures at e-waste treatment sites ???



PBDEs + 75 other BFRs on market,  
PhosphorFR, Phthalates, PCBs etc.  
PCDD/Fs; PBDD/Fs, PXDD/Fs,  
OHPBDE, PAHs; X-PAHs, Heavy  
Metals

**Total TOXICITY?**  
**Associated Risks?**

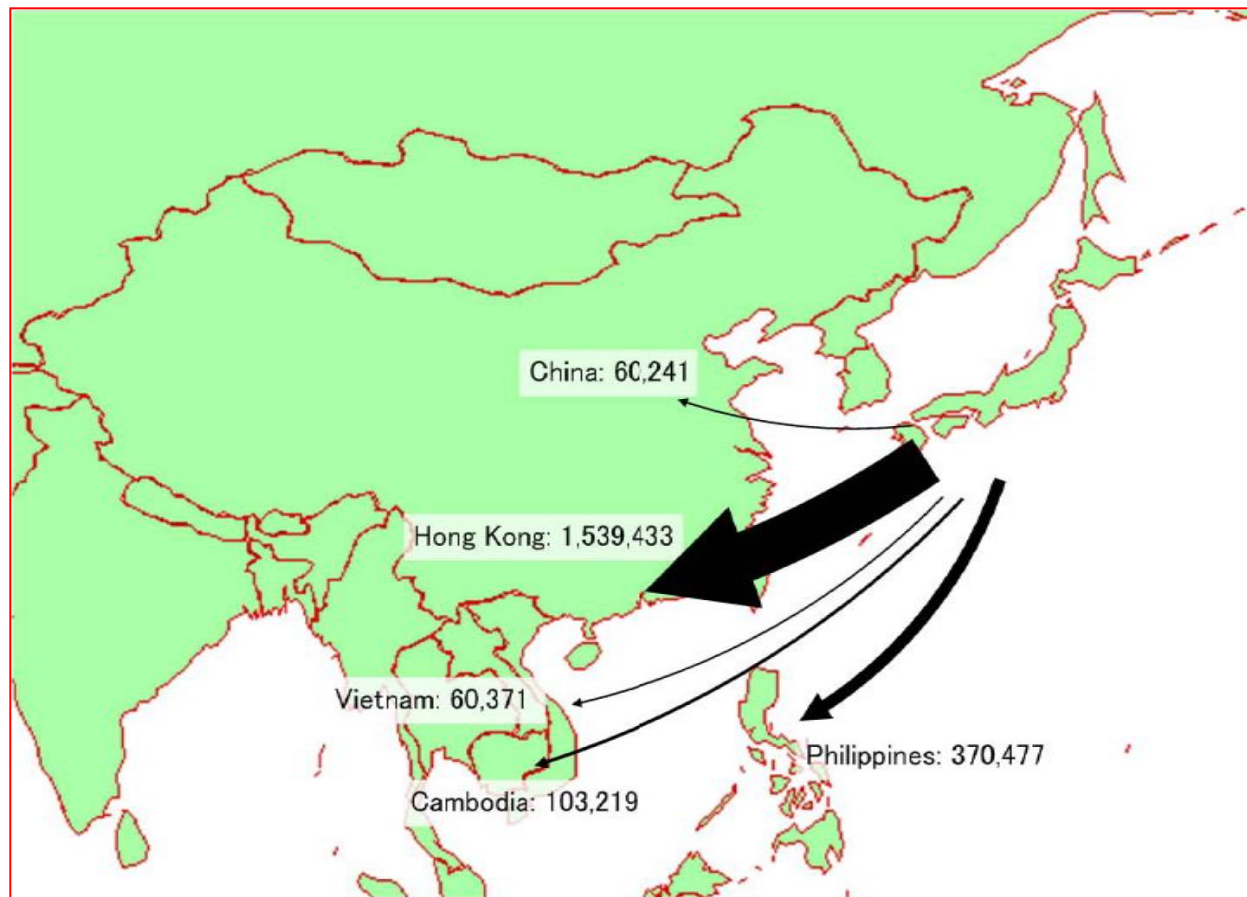


A range of POPs, uPOPs, heavy metals and other toxic contaminants make these areas complex polluted site.



# E-waste material flow changes: second TV from Japan (2006)

E-waste flow and recycling to Mainland China (HK & other) and other SE Asia

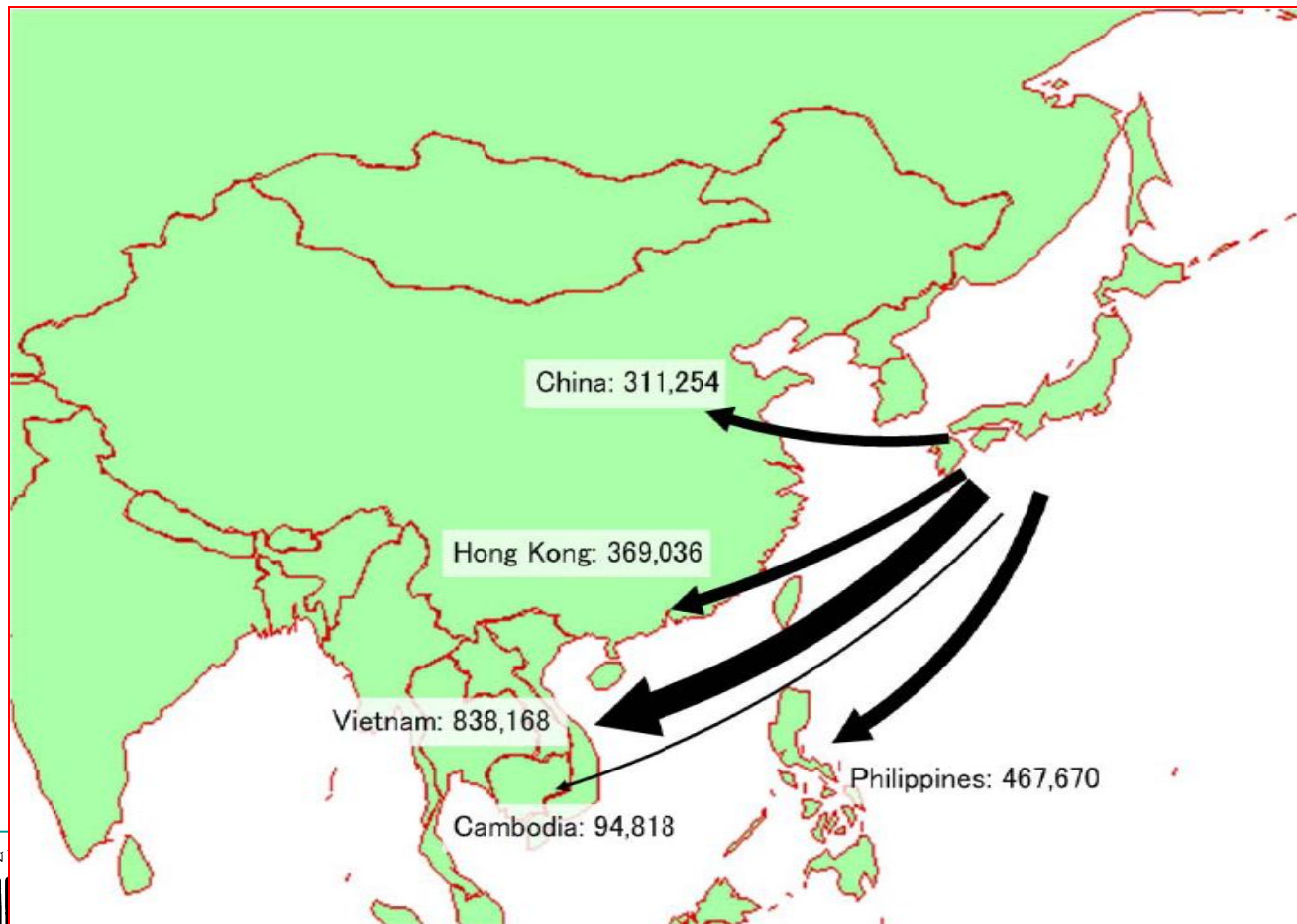


Source: A. Terazono, NIES  
Workshop Kyoto 2008

Roland Weber

# E-waste material flow changes: second TV from Japan (2007)

- ↪ Shift of flow to other SE Asian countries
- ↪ E-waste flow and recycling in other (Asian) countries need to be controlled



Source: A. Terazono, NIES  
Workshop Kyoto 2008

Roland Weber

# Chemicals in products/articles

## Analysis of chemicals in new products/articles

### Samples:

- Liquid crystal display (LCD) TV, Laptop PC, Power supply unit
- Wallpaper, Curtain, Heat insulation material

### Target compounds:

- Organobromine compounds (PBPhs, TBBPA, HBCDs, PBDEs)
- Phosphoester plasticizers and flame retardants (TMP, TEP, TPrP, TBP, TCIPP, TCEP, TBEP, TDCPP, TOP, TPhP, TCP)

### Analytical method:

- Samples were pulverized by frost shattering using liquid N<sub>2</sub>.
- HRGC/HRMS and LC/MS methods.



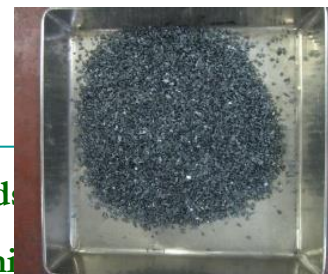
Rear cover



Pulverized samples



Front cover



Toxic Compound

//recetox.muni



# Chemicals in products/articles

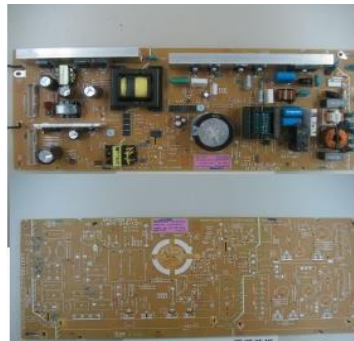
LCD panel



Printed circuit board



Printed circuit board  
(power supply unit)



Printed circuit  
board (LCD panel)



Ends in the E  
uni.cz