



VĚDECKÝ VÝBOR FYTOSANITÁRNÍ A ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

Klasifikace: Draft	<input type="checkbox"/> <i>Pro vnitřní potřebu VVF</i>
Oponovaný draft	<input type="checkbox"/> <i>Pro vnitřní potřebu VVF</i>
Finální dokument	<input type="checkbox"/> <i>Pro oficiální použití</i>
Deklasifikovaný dokument	<input checked="" type="checkbox"/> <i>Pro veřejné použití</i>

Název dokumentu:

Bromované retardátory hoření: environmentální xenoestrogeny

Poznámka:

VVF-03-04

Zpracovatel: Dr. Ing. Jan Poustka ve spolupráci s Prof. Ing. Janou Hajšlovou, CSc.
a Ing. Radkem Kazdou (VŠCHT)

Výzkumný ústav rostlinné výroby, Drnovská 507, 161 06 PRAHA 6 - Ruzyně

Tel.: +420 233 022 324 , fax.: +420 233 311 591, URL: <http://www.phytosanitary.org>

OBSAH:

ÚVOD	2
1. POLYBROMOVANÉ DIFENYL ETHERY (PBDE)	5
1.1. ÚVOD.....	5
1.2. FYZIKÁLNĚ – CHEMICKÉ VLASTNOSTI PBDE.....	8
1.3. TOXICITA A ZDRAVOTNÍ RIZIKA SPOJENÁ S PBDE.....	12
1.3.1. <i>Adsorpce, metabolismus a exkrece PBDE</i>	12
1.3.2. <i>Akutní a chronická toxicita PBDE</i>	12
1.4. PRŮMYSLOVÉ POUŽITÍ PBDE.....	16
1.5. VÝSKYT PBDE V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ.....	18
1.5.1. <i>Abiotické matrice</i>	19
1.5.1.1. PBDE ve vzduchu.....	19
1.5.1.2. PBDE v odpadních kalech.....	20
1.5.1.3. PBDE v sedimentech.....	20
1.5.2. <i>Biologické a lidské vzorky</i>	21
1.5.2.1. Terestrický ekosystém.....	21
1.5.2.1.1. Ptáci.....	21
1.5.2.1.2. Savci.....	21
1.5.2.2. PBDE v lidských vzorcích.....	21
1.5.2.2.1. Vzorky tkání.....	21
1.5.2.2.2. Lidská krev.....	22
1.5.2.2.3. Mateřské mléko.....	22
1.5.2.3. Sladkovodní ekosystém.....	23
1.5.2.3.1. Ryby.....	23
1.5.2.3.2. Ptáci.....	24
1.5.2.4. Mořský ekosystém.....	24
1.5.2.4.1. Ryby a jiné vodní organismy.....	24
1.5.2.4.2. Ptáci.....	24
1.5.2.4.3. Mořští savci.....	24
2. HEXABROMOCYKLODODEKAN (HBCD)	26
2.1. VÝSKYT A POUŽITÍ HBCD.....	26
2.2. FYZIKÁLNĚ – CHEMICKÉ VLASTNOSTI HBCD.....	26
2.3. VÝROBA HBCD.....	26
2.4. KONTAMINACE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ.....	28
2.5. TOXICITA A ZDRAVOTNÍ RIZIKA SPOJENÁ S HBCD.....	29
3. TETRABROMBISFENOL A (TBBPA)	30
3.1. VÝSKYT A POUŽITÍ TBBPA.....	30
3.2. FYZIKÁLNĚ – CHEMICKÉ VLASTNOSTI TBBPA.....	31
3.3. VÝROBA TBBPA.....	32
3.4. KONTAMINACE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ.....	33
3.5. TOXICITA A ZDRAVOTNÍ RIZIKA SPOJENÁ S TBBPA.....	33
3.7. DERIVÁTY TBBPA.....	34
3.7.1. <i>Tetrabrombisfenol A dimethyl ether (Me₂TBBPA)</i>	34
3.7.2. <i>Tetrabrombisfenol A dibrompropyl ether</i>	35
3.7.3. <i>Tetrabrombisfenol A bis (allyl ether)</i>	35
3.7.4. <i>Tetrabrombisfenol A bis (2-hydroxyethyl ether)</i>	36
3.7.5. <i>Tetrabrombisfenol A – bromovaný epoxy oligomer</i>	36
3.7.6. <i>Tetrabrombisfenol A – karbonát oligomer</i>	37
4. ANALÝZA BROMOVANÝCH RETARDÁTORŮ HOŘENÍ V REÁLNÝCH VZORCÍCH	38
4.1. VÝSLEDKY STANOVENÍ PBDE A HBCD VE VZORCÍCH MATEŘSKÉHO MLÉKA.....	38
4.1.1. <i>Původ vzorků a metoda stanovení</i>	38
4.1.2. <i>Porovnání nálezů v mateřském mléce</i>	39
4.1.3. <i>Statistické zhodnocení výsledků získaných analýzou a dat z dotazníků</i>	43
4.2. VÝSLEDKY STANOVENÍ PBDE A HBCD VE VZORCÍCH RYB.....	50
4.2.1. <i>Původ vzorků a metoda stanovení</i>	50
4.2.2. <i>Porovnání nálezů PBDE a HBCD ve vzorcích ryb</i>	50
5. ZÁVĚRY	57
LITERATURA	58
PŘÍLOHA	63

ÚVOD

(Brominated Flame Retardants – BFR)

V současné době, kdy lidská společnost dosahuje vysokého stupně technické vyspělosti, dochází zároveň k nárůstu mnoha rizik, které s dynamickým rozvojem průmyslu úzce souvisí. Nové technologické procesy a zařízení zvyšují významnou měrou rovněž riziko hoření a vznik požárů. Jen ze Spojených států amerických je každoročně hlášeno téměř 3 milionů požárů při kterých dochází k 30 000 zraněním a několika tisícům úmrtí. Stále ve větší míře dochází také ke vzniku hoření v řadě dopravních prostředcích, ať už v letadlech či automobilech [1]. Proto se lidská společnost snaží nejrůznějšími prostředky zajistit dostatečnou ochranu před vznikem hoření nebo alespoň toto riziko co nejvíce snížit. Právě retardátory hoření přidávané do polymerních matric (přírodního či syntetického původu) jsou jednou z možností této ochrany.

Již v dávné minulosti však existovala řada způsobů prevence vzniku hoření. Z těch nejzajímavějších stojí za zmínku například kamenec ve starodávném Egyptě používaný ke snížení hořlavosti dřeva či jeho směs s octem ve starém Římě používaná také k ochraně dřevěných výrobků. V roce 1638 se začala používat směs jílu a sádry jako ochrana proti vznícení divadelních opon a od roku 1735 se v Británii rozšířila k prevenci vznícení dřeva a textilu směs kamence, sulfátu železa a boraxu. V 19. století pak začíná nacházet široké použití fosforečnan amonný a chlorid amonný jako ochrana lněného a konopného textilu [1]. V současné době se jako retardátorů hoření používá celá řada nejrůznějších anorganických a organických látek, které jsou přidávány k polymerní matici daného materiálu s cílem chránit jej proti vzniku hoření.

Základním principem mechanismu účinku retardátorů (zpomalovačů) hoření (*Flame Retardants – dále jako FR*) je skutečnost, že při nadměrném zahřátí dochází k jejich rozkladu dříve než u vlastní polymerní matrice, do které jsou inkorporovány, přičemž vznikající produkty zabraňují různými způsoby vzniku hoření. Například hydroxidy a soli kovů používané jako FR se rozkládají za vzniku velkého množství nehořlavých plynů, které pak „zředí“ kyslík, jenž je hlavním podporovatelem hoření. Halogenové a některé fosfor obsahující retardátory hoření disociují na specifické radikály, které nejrůznějšími mechanismy zabraňují v procesu hoření. FR, které obsahují dusík, vytvářejí ochranou „kapalnou“ vrstvu, která zabraňuje přístupu tepla z plamene k polymeru [1,2].

Kritickým faktorem při výběru vhodného retardantu je tedy především jeho tepelná stabilita s ohledem na vlastnosti nosné matrice. Ideální je situace, kdy se retardant rozkládá při teplotě zhruba o 50 °C nižší než je teplota vznícení daného polymeru. Tento požadavek právě bromované retardátory hoření (BFR) ve spojení s celou řadou polymerů splňují [1,3].

Existují dva základní typy retardátorů hoření. Prvním jsou reaktivní, jenž jsou chemicky vázány na vlastní polymerní matici. Druhou skupinu tvoří takzvané aditivní FR, které jsou začleněny do polymeru před, během nebo nejčastěji po polymerizaci [1,2].

Existuje i jiné členění FR - do tří skupin podle chemického původu [1]:

1. Anorganické sloučeniny: mezi nejdůležitější patří hydrid hlinitý, hydroxid hořečnatý, polyfosfát amonný a červený fosfor. Tato skupina představuje zhruba 50 % celkové světové produkce retardátorů hoření. Některé tyto látky mohou být použity i jako synergisty jiných FR, jako je tomu například v případě oxid antimonitý.

2. Organohalogenové sloučeniny: sem patří především látky obsahující v molekulu chlor či brom. Tato skupina přispívá zhruba 25 % k celkové produkci retardátorů hoření.

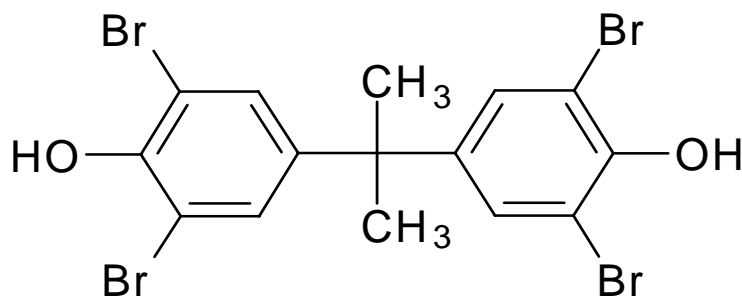
3. Organofosforové sloučeniny: do této skupiny patří především estery fosfátů, které tvoří cca 20 % světové spotřeby FR.

K nejsledovanějším FR patří v posledních letech zástupci druhé skupiny, tedy bromované FR, které obsahují obvykle 50 až 80 % (w) bromu. V současné době existuje zhruba 70 různých druhů BFR [1]. K nejdůležitějším patří především tetrabrombisfenol A (TBBPA), jenž tvoří 50 % celosvětové spotřeby BFR, tato v roce 2000 činila už 300 000 tun [2], což odpovídalo celkové spotřebě všech retardátorů hoření v roce 1991 (viz Tabulka 1). Dalšími významnými BFR jsou pak hexabromcyklododekan (HBCD, obr.1b) a polybromované difenylethery (PBDE, obr.1c).

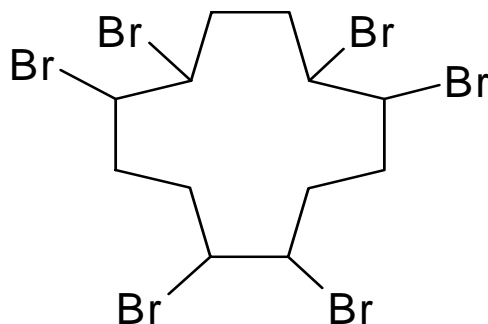
Jak TBBPA, tak PBDE jsou aromatické látky. Primární použití TBBPA je v epoxy-pryskyřicích používaných při výrobě desek s plošnými spoji. Lze jej ovšem použít i jako aditivní FR v ABS systémech. DekabDE je nejrozšířenější zástupce PBDE a je používán výhradně jako aditivum. Nejširší použití našel ve vysoce odolných polystyrenech používaných zejména při výrobě televizních skříní. Dále se používá pro ABS systémy, termoplasty, polyolefiny, PVC a elastomery. Také je široce používán v textilním průmyslu. HBCD je alicyklická sloučenina primárně používaná v polystyrénových pěnách. Také je využíván při ochraně textilních výrobků [1-4]. V následujícím textu je jednotlivým druhům BFR věnována detailnější pozornost.

Obrázek 1:

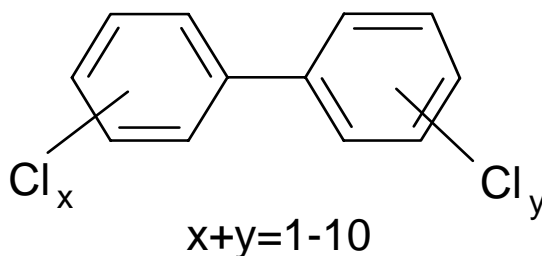
a) Tetrabrombisfenol A



b) Hexabromcyklododekan



c) Polybromované difenyletery



Tabulka I: Produkce nejvýznamnějších retardátorů hoření – 1986, 1991 [1]*

<i>Retardátor hoření</i>	1986 (Tuny)	1991 (Tuny)
<i>Fosfátové estery</i>	20 000	18 000
<i>Halogenové fosfáty</i>	13 000	16 000
<i>Chlorované uhlovodíky</i>	15 000	15 000
<i>Bromované uhlovodíky</i>	28 000	36 000
<i>Tetrabrombisfenol A</i>	16 000	18 000
<i>Sb₂O₃</i>	22 000	25 000
<i>Boráty</i>	8 000	8 000
<i>AlH₃</i>	140 000	170 000
<i>Mg(OH)₂</i>	2 000	3 000
Suma	264 000	301 000

* Novější, takto strukturovaná data, nejsou k dispozici.

Tabulka II: Produkce BFR v roce 1999 podle kontinentů v tunách [2]

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
Celkem	8 500	3 825	54 800	121 300	15 900

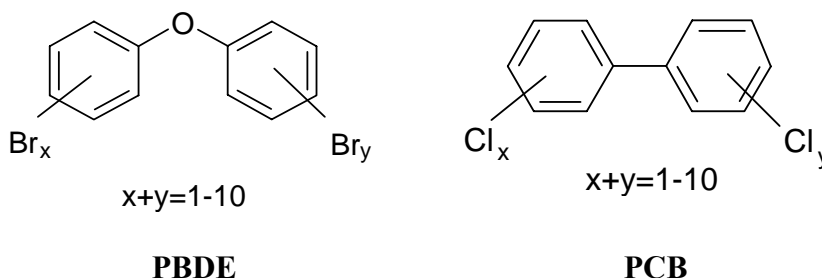
1. Polybromované difenyl ethery (PBDE)

1.1. Úvod

PBDE jsou chemické látky aromatického charakteru strukturně podobné polychlorovaným bifenylym (PCB) (viz Obr. 2). Číslování jednotlivých kongenerů PBDE, jejichž celkový počet činní 209 je tudíž analogické IUPAC nomenklatuře používané pro číslování PCB.

Ne všechny kongenery jsou komerčně používány. V průmyslové výrobě jsou uplatňovány čtyři komerční směsi PBDE: DekabDE, OktaBDE, PentaBDE a TetraBDE [1,5]. DecaBDE je tvořen cca 97 % BDE 209 a 3 % nonaBDE. OktaBDE obsahuje hlavně hepta a okta kongenery, ale v menší míře též hexa, nona a dekaBDE. PentaBDE je směsí převážně penta a tetra kongenerů. TetraBDE, jenž není používán příliš dlouho obsahuje tetra, penta, hexa a část neidentifikovaných PBDE a je znám hlavně pod komerční zkratkou Bromkal 70-5 DE [6].

Obrázek 2:



Tabulka III: Složení komerčně používaných směsí PBDE [5,6]

Komerční směs	TriBDE (% hm.)	TetraBDE (% hm.)	PentaBDE (% hm.)	HexaBDE (% hm.)	HeptaBDE (% hm.)	OktaBDE (% hm.)	NonaBDE (% hm.)	DekaBDE (% hm.)
TetraBDE								
PentaBDE	0 – 1	24 – 38	50 – 62	4 – 8	–	–	–	–
OktaBDE	–	–	11	–	44	31 – 35	10	0,5
DekaBDE	–	–	–	–	–	–	0,3 – 3	97 – 98

Rozvoj v produkci PBDE nastal v 70. letech minulého století. Běžně se začaly používat a dodnes používají v řadě produktů elektronického průmyslu (televizory, počítače), v dopravních prostředcích (sedadla, bezpečnostní pásy u aut či letadel) a taktéž v řadě textilních výrobků. PentaBDE našly široké uplatnění v textilním průmyslu a polyuretanových pěnách, zatímco například DekabDE je často součástí syntetických plastů jako je například polyester používaný pro desky s plošnými spoji [1,2,5].

Stejně jako ostatní organohalogenové aromatické sloučeniny (PCB, DDT aj.) i polybromované difenyl ethery jsou značně lipofilní, perzistentní látky. Jejich vysoká odolnost vůči kyselinám, zásadám, teple, světlu, redukčním i oxidačním reakcím představuje značné riziko pokud se tyto látky dostanou do životního prostředí, neboť zde mohou perzistovat velmi dlouhou dobu [2,7]. Navíc při nadměrném zahřívání a spalování PBDE mohou z těchto látek vznikat velmi toxické látky, jako jsou například polybromované dibenzofurany (PBDF) a polybromované dibenzodioxiny (PBDD). Množství vzniklých PBDF

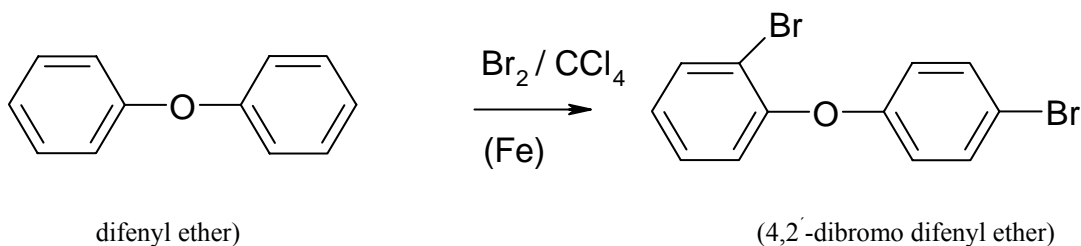
a PBDD závisí na typu PBDE, polymerní matrici, teplotě (nejvíce při 400 – 800°C), množství kyslíku, použitém zařízení a přítomnosti oxidů antimonu (Sb_2O_3 , Sb_2O_5) [2].

Zatímco používání řady chlorovaných sloučenin (PCB, DDT) bylo v mnoha zemích zakázáno či výrazně omezeno, což vedlo k výraznému poklesu obsahu těchto škodlivin v životním prostředí, obdobná opatření v případě PBDE byla zcela ignorována (kromě zákazu produkce HexaBDE v Evropě). Naopak produkce těchto látek se neustále zvyšuje, například produkce DekabDE činila v roce 2000 55 000 tun zatímco v roce 1991 činila spotřeba všech bromovaných retardátorů hoření pouze 36 000 tun [8].

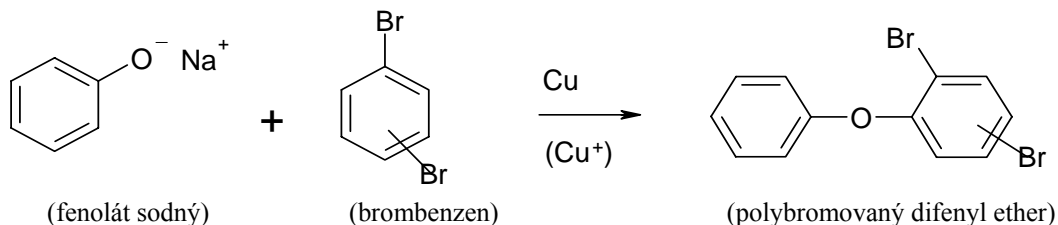
PBDE jsou průmyslově syntetizovány hlavně katalyticky z difenyletheru a bromu, přičemž vzniká směs různých izomerů. Z dalších možností syntézy PBDE stojí za zmínku i využití reakce fenolátu a brombenzenu, či reakce difenyljodoniové soli s bromfenolátem [9].

V poslední době byly vyvinuty nové syntetické postupy, přičemž mezi nejvýznamnější patří možnost výroby kongenerů 153 a 154 z prekursoru 2,5 dibromo-4-fluoronitrobenzenu či syntéza kongeneru 81 modifikovanou Sinakiho reakcí [10]. Příklady syntéz jsou uvedeny v následujícím přehledu [9,10].

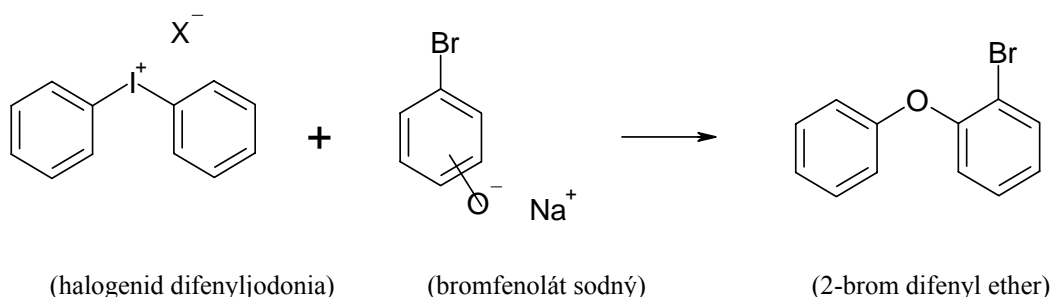
1. Bromace difenyletheru:



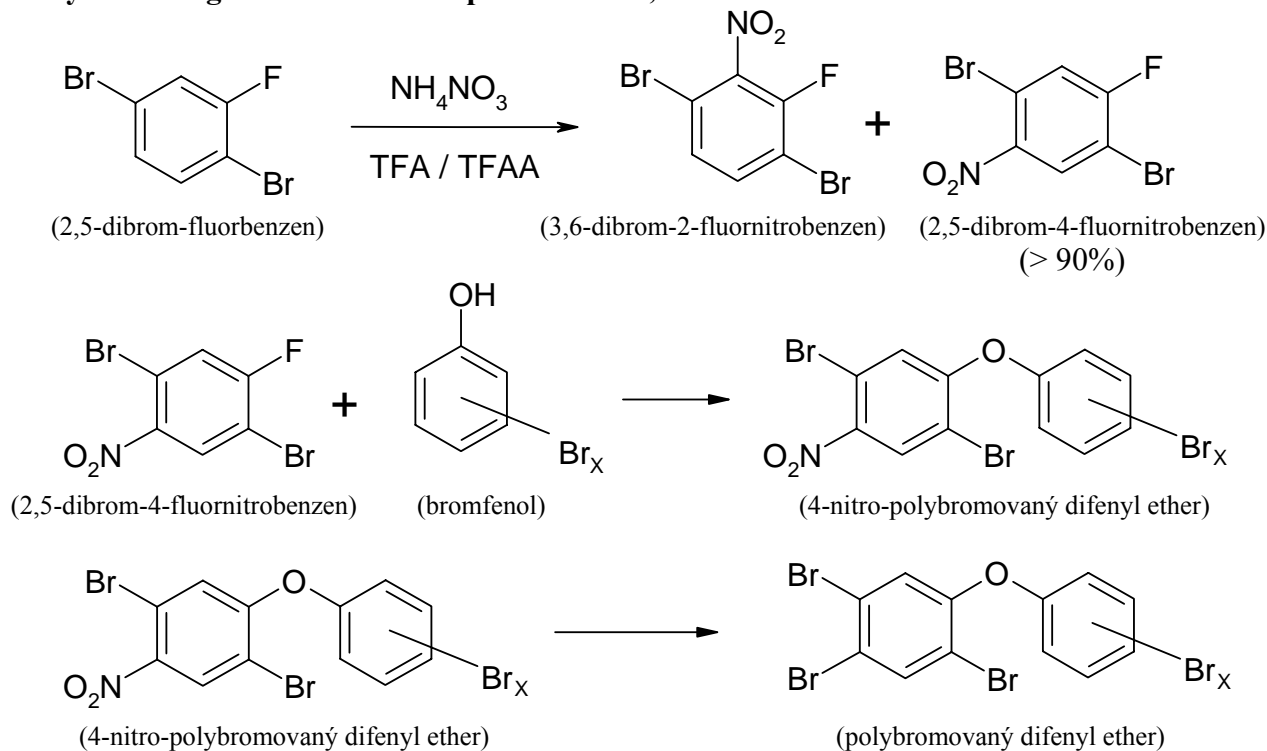
2. Reakce fenolátu sodného s brombenzenem (Ullmanova syntéza):



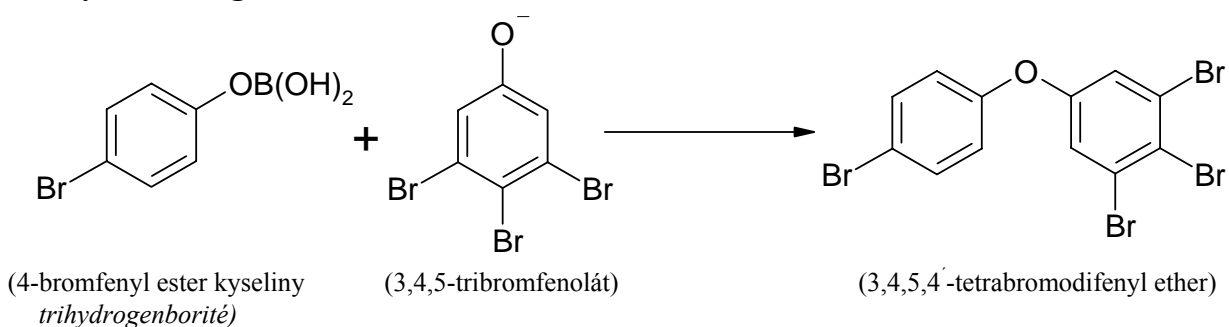
3. Reakce difenyljodoniové soli s bromfenolátem:



4. Výroba kongenerů 153 a 154 z prekursoru 2,5-dibrom-fluorbenzenu:



5. Syntéza kongeneru 81 modifikovanou Sinakiho reakcí:

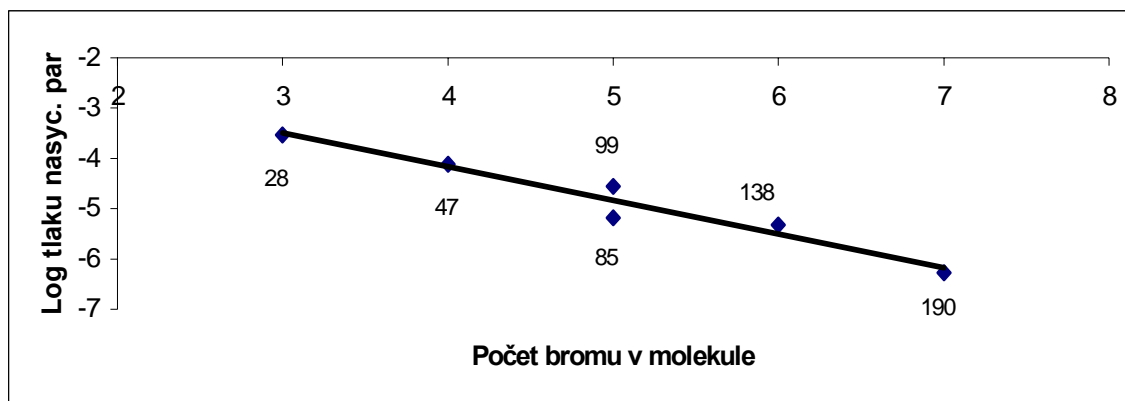


Pozn. : U všech výše uvedených syntéz je uveden pouze jeden z možných produktů; poloha a počet bromových substituentů závisí na řadě faktorů (teplota, stechiometrický poměr aj.)

1.2. Fyzikálně – chemické vlastnosti PBDE

Komerčně používané PBDE jsou poměrně stabilní sloučeniny s bodem varu mezi 310 – 425 °C. Tlak par PBDE významně závisí především na obsahu bromu, výšebromované kongenery mají nižší tlak par (viz Obr. 3).

Obr. 3: Závislost tlaku nasycených par PBDE na obsahu bromu [4].



PBDE, jež jsou složkami směsí používaných jako retardátory hoření, mají bod tání v rozsahu 80 °C (BDE 47) až 300 °C (BDE 209), přičemž řada kongenerů je za normálních podmínek v kapalném skupenství [4]. Důležitou vlastností perzistentních kontaminantů je rozdělovací koeficient oktanol/voda ($\log K_{ow}$). Čím vyšší je tato hodnota, tím více je sloučenina hydrofobní. Hodnoty $\log K_{ow}$ PBDE se pohybují v rozmezí 4 – 10 a jedná se tedy o látky vysoce hydrofobní [4].

Přehled nejvýznamnějších fyzikálně chemických vlastností je uveden v následující tabulce (IVa - IVb).

Tabulka IV(a-d): Vybrané fyzikálně – chemické vlastnosti PBDE [2,4-6,11]

a)

Skupina BDE	M_r (g/ mol)	Hlavní kongenery	Sumární vzorec	CAS
Mono BDE	249,11	–	$C_{12}H_9BrO$	101-55-3
Di BDE	328,02	–	$C_{12}H_8Br_2O$	2050-47-7
Tri BDE	406,9	28	$C_{12}H_7Br_3O$	49690-94-0
Tetra BDE	485,8	47, 49	$C_{12}H_6Br_4O$	40088-47-9
Penta BDE	564,69	66, 85, 99, 100	$C_{12}H_5Br_5O$	32534-81-9
Hexa BDE	643,59	153, 154	$C_{12}H_4Br_6O$	36483-60-0
Hepta BDE	722,48	183, 190	$C_{12}H_3Br_7O$	62928-80-3
Okta BDE	801,38	–	$C_{12}H_2Br_8O$	32536-52-0
Nona BDE	880,28	–	$C_{12}HBr_9O$	63936-56-1
Deka BDE	959,22	209	$C_{12}Br_{10}O$	1163-19-5

b)

Skupina BDE	Rozkladné produkty	Tlak nasyc. par	Rozpustnosť ve vodě	Rozpustnosť
Mono BDE	Halogenidy Oxidy uhlíku	0,0015 mm Hg (20 °C)	4,8 mg/l	ethylether
Di BDE	-	3,85 – 4,02 Pa (25 °C)	–	Benzen, ethylether
Tri BDE	Halogenidy Oxidy uhlíku	4,7 – 4,95 Pa (25 °C)	–	Isooktan, toluen
Tetra BDE	Halogenidy Oxidy uhlíku	–	–	Isooktan, toluen
Penta BDE	Halogenidy Oxidy uhlíku	9,3 mm Hg (22 °C)	9.10 ⁻⁷ mg/l (20 °C)	Methanol, aceton, benzen
Hexa BDE	Halogenové sloučeniny Oxidy uhlíku	0,95 – 0,98 kPa (25 °C)	–	Isooktan, aceton
Hepta BDE	Halogenové sloučeniny Oxidy uhlíku	< 13,3 Pa (20 °C)	–	Methanol, toluen
Okta BDE	Halogenidy Oxidy uhlíku	< 10 ⁻⁷ mm Hg (25 °C)	< 1 g/l (25 °C)	Methanol, styren, benzen, aceton
Nona BDE	Halogenidy Oxidy uhlíku	–	–	Methanol, toluen
Deka BDE	Halogenidy	5 mm Hg (306 °C)	0,02 - 0,03 mg/l	o-xylen, toluen

c)

Skupina BDE	Bod tání (°C)	Bod rozkladu (°C)	Bod varu (°C)	Log K _{ow}
MonoBDE	18,72	–	310	4,28
DiBDE	60,5	–	338 – 340	5,03
TriBDE	–	–	–	5,17 – 5,58
TetraBDE	80 – 200	–	–	5,87 – 6,16
PentaBDE	(-7) – (-3)	> 200	> 300	6,64 – 6,97
HexaBDE	–	–	–	6,86 – 7,92
HeptaBDE	70 – 150	> 232	–	≈ 8
OktaBDE	70 – 150	–	–	8,35 – 8,9
NonaBDE	–	–	–	≈ 9
DekaBDE	290 – 306	425	–	9,97

d)

Skupina BDE	Skupenství (25 °C)	Barva
MonoBDE	Kapalné	–
DiBDE	Pevné (krystalické)	–
TriBDE	Pevné	–
TetraBDE	Kapalné	–
PentaBDE	Kapalné	Jantarová
HexaBDE	Kapalné	–
HeptaBDE	Kapalné	–
OktaBDE	Pevné	Šedobílá
NonaBDE	Kapalné	–
DekaBDE	Pevné (prášek)	Bílá

Tabulka V: Nejvýznamnější kongenery PBDE

Kongener	Chemický název	Struktura
28	2,4,4' – tribrom difenyl ether	
47	2,2',4,4' – tetrabrom difenyl ether	
99	2,2',4,4',5 – pentabrom difenyl ether	
100	2,2',4,4',5 – pentabrom difenyl ether	
153	2,2',3,4,4',5' – hexabrom difenyl ether	
154	2,2',4,4',5,6' – hexabrom difenyl ether	
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' – dekabrom difenyl ether	

1.3. Toxicita a zdravotní rizika spojená s PBDE

Toxické vlastnosti jednotlivých PBDE jsou samozřejmě významným aspektem, který je předmětem vědeckého výzkumu, neboť se jedná o látky, které patří mezi významné environmentální kontaminanty. V současné době zatím bohužel stále není dostupné komplexní toxikologické hodnocení polybromovaných difenyl etherů. Třebaže již byla provedena řada toxikologických studií s komerčními směsmi PBDE, tak stále jsou pouze omezená data pokud jde o kongener-specifickou toxicitu. Dá s ovšem předpokládat, že vzhledem ke strukturní podobnosti PBDE vůči PCB a chlorovaným dioxinům či furanům mohou tyto látky působit stejnými mechanismy jako uvedené chlorované xenobiotika.

1.3.1. Adsorpce, metabolismus a exkrece PBDE

Několik studií provedených s kongenerem 209 na laboratorních myších prokázalo, že tato látka je poměrně rychle vylučována z organismu, a to výkaly (cca 99 %). Pouze 1 % bylo vyloučeno kůží či močí. Tato skutečnost naznačuje prakticky nulovou absorpci BDE 209 v trávicím traktu [12]. U níže bromovaných kongenerů je skutečnost poněkud odlišná, např. pro některé testované tetraBDE či pentaBDE byly zjištěny vyšší koncentrace v játrech a ledvinách, což indikuje pravděpodobnou bioakumulaci těchto kongenerů v tělesných orgánech [13].

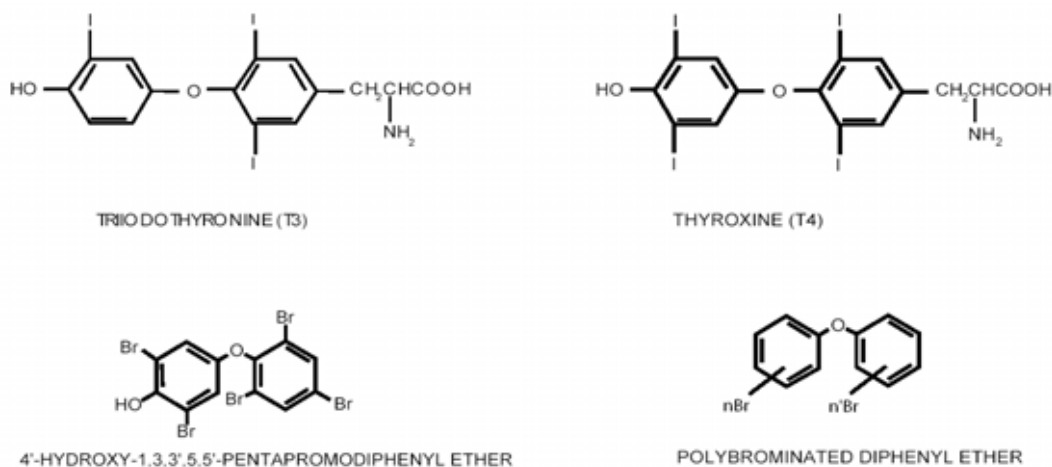
1.3.2. Akutní a chronická toxicita PBDE

Toxicita PBDE kongenerů závisí zejména na jejich molekulové struktuře. Akutní toxicita komerčně používaných směsí testovaná na laboratorních krysách se ukázala jako poměrně nízká ($LD_{50} > 1 \text{ g/ kg živé váhy}$). Nicméně u krys, kterým byla podávána směs octaBDE byly pozorovány určité změny, jako je například zvýšená hmotnost jater a mikroskopické změny v jaterní tkáni apod. [13]. Jiná studie [4] prokázala, že u exponovaných myší dochází k indukci jaterních enzymů, zejména v případě nížebromovaných směsí.

PBDE významně indukují EROD aktivitu, a to zejména kongenery BDE 47 a BDE 99. Tak například na základě experimentů s kuřaty pro BDE 99 byl faktor ekvivalentní toxicity (TEF) $4 \cdot 10^{-6}$, což je hodnota blízká například benzo(k)-fluoroanthrenu, jenž patří k nejsilnějším enzymovým induktorům z řad polyaromatických uhlovodíků [4].

Z dalších prokázaných efektů PBDE lze uvést zvýšení hodnot tyroxinu v krevní plazmě myší, předpokládá se, že přispívají též ke vzniku jaterních nádorů. Právě potenciální thyreo toxicita PBDE je dalším významným aspektem, jenž je nutné při toxickém hodnocení PBDE brát v úvahu. Některé PBDE mají totiž strukturu podobnou thyroidním hormonům (zejména jejich hydroxymetabolity) a mohou tedy přispívat ke změnám hladin thyroxinu v krvi a k thyroidní hyperplasii, která byla pozorována například u některých laboratorních zvířat [4]. V rámci několika studií byla též testována možná inhibice vazby thyroxinu na transthyretin (TTR) ze strany PBDE a bylo prokázáno, že především hydroxymetabolity vykazují silnou afinitu k vazbě na TTR a mohou tedy zaujmout vazebnou pozici přirozeného hormonu.

Obrázek 4: Chemická struktura PBDE, HO-PBDE a thyroidních hormonů [4] – ilustrace strukturní podobnosti



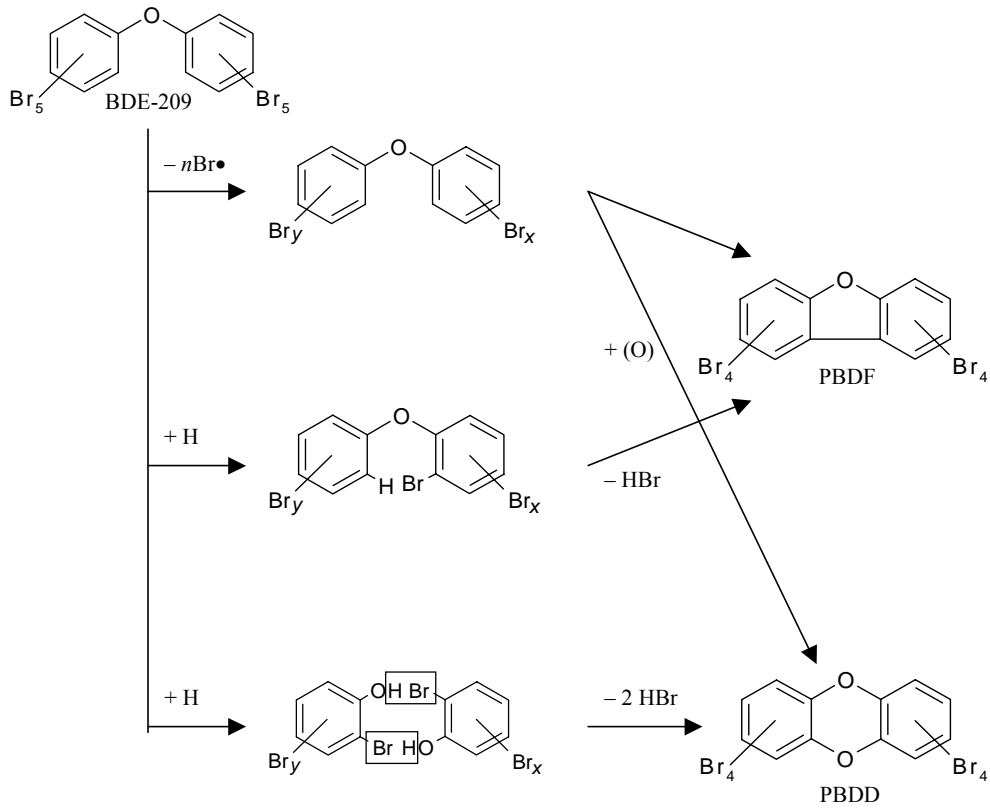
Tyto skutečnosti naznačují, že PBDE (respektive jejich metabolity) mohou působit jako tzv. „endocrine disruptors“ neboli látky s endokrinním účinkem, které interferují s hormonálními pochody [4, 14, 15].

K dalším možným nežádoucím biologickým efektům PBDE patří neurotoxicita. PBDE jsou totiž strukturně velmi podobné další skupině významných organických kontaminantů, a to PCB, u nichž již byla v minulosti prokázána například indukce vedoucí ke změnám v chování myší. Tak např. při podávání kongenerů BDE 47 či 99 myším byly pozorovány změny v motorickém chování těchto experimentálních zvířat.

Zatím nebyl prokázán významnější vliv PBDE na reprodukci myší a rovněž nebyla doposud prokázána teratogenita těchto látek. Ovšem při podávání komerční směsi OctaBDE myším dochází například ke zvýšení hladin cholesterolu a také k významnému snížení průměrné váhy novorozenat [4].

Vedle nežádoucích biologických efektů vyvolaných samotnými PBDE je nutné zohlednit i riziko vzniku toxických látek při fotolýze či pyrolýze mateřských sloučenin. Mezi nejnebezpečnější patří bezesporu polybromované dibenzodioxiny (PBDD) a polybromované dibenzofurany (PBDF) [4]. Tyto velmi toxické látky jsou formovány intramolekulární cyklizační reakcí zahrnující atak O_2 na difenyl etherový systém. Možný mechanismus jejich vzniku znázorňuje obrázek 5.

Obrázek 5: Možný mechanismus vzniku PBDD a PBDF z decaBDE [4]



Tabulka VI: Přehled toxikologických efektů vyvolaných PBDE [11]

Skupina BDE	Akutní toxicita	Chronická toxicita
Tri BDE	nevolnost, zvracení, bolesti žaludku, paralýza až kóma	ekzém, bolesti hlavy, podráždění, třes, ztráta paměti, anorexie, halucinace, poruchy artikulace, otupělost
Tetra BDE	nevolnost, zvracení, paralýza až kóma LD ₅₀ > 5 g/ kg živé váhy (orální podávání u myši)	ekzém, bolesti hlavy, podráždění, třes, ztráta paměti, anorexie, poruchy artikulace, halucinace, kóma,
Penta BDE	podráždění sliznice, mírné podráždění při očním kontaktu LD ₅₀ : 6200 mg/kg živé váhy (orální podávání u myši)	poškození jater, možná reverzibilní thyrooidní hyperplasie
Hexa BDE	vysoké dávky způsobují nevolnost a zvracení, kóma či paralýzu LD ₅₀ > 500 mg/kg živé váhy (orální podávání u myši)	podráždění, třes, ztráta paměti, anorexie, bolest hlavy, otupělost
Hepta BDE	vysoké dávky způsobují nevolnost a zvracení, bolesti žaludku, kóma či paralýzu	ekzém, bolesti hlavy, podráždění, třes, ztráta paměti, anorexie, poruchy řeči, halucinace, otupělost
Okta BDE	jaterní změny	podráždění, třes, ztráta paměti, anorexie, bolest hlavy, poruchy řeči, halucinace, otupělost
Nona BDE	nevolnost, zvracení, bolesti žaludku, paralýza	podráždění, ekzém, třes, ztráta paměti, anorexie, bolest hlavy, poruchy řeči, halucinace, otupělost
Deka BDE	mírné podráždění při očním kontaktu LD ₅₀ > 1000 mg/ kg živé váhy (orální podávání u krys)	poškození ledvin a jater

1.4. Průmyslové použití PBDE

Dle dostupných pramenů v současné době patří mezi největší producenty technických směsí na bázi PBDE následující společnosti:

Dead Sea Bromines and Eurobrome, Nizozemí

Atochem, Francie

Great Lakes Chemical Ltd, Velká Británie

Great Lakes Chemical Corporation, USA

Albemarle, USA

Tosoh, Japonsko

Matsunaga, Japonsko

Nippo, Japonsko

V následujícím textu je stručně charakterizováno použití jednotlivých produktů.

DecaBDE

BDE 209 se začal komerčně používat od roku 1976 v USA. Celoroční produkce této látky je zhruba 55 000 tun (9 800 v Japonsku, 2000 v SRN či 1300 v Nizozemí) [6].

Hlavní použití této sloučeniny je v „high-impact“ polystyrenech, polyethylen ftalátech, termoplastických polyesterových pryskyřicích, akrylo-nitril-butadien-styrenových gumách (ABS), nylonu, epoxy pryskyřicích, PVC a elastomerech. Směs DecaBDE a Sb₂O₃ se používá k ochraně nylonu a polyester-bavlněných vláken, používaných například k výrobě stanů. BDE 209 našel též široké použití v izolačních materiálech pro elektrické kabely [6].

Existuje celá řada komerčních výrobků BDE 209, mezi nejhojněji používané patří například FR-300BA, Bromkal 81, DE 83, DP 10F, FR-1210, EB10FP, Chemflam 011, FlameCut BR 100, Tardex 100, NC-1085, HFO-102, Hexcel PF1, Phoscon BR-250 a mnoho dalších [6].

NonaBDE

Nonabromované difenyl ethery nejsou komerčně používány jako FR. Vyskytují se pouze jako příměs v komerční směsi OctaBDE v koncentraci asi 1 % hm. [6].

OktaBDE

Celková spotřeba těchto látek se pohybuje okolo 6 000 tun/ rok [6], přičemž například v Japonsku činí zhruba 1000 tun a v SRN a Nizozemí 800 tun.

Vysoký obsah bromu a široké rozpětí bodu tání činí oktaBDE vhodné pro použití v řadě termoplastů. Jejich aplikace je běžná například pro nylon, „high-impact“ polystyreny, „low-density“ polyethylen či polypropylenové kopolymery. Vhodné je též jejich použití v adhezivech a nátěrových hmotách [6].

Majoritní aplikací oktaBDE kongenerů je jejich využití v součástkách počítačů a dalších kancelářských přístrojích.

Komerční názvy běžně používaných směsí OktaBDE jsou např. Bromkal 79-8 DE, DE 79^(tm), FR 143, Tardex 80, FR 1208, Adine 404 či Saytex 111 [6]. Typické složení komerční směsi OktaBDE je uvedeno v Tabulce III.

HeptaBDE

Heptabrom difenyl ethery nejsou komerčně vyráběny ani používány, nicméně v průmyslu používané směsi OktaBDE obsahují až 44 % heptaBDE kongenerů [6].

HexaBDE

HexaBDE jsou používány v komerčních směsích (např. BR 33 A) spolu s pentaBDE kongenery (viz. Tabulka III).

PentaBDE

Současná celosvětová spotřeba PentaBDE směsí činí zhruba 8500 tun/rok [6]. Komerční směsi PentaBDE jsou používány jako aditiva v epoxy-pryskyřicích, fenolových pryskyřicích, nesaturovaných polyesterech, flexibilních polyuretanech a textiliích.

Komerčně používané jsou zejména směsi DE 71, FR 1205/ 1210, Bromkal 70, Bromkal 61, PentaBromProp, DE-60 F (směs 85 % pentaBDE a 15 % organických fosfátů). V minulosti byla hojně používaná směs Bromkal 70-5 DE (34 % tetraBDE, 60 % pentaBDE a 6 % hexaBDE), v současné době již není komerčně vyráběna, nicméně díky širokému použití v minulosti významně přispěla ke kontaminaci životního prostředí pentabromovanými difenyl ethery [6].

TetraBDE

Komerčně používaná směs obsahuje v průměru 41 % tetraBDE kongenerů, 45 % pentaBDE zástupců, 6 % hexaBDE kongenerů a cca 8 % PBDE o neznámé struktuře. Roční spotřeba se pohybuje řádově v tisíci tunách a nejširší použití je stejné jako v případě PentaBDE (tj. epoxy a fenolové pryskyřice, textilní výrobky) [6].

TriBDE

Nejsou komerčně vyráběny ani používány, v minoritním množství ($\approx 1\%$) se vyskytují jako příměs v PentaBDE komerčních směsích [6].

DiBDE

Nejsou komerčně vyráběny ani jinak používány.

MonoBDE

Dříve se vyrábělo několik komerčních směsí (HSDB 2747, NSC), ty však nenalezly žádné větší komerční použití [6].

Tabulka VII: Přehled některých aplikací PBDE používaných jako FR v polymerech [8]

TYP POLYMERU (PRYSKYŘICE) s přídavkem FR	OBLAST POUŽITÍ
Akrylonitril-butadien-styren	Televizory, počítače, vysoušeče vlasů
Epoxy pryskyřice	Elektronické součástky
Fenolové pryskyřice	Papírové lamináty
Polyakrylonitril	Světla, elektronika
Polyamid	Elektronické konektory, autodíly
Polystyren	Detektory kouře, kancelářské přístroje
PVC	Kabely
Polyuretan	Izolace, imitace dřeva
Textil	Koberce, stany
Polypropylen	Televizory, elektronika
Polybutylen tereftalát	Pojistky, vypínače

1.5. Výskyt PBDE v životním prostředí

Výsledkem masivního používání FR je jejich postupné uvolňování do životního prostředí a s tím související kontaminace prakticky všech jeho složek. Vzhledem k tomu, že zvláště výšebromované difenyl ethery jsou relativně málo chemicky reaktivní, vysoce hydrofobní a tím i velmi perzistentní, mají tendenci k bioakumulaci v tukových tkáních organismů, sedimentech, kalech odpadních vod aj. [2,4,5].

Poprvé byly PBDE identifikovány ve vodních sedimentech z oblasti Velkých jezer v USA (1979) a v rybách ve Švédsku (1981) [18]. Ve švédských laboratořích byly identifikovány například ve štice, úhoří či mořském pstruhovi [3]. Kromě ryb byly nalezeny i v tuleních tkáních či v tkáních různých druhů ptáků (a jejich vejcích) v koncentracích řádově ng/g tuku. Nejvyšší nálezy se vyskytly u ryb žijících v okolí průmyslových podniků, které se zabývají buď přímo výrobou PBDE, nebo jejich dalším zpracováním (například textilní podniky). Dalšími státy, kde byl postupně potvrzen výskyt PBDE v životním prostředí, jsou například Japonsko (nálezy v rybách, škeblích a sedimentech), Německo (ryby, mořští ptáci, mateřské mléko), Nizozemí (identifikovány v úhoří z některých řek a jezer, ale také v játrech tresky a sledě ze Severního moře) a mnoho dalších [2,4,5].

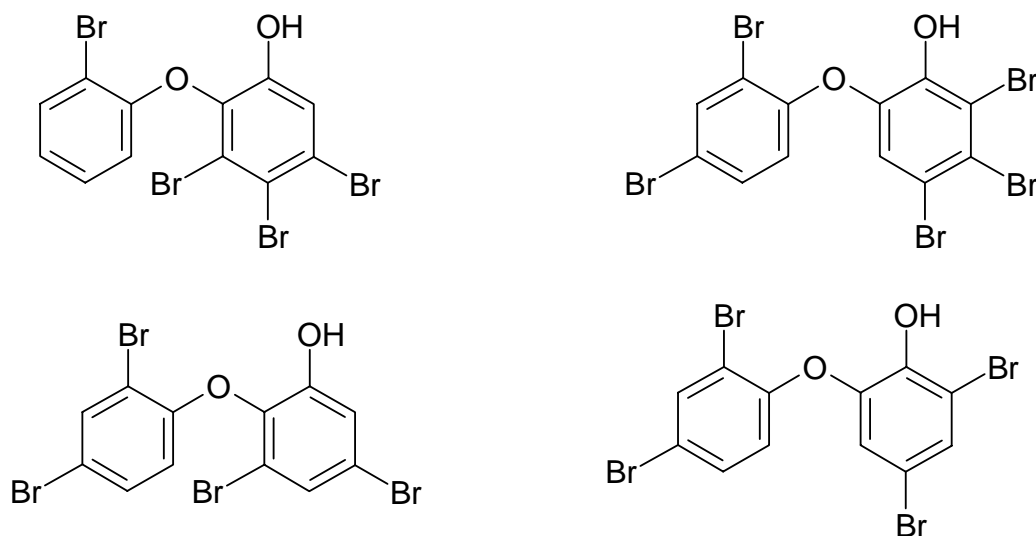
Z výsledků sledování výskytu polybromovaných difenyletherů v životním prostředí je patrné, že nejrozšířenějším kongenerem je BDE 47 (2,2',4,4'-tetraBDE), který je rovněž majoritním zástupcem v průmyslově dříve velmi často používané směsi BROMKAL 70-5DE [2,4-6]. Mezi další kongenery, které jsou velmi často nacházeny v různých matricích, patří dále BDE 99 (2,2',4,4'-penta BDE), BDE 100 (2,2',4,4',6-pentaBDE), BDE 153 (2,2',4,4',5,5'-hexaBDE) a BDE 154 (2,2',4,4',5,6'-hexaBDE) [2,4-6,8].

Hlavním důvodem všudypřítomného výskytu těchto látek v životním prostředí se zdá být právě jejich schopnost migrovat do vnějšího okolí buď již při jejich samotné výrobě či v průběhu dalšího využití.

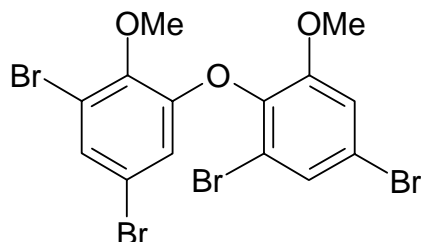
Velmi alarmující je také skutečnost, že navzdory stále relativně dosti nízkým hodnotám koncentrací nalézáných PBDE, ve srovnání s typickými hladinami například polychlorovaných bifenyliů (PCB), je patrný poměrně vysoký vzestup kumulace FR v životním prostředí [2].

Působení PBDE nejsou vystaveny pouze ryby a další zástupci živočišné říše, ale pravděpodobně i lidé, kteří se zabývají výrobou či zpracováním těchto sloučenin, protože tyto látky se mohou do lidského těla dostat i přes kůži nebo inhalací PBDE vázaných na částičky prachu ve vzduchu [19]. Samozřejmě, že významnou cestou expozice je i konzumace ryb z kontaminovaných vod a jejich možných predátorů (např. vodní ptáci). Nepřekvapuje proto, že v posledních letech byly PBDE identifikovány například i v lidské krevní plazmě, tukové tkáni, vlasech či mateřském mléce v hodnotách přibližně mezi 500 – 1000 pg/g tuku (respektive na g matrice u krevní plazmy) [15]. Obzvláště přítomnost PBDE v mateřském mléce je velmi varující, neboť jeho konzumací mohou být kontaminací ohroženi i kojenci. Podrobnější údaje jsou shrnuty v kapitole 1.5.2.

Kromě syntetických PBDE se v přírodě vyskytují bromované difenyl ethery též přirozeně. Například u hub *Dysidea herbecea*, *Dysidea chlorea* a *Phyllospongia falascens* z ostrova Palau v Mikronésii [16] či ze Západní Sumatry [4] byla zjištěna produkce některých hydroxy bromovaných difenyletherů (viz Obr. 6).

Obrázek 6: Příklady PBDE přirozeně produkovaných houbami *Dysidea*

Příčina tvorby těchto látek není zcela jasná, některé studie přikládají produkci těchto látek za následek symbiózy mezi houbou a bakteriemi a předpokládá, že sekrece těchto látek slouží k obraně houby proti jejím nepřítelům. Některé druhy jako například *Phyllospongia foliascens* vytváří též methoxy-PBDE [16].

Obrázek 7: Příklad methoxy PBDE produkovaného houbou *Phyllospongia foliascens*

1.5.1. Abiotické matrice

1.5.1.1. PBDE ve vzduchu

PBDE byly detekovány nejen v řadě biologických vzorků, ale také ve vzduchu, a to jak v uzavřených místnostech, tak i ve volném prostranství. Níže bromované PBDE se vyskytují ve vyšších koncentracích než výše bromované kongenery, pravděpodobně díky vyšší těkavosti [4].

Poprvé byly PBDE (kongener 209) detekovány v roce 1979 v blízkosti továren vyrábějících PBDE [2]. V dalších letech byly nejružnější kongenery (zejména 47, 99, 100, 153 a 154) detekovány v řadě dalších vzorcích vzduchu. Vysoké koncentrace PBDE byly zjištěny především ve vzduchu v místnostech s vyšším počtem počítačů, ovšem ve srovnání s nálezy z blízkosti průmyslových závodů jsou stále řádově nižší [20]. Zdaleka nejvyšší koncentrace byly zjištěny v blízkosti továren zabývajících se demontáží elektronických zařízení. Jedna studie uvádí koncentrace až 1230 pg/m³ (BDE 47), 2600 pg/m³ (BDE 99) a 36 500 pg/m³ (BDE 209) [20].

Tabulka VIII: Příklady některých nálezů PBDE ve vzduchu (pg/m³)

Oblast	Rok	Σ BDE	Reference
Taiwan	1992	23 – 53	21
Japonsko	1992	7,1 – 21	21
Švédsko	1991	1 – 8	2
Jižní Anglie	1997	7 – 69	22
Kanada	1994 – 95	7 – 8	23
USA (Chicago)	2000	6,9 – 77	19

1.5.1.2. PBDE v odpadních kalech

V roce 1988 byla provedena analýza několika vzorků odpadních kalů z různých oblastí Švédska, přičemž byly detekovány kongenery 47, 99 a 100 v koncentracích 20 – 30 ng/g sušiny [24]. Hodnoty těchto nálezů jsou srovnatelné s výsledky zjištěnými v SRN [25]. Informace o výskytu PBDE v odpadních kalech byly reportovány taktéž z Nizozemí [26], přičemž nejvyšší hladiny byly u kongeneru 209, a to až 350 ng/g sušiny.

1.5.1.3. PBDE v sedimentech

Sedimenty patří mezi nejvýznamnější matrice, které dosud byly vyšetřovány na obsah PBDE. Vůbec poprvé byly PBDE identifikovány právě ve vodních sedimentech odebraných v USA roku 1979. V následujících letech byla zjištěna přítomnost nejrozličnějších kongenerů PBDE v sedimentech v řadě dalších států.

V sedimentech jsou v nejvyšších koncentracích detekovány zejména kongenery 47, 99, 100, ale především BDE 209, jenž v mnoha případech tvoří až 99 % celkového obsahu PBDE.

Tabulka IX: Přehled některých nálezů PBDE v sedimentech (ng/g sušiny)

Oblast	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 209	Reference
Baltické moře	n.d. – 3,4	n.d. – 2,4	n.d. – 1,4	–	24
Řeka Viskan (SWE)	2 – 50	1 – 53	0,4 – 19	n.d. – 16 000	18
Velká Británie	0,3 – 368	0,6 – 898	–	0,6 – 3190	27
Nizozemí	0,3 – 7,1	0,2 – 9	–	4 – 510	26
Japonsko	← 21 – 59 →			25 – 11 600	21

1.5.2. Biologické a lidské vzorky

1.5.2.1. Terestrický ekosystém

1.5.2.1.1. Ptáci

PBDE byly detekovány v radě druhů ptactva - např. ve svalovině špačků [3]. Jejich přítomnost byla prokázána dokonce i ve vzorcích kuřat v Japonsku, přičemž majoritním kongener byl detekován BDE 99 [28].

1.5.2.1.2. Savci

Kontaminace polybromovanými difenylethery byla zjištěna například ve svalovině králíků (*Oryctolagus cuniculus*), sobů (*Alces alces*) a losů (*Rangifer tarandus*) ve vzorcích ze Švédska [3,29]. Zjištěné hodnoty PBDE (suma kongenerů 47, 99 a 100) se pohybovaly v rozmezí 0 – 1,7 ng/g lipidů a jsou o něco nižší než například koncentrace v kravském mléce ze SRN, které činily 2,5 – 4,5 ng/g lipidů [30].

1.5.2.2. PBDE v lidských vzorcích

1.5.2.2.1. Vzorky tkání

Jedny z prvních záznamů o výskytu PBDE ve vzorcích lidské tukové tkáně pocházejí z USA, kde byly detekovány hexa – nona BDE spolu s BDE 209 [31]. Zjištěné hodnoty (ng/g lipidů) byly < 1 v případě hexaBDE, < 2 u heptaBDE a < 8 u oktaBDE. Koncentrace dekaBDE byly odhadnuty na cca 0,7 ng/g lipidů.

V letech 1995 – 1997 byla provedena analýza 77 vzorků tukové tkáně ve Švédsku. Koncentrace kongeneru 47 se pohybovaly v rozmezí 3,8 – 16 ng/g lipidů [32]. V roce 1999 bylo vyšetřeno několik vzorků tukové a jaterní tkáně (analyzovány byly kongenery 28, 47, 85, 99, 100, 153 a 154), nejvyšší nálezy byly zjištěny v případě BDE 47, 99 a 153, přičemž celkový obsah PBDE se pohyboval do 5 ng/g lipidů u tukové a 6 – 14 ng/g lipidů u jaterní tkáně [33]. Podobné hladiny byly zjištěny také ve Finsku [34] či Španělsku [35]. V devadesátých letech minulého století byly též detekovány některé PBDE (kongenery 47, 99 a 153) ve vzorcích prsního tuku v USA [36].

V tabulce X je uveden souhrn nálezů PBDE v lidských tkáních, z něhož vyplývá, že nálezy zjištěné v USA jsou daleko vyšší než úroveň kontaminace v Evropě. Pouze v jedné studii ze Švédska [32] byly detekovány poměrně vysoké hladiny PBDE u lidí s non-Hodginovým syndromem.

Tabulka X: Přehled některých nálezů PBDE v lidské tkáni (ng/g lipidů)

Oblast (počet vzorků)	TetraBDE	PentaBDE	HexaBDE	Reference
Švédsko (n=1)	9,1	2,9	1,7	7
Švédsko (n=27)	5,1	–	–	32
Švédsko (n=19)	13	–	–	33
Švédsko (n=121)	3,6	–	–	37
Španělsko (n=13)	1,4	0,9	1,8	35
Izrael (n=1)	2,8	1,95	–	38
USA (n=5)	18	4,9	2,2	36
Belgie (n=20)	1,45	0,77	1,47	39
Finsko (n=10)	7,3	2,2	2,3	34

1.5.2.2.2. Lidská krev

Krev patří mezi významné biologické matrice, na základě jejíž analýzy lze zjistit zátěž lidského organismu různými environmentálními kontaminanty. Existují tři způsoby analýzy krve – vyšetření krevní plasmy, séra či celé krve.

V roce 1997 bylo například analyzováno 40 vzorků krevní plasmy ve Švédsku, přičemž bylo detekováno šest kongenerů PBDE – 28, 47, 66, 99, 100 a 153 [40]. Nejvyšší hodnoty byly zjištěny v případě BDE 47 a 99, celková průměrná hodnota detekovaných PBDE pak byla $2,2 \pm 1,4$ ng/g lipidů. Při experimentu provedeném v letech 1985, 1990, 1995 a 1999 v SRN byly detekovány kongenery 28, 47, 66, 85, 99, 100, 153 a 154 [41]. Majoritním kongenerem byl opět BDE 47 s průměrnou koncentrací 3,9 ng/g lipidů (v roce 1999), celková koncentrace PBDE činila 5,6 ng/g lipidů. Zajímavá je bezesporu skutečnost, že u žen byly zjištěné hladiny PBDE výrazně nižší než u mužů. Tento fakt může být vysvětlen například větší bioakumulací PBDE v mateřském mléce.

Zajímavá studie byla provedena mezi pracovníky v továrně zabývající se demontáží počítačů, úředníky pracujícími v počítačových místnostech a uklízeči v těchto místnostech [42]. Nejvyšší průměrné koncentrace PBDE byly detekovány u demontážních pracovníků (26 ng/g lipidů), zatímco u zbylých dvou skupin byly naměřené hodnoty 4,1 a 3,3 ng/g lipidů. Stejně jako u tukových tkání byly PBDE detekovány v řadě dalších oblastech a zemích – například v USA [43], Japonsku [44], Norsku [45] a mnoha dalších.

1.5.2.2.3. Mateřské mléko

Obdobně jako v případě PCB a některých dalších organohalogenových sloučenin, PBDE lze nalézt v mateřském mléce a lze na základě jejich hladin usuzovat na zátěž organismu těmito polutanty. Ve světě bylo realizováno již několik studií, např. v roce 1988 byla zjištěna přítomnost některých kongenerů ve vzorcích odebraných 25 německým matkám [30]. Hladiny PBDE se pohybovaly v rozmezí 0,6 – 11 ng/g lipidů. V roce 1998 proběhlo vyšetření 39 vzorků od kojících matek ve Švédsku (Uppsala). Průměrná hodnota detekovaných kongenerů (BDE 47, 99, 100, 153 a 154) činila 4,4 ng/g lipidů. Majoritně byl zastoupen BDE 47, jenž tvořil cca 55 % z celkového množství PBDE. Současně s analýzou vzorků byla provedena také dotazníková akce, za účelem zjistit možnou korelaci mezi obsahem PBDE a některými faktory. Významnější vztah byl zjištěn například mezi kouřením

matek a obsahem těchto kontaminantů, zatímco korelace mezi nálezy a věkem matek, konzumací ryb, alkoholu či frekvencí při používání počítačů zjištěna nebyla [14].

Ze studií provedených v posledních letech byly zjištěny nálezy PBDE v mateřském mléce například v Kanadě, kde se koncentrace pohybovaly mezi 2,6 – 19 ng/g lipidů [46], ve Finsku byla detekovaná množství 0,88 – 5,9 ng/g lipidů [47] či v Japonsku [48].

1.5.2.3. Sladkovodní ekosystém

1.5.2.3.1. Ryby

Sladkovodní ryby představují významný bioindikátor zátěže životního prostředí PBDE. Tyto kontaminanty se z odpadních vod dostávají zejména do vodního ekosystému a dále se pak akumulují nejen v sedimentech či kalech, ale také v rybách.

V letech 1986 - 1988 proběhla ve Švédsku analýza několika druhů ryb: běličky (*Coregonus spp.*), arktické tresky (*Salveninus alpinus*), pstruha (*Salmo trutta*) a štika (*Esox lucius*). Z výsledků vyplývá, že nejnižší nálezy byly v běličce (26 ng/g lipidů) a naopak nejvyšší v tresce (až 520 ng/g lipidů). Ze zastoupení jednotlivých kongenerů vyplynulo, že je velmi podobné technické směsi Bromkal 70 – 5 DE [29].

V roce 1979 a 1980 byly ve Švédsku detekovány velmi vysoké koncentrace triBDE – hexaBDE ve vzorcích ryb odebraných z lokality, v jejíž blízkosti je řada textilních podniků. Celkový obsah PBDE činil 950 – 27 000 ng/g lipidů [49]. Zajímavé je, že žádné PBDE nebyly zjištěny ve vzorcích odebraných v téže lokalitě v roce 1977. V Nizozemí bylo provedeno vyšetření vzorků úhoře (*Anguilla anguilla*) z několika řek a jezer, přičemž nejvyšší hodnoty se v případě kongeneru BDE 47 pohybovaly v rozmezí 20 – 1700 ng/g lipidů [50].

Jeden z nejvyšších nálezů byl hlášen v roce 2000 v USA, kde ve vzorku kapra, odebraného pod průmyslovou oblastí s řadou textilních a dalších továren, byla zjištěna koncentrace 57 000 ng/g lipidů [51].

Ve výčtu dalších nálezů PBDE ve vzorcích sladkovodních ryb by se dalo pokračovat, pro přehlednost je souhrn některých studií uveden v následující tabulce. Obecně lze konstatovat, že nejvyšší úroveň kontaminace se vyskytuje u ryb odebraných z vodního ekosystému v blízkosti velkých průmyslových podniků a továren, zejména těch zabývajících se výrobou a zpracováním PBDE (např. textilních továren).

Tabulka XI: Přehled nálezů PBDE ve sladkovodních rybách (ng/g lipidů)

Oblast	Druh	Kongenery	Nálezy	Reference
Švédsko	více	47, 99, 100	26 – 520	29
Švédsko	štika	47, 99, 100	85 – 170	52
Nizozemí	úhoř	47	20 – 1700	50
SRN	více	více	18 – 983	30
Nizozemí	cejn	47	0,2 – 130 *	26
Británie	platýz	47, 99	73 – 1000	53
USA	kapr	tetra + penta	13 – 22 *	54
Kanada	jezerní pstruh	di – hepta	140 – 540	23

Pozn.: * ng/g matrice

1.5.2.3.2. Ptáci

Přítomnost PBDE byla zjištěna například ve vzorcích orlovce říčního (*Pandion haliaetus*), nálezy činily 2100 ng/ g lipidů [29]. Tyto poměrně vysoké nálezy mohou reflektovat biomagnifikaci a (nebo) zvýšenou konzumaci ryb během migrace těchto ptáků do Afriky.

1.5.2.4. Mořský ekosystém

1.5.2.4.1. Ryby a jiné vodní organismy

Mořské ryby patří mezi velmi často vyšetřovaný typ matric, neboť ze zastoupení PBDE u ryb a jiných mořských organismů se dá velmi dobře usuzovat o zátěži mořského ekosystému tímto typem organohalogenových kontaminantů. Za posledních 20 – 30 let byla provedena řada vyšetření na výskyt PBDE v mořských organismech, v následující tabulce je uveden stručný přehled některých z nich.

Tabulka XII: Přehled nálezů PBDE v mořských rybách a živočiších (ng/g lipidů)

Oblast	Druh	Kongenery	Nálezy	Reference
Kanada	krab – játra	di – hepta	10 – 350	55
Švédsko	sleď	47, 99, 100	17 – 62	3
Švédsko	baltický sleď	47, 99, 100	3,2 – 32	7
Nizozemí	sleď	47	8,4 – 100	50
Severní moře	treska	47, 99	1,9 – 360	56
Japonsko	více	tetra + penta	0,1 – 17 ^{**}	57
Japonsko	tuňák	28,47,99,100,153,154	1,9 – 46	58
Nizozemí	mušle	47, 99, 153, 209	0,9 – 43 (BDE 47) [*] 0,3 – 1,6 (BDE 99) [*]	26

Pozn.: ^{*} ng/g sušiny, ^{**} ng/g matrice

1.5.2.4.2. Ptáci

Di a triBDE byly identifikovány ve svalovině a vejcích zobouna černého (*Rynchops nigra*) o koncentracích řádově desítky ng/g lipidů [59]. V roce 1987 byl zjištěn výskyt PBDE v bílém mořském orlovi v Baltickém moři v hodnotách okolo 300 ng/g lipidů [60].

Velmi vysoké nálezy byly detekovány ve vzorcích kormorána (*Phalacrocorax carbo*) žijícího na pobřeží Velké Británie. Zjištěné koncentrace kongenerů BDE 47, 99, 100, 153 a 154 dosahovaly v játrech hodnot 300 – 6400 ng/g lipidů [27].

1.5.2.4.3. Mořští savci

Kromě mořských ryb byly PBDE detekovány i v řadě mořských savců. Poprvé byla přítomnost těchto látek zjištěna ve vzorcích tuleně šedého (*Halichoerus grypus*) odebraných v Baltickém moři v letech 1979 – 1985. Zjištěné hodnoty PBDE činily až 730 ng/g lipidů [29]. V následujících letech byly PBDE detekovány v dalších druzích mořských savců. Příklad některých nálezů je uveden v následující tabulce.

Tabulka XIII: Přehled nálezů PBDE v mořských savcích (ng/g lipidů)

Oblast	Druh	Nálezy	Reference
Baltické moře	tuleň šedý	419	7
Svalbard	tuleň kroužkový	51	3
Mexický záliv	Delfin	8000	61
Wales	sviňucha	440 – 7670	62
Kanada	běluha	81 – 160	23
Nizozemí	vorvaň	187 – 349	63

2. Hexabromcyklododekan (HBCD)

2.1. Výskyt a použití HBCD

HBCD je alicyklická sloučenina používaná od začátku 80. let jako aditivní retardátor hoření u řady výrobků. Jeho produkce činila v roce 2001 zhruba 20 000 tun a celosvětová spotřeba i nadále narůstá. Komerčně vyráběný produkt je směsí 3 isomerů: alfa, beta a gama [2, 64, 65].

Hlavní uplatnění našel HBCD ve stavebnictví, kde se používá ve vytlačovaných (XPS) a rozpínavých (EPS) polystyrénových pěnách, které jsou součástí tepelných izolací [2, 64]. HBCD je velmi vhodný pro tuto aplikaci, neboť již malé koncentrace této sloučeniny poskytují požadovanou ochranu proti hoření. V současné době je HBCD jediným vhodným FR pro toto použití, neboť ostatní retardátory by musely být v polystyrénových pěnách v mnohem vyšších koncentracích. Typické hladiny HBCD činí v EPS pěnách 0,67 %, respektive 2,5 % u XPS pěn [64].

Druhá, též velmi významná, aplikace HBCD je v čalounických výrobcích, kde je enkapsulován mezi výplňovými vlákny. Zde se používá v různých koncentracích v rozmezí 6 – 15 %. Další, spíše minoritní, uplatnění našel HBCD při výrobě audio a videokazet. Narozdíl od dříve zmíněných FR se nepoužívá v elektronických výrobcích [4, 64].

Konečné produkty, ve kterých se vyskytuje HBCD, zahrnují například čalouněný nábytek, různý textil, automobilové sedačky a potahy, izolace v nákladních autech a karavanech a dále také mnoho druhů stavebních materiálů.

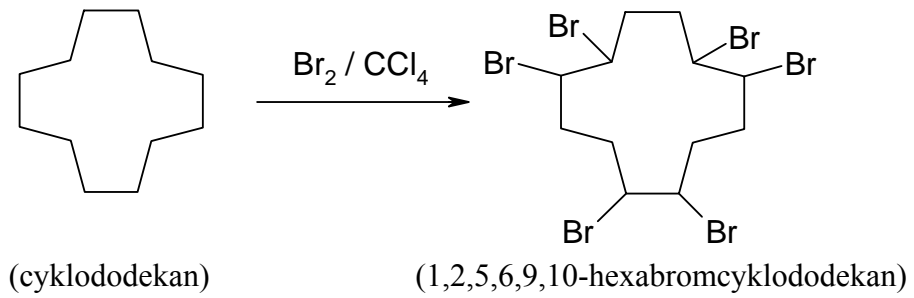
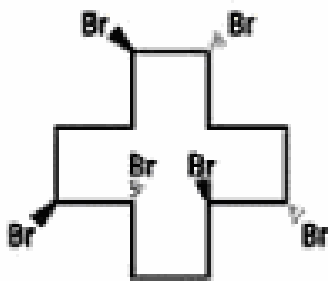
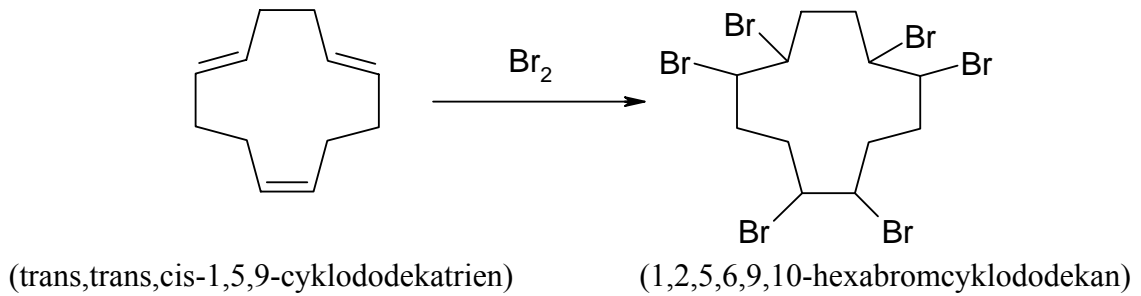
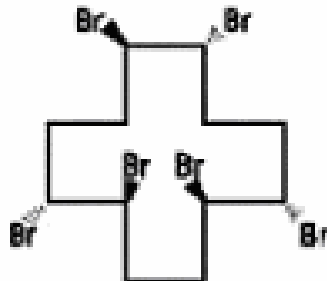
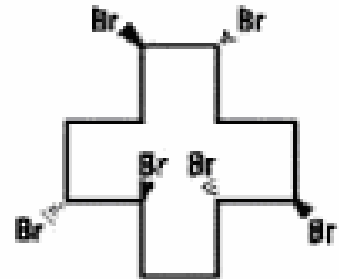
Jak vyplývá z následujících odstavců, díky svým vlastnostem má, stejně jako ostatní FR, tendenci k akumulaci v životním prostředí a tím i k průniku do potravního řetězce.

2.2. Fyzikálně – chemické vlastnosti HBCD

- Sumární vzorec: $C_{12}H_{18}Br_6$
- $M_r = 641,7$ g/mol
- CAS číslo: 25 637 – 99 – 4 (směs isomerů)
- Skupenství za normálního tlaku a teploty: pevné ve formě bílých krystalů nebo bílého prášku
- Bod tání: 175 – 195°C
- Bod varu: 230°C
- Obsah bromu: 74,7 %
- Tlak par: $6,27 \cdot 10^{-5}$ Pa (21°C)
- Log K_{ow} : 5,6
- Rozpustnost v H_2O : 3,4 $\mu g/l$
- Hustota: 1050 kg/m^3

2.3. Výroba HBCD

Průmyslově se HBCD vyrábí bromací cyklododekanu nebo adiční reakcí bromu na trans, trans, cis – 1, 5, 9 – cyklododekatrien [64, 66]. V obou případech vzniká směs různých stereoisomerů 1, 2, 5, 6, 9, 10 – hexabromcyklododekanu. Komerčně používaný HBCD se vyrábí ve dvou formách : high melting (HM) a low melting (LM), které se od sebe liší obsahem jednotlivých isomerů. LM směs obsahuje 70 – 80 % gama isomeru a 20 – 30 % alfa a beta isomerů, kdežto HM směs obsahuje více než 90 % gama isomeru [64].

1. Bromace cyklododekanu :**2. Bromace trans, trans, cis – 1, 5, 9 – cyklododekatrienu :** α -HBCD β -HBCD γ -HBCD

2.4. Kontaminace životního prostředí

Stejně jako již dříve diskutovaná skupina PBDE, i HBCD patří mezi environmentální kontaminanty. Nízká rozpustnost ve vodě, vysoká hodnota $\log K_{ow}$ a dobrá odolnost vůči degradaci v přírodě předurčuje HBCD k hromadění v půdě, sedimentech a vzdušném prachu [66]. V živých organismech je velmi rychle absorbován v zažívacím traktu. Jeho zvýšené hladiny byly při různých studiích zaznamenány v játrech, krvi, ledvinách a plicích, zde ovšem podléhá velmi rychlé metabolizaci a následně je z těla vylučován. V tukových tkáních je ovšem HBCD metabolizován výrazně pomaleji a proto zde může v případě dlouhodobé expozice docházet k jeho hromadění [4, 65].

Zatímco komerčně vyráběné směsi HBCD obsahují 10 – 20 % alfa-, 1 - 10 % beta- a 70 – 90 % gama-isomeru, v reálných vzorcích jsou někdy jejich poměry značně odlišné. Například ve vzorcích úhoře odebraného v roce 2001 v Nizozemí bylo následující zastoupení jednotlivých isomerů: alfa 48 – 76 %, beta 0,6 – 48 % a gama 4 - 23 %. Tato skutečnost může být vysvětlena možnou metabolickou transformací mezi jednotlivými izomery.

HBCD byl od počátku 80. let identifikován v řadě vzorků pocházejících z různých míst po celém světě. Většinou je stanovován společně s PBDE a jeho hladiny v přírodě, stejně jako koncentrace ostatních BFR, každoročně vzrůstají.

Příklady některých nálezů jsou uvedeny v tabulce XIV [4, 66-68]. Hladiny tohoto retardátoru hoření jsou předmětem zájmu především ve Švédsku, kde se nachází celá řada továren zabývajících se průmyslovým využitím a zpracováním HBCD. Jedna z největších studií zabývajících se výskytem HBCD v životním prostředí byla provedena ve Švédsku v letech 1996 – 2001 [67]. Z výsledků stanovení vyplývá, že poměrně vysoké nálezy HBCD byly zjištěny například ve vzduchu v blízkosti průmyslových podniků, které se zabývají výrobou XPS polymerů, v nichž je HBCD široce využíván. Zjištěné hladiny se pohybovaly kolem 1000 ng/m³, zatímco ve vzduchu u běžných průmyslových podniků, textilních továren či komunálních budov detekované koncentrace dosahovali maximálně jednotky ng/m³. Stejně tak i nálezy HBCD v půdě odebrané v blízkosti těchto továren vyrábějících XPS polystyreny řádově převyšují hladiny detekované v sedimentech a půdě z blízkosti jiných průmyslových podniků. Tyto údaje dokazují, že při průmyslovém využití a zpracování HBCD skutečně dochází k jeho úniku do životního prostředí.

Kromě vzduchu, půdy a sedimentů byl potvrzen výskyt HBCD ve Švédsku ve vzorcích vody (jednotky až desítky ng/l), rybách (desítky až stovky µg/kg sušiny matrice) a také v běžných potravinách jako jsou nejrůznější druhy masa (vepřové, hovězí, skopové či kuřecí), kde zjištěné koncentrace HBCD dosahovaly 1,0 – 6,5 µg/kg lipidů či ve vaječných žloutcích (9,4 µg/kg lipidů) [67].

Kromě studií provedených ve Švédsku byla rezidua HBCD zjištěna i v některých dalších oblastech celého světa (Španělsko, Nizozemí, Kanada aj.), což naznačuje, stejně jako v případě PBDE, široké použití této látky a také možnost jejího úniku do životního prostředí a je tedy vhodné zabývat se nejen sledováním PBDE, ale sledovat možnou kontaminaci životního prostředí i jinými typy BFR.

Tabulka XIV: Přehled některých publikovaných nálezů HBCD v životním prostředí

Oblast*	Matrice	Nálezy	Reference
Okolí výroby XPS plastů	vzduch	1070 ng/m ³	67
Okolí průmyslových podniků, textílek	vzduch	0,013 – 0,74 ng/m ³	67
Okolí výroby XPS plastů	půda	140 – 1300 µg/kg sušiny	67
Švédsko	hovězí maso	4,1 µg/kg lipidů	67
Řeka Viskan, Švédsko	štika	50 – 8000 ng/g lipidů	18
Řeka Ebro, Španělsko	sediment	n.d. – 514 ng/g sušiny	68

* podrobnější údaje viz reference

2.5. Toxicita a zdravotní rizika spojená s HBCD

Poznatků týkajících se rizik z používání HBCD je v současné době velmi málo a v budoucnu bude potřeba uskutečnit řadu experimentů pro přesnější vymezení nebezpečí pro lidskou populaci.

Testy na laboratorních zvířatech zjistily velmi rychlou absorpci v zažívacím traktu a následně zvýšené hladiny HBCD v některých orgánech a krvi. Poločas rozpadu byl zde stanoven na 2 hodiny a dokonce byly nalezeny 4 metabolity, o jejich struktuře ale doposud není mnoho známo [64].

In vitro studie prokázaly významný nárůst intragenních rekombinací a předpokládá se, že HBCD může vyvolávat rakovinové bujení. Pokusy na laboratorních hlodavcích ovšem tuto skutečnost zatím nepotvrdily [66].

Testovány byly také čalouněné materiály, ale výzkum ukázal, že přímá expozice spotřebitelů je pravděpodobně zanedbatelná.

Akutní toxicita HBCD pro myši je velmi nízká, jen při vysokých dávkách může dojít k jemnému poškození kůže nebo očí. Dlouhodobější expozice způsobuje u krys zvýšení hmotnosti jater a u samic dochází k inhibici oogeneze. LD₅₀ pro krysy je > 10 g/kg živé váhy při orálním podání a > 20 g/kg živé váhy při aplikaci na pokožku [64].

3. Tetrabrombisfenol A (TBBPA)

3.1. Výskyt a použití TBBPA

TBBPA, chemická látka aromatického charakteru, je v současné době celosvětově nepoužívanějším bromovaným retardátorem hoření. Jeho spotřeba je přibližně 50 % ze všech BFR a v roce 2001 činila 150 000 tun [4]. Stejně jako u ostatních BFR, lze i u TBBPA předpokládat progresivní zvyšování produkce.

Primárně se TBBPA používá jako reaktivní (kovalentně vázaný na polymer), ale v menší míře i jako aditivní [4, 69]. Jeho hlavní využití je při výrobě epoxy a polykarbonátových pryskyřic. Obvody s plošnými spoji, užívané v počítačích a mnoha jiných zařízeních, obsahují velké množství TBBPA epoxy pryskyřic (až 34 % (w) TBBPA). Uplatnění našel i v řadě dalších výrobků jako jsou například různé polystyreny, lepidla, textil, ABS polymery či fenolové pryskyřice. TBBPA se také někdy kombinuje s jinými FR, jež na něj působí synergisticky. Takovýmto příkladem může být například Sb_2O_3 [69, 70].

TBBPA může sloužit jako výchozí látka pro výrobu jiných komerčně používaných BFR, jako jsou například tetrabrombisfenol A bis (2 - hydroxyethyl ether), tetrabrombisfenol A dibrompropyl ether a několik dalších [69]. Základní informace o těchto látkách jsou uvedeny v kapitole 3. 7 deriváty TBBPA.

Díky velmi malé rozpustnosti ve vodě a vysokému rozdělovacímu koeficientu oktanol/voda má TBBPA tendenci k bioakumulaci [71]. Ta je ovšem ve srovnání s některými PBDE kongenery nižší. Výskyt v přírodních vzorcích může být způsoben například unikem z průmyslové výroby, kde nejrizikovějšími operacemi jsou balení vyrobeného TBBPA a míchání TBBPA s konečným polymerem. Další riziko přináší samozřejmě i používání látek a výrobků obsahujících TBBPA, neboť nikdy nedojde k úplnému navázání všech molekul TBBPA do polymerní matrice a ty nevázané mohou následně snadněji proniknout do prostředí [4, 70].

V přírodě může podléhat TBBPA methylaci za vzniku dimethylderivátu tetrabrombisfenolu A (Me_2TBBPA). Me_2TBBPA je ještě více lipofilní než TBBPA a díky tomu má i vyšší bioakumulační schopnost [72].

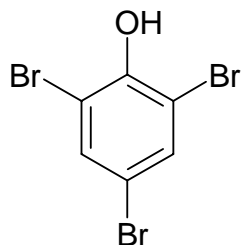
3.2. Fyzikálně – chemické vlastnosti TBBPA

- Sumární vzorec: $C_{15}H_{12}Br_4O_2$
- $M_r = 543,92$ g/mol
- CAS číslo: 79 – 94 - 7
- Za normální teploty a tlaku se vyskytuje ve formě bílého prášku nebo krystalů
- Bod tání: 181 – 182 °C
- Bod varu: 316 °C
- Obsah bromu: 59 %
- Tlak par: < 1 mm Hg (20 °C)
- Log K_{ow} : 4,5
- Rozpustnost ve vodě: 0,72 mg/l (15 °C), 4,16 mg/l (25 °C)
- Rozpustnost v methanolu: 920 g/l (25 °C)
- Rozpustnost v acetonu: 2 400 g/l (25 °C)
- Hustota: 2,18 g/m³
- Kritický bod: 178 °C
- Stabilní za běžných podmínek

Biodegradační studie ukázaly, že TBBPA podléhá v půdě, říčních sedimentech i vodě částečné degradaci za aerobních i anaerobních podmínek. Rozsah degradace závisí na typu půdy, vlhkosti, teplotě a skladbě půdy. V půdě setrvává 40 – 90 % TBBPA i po 60ti dnech [66].

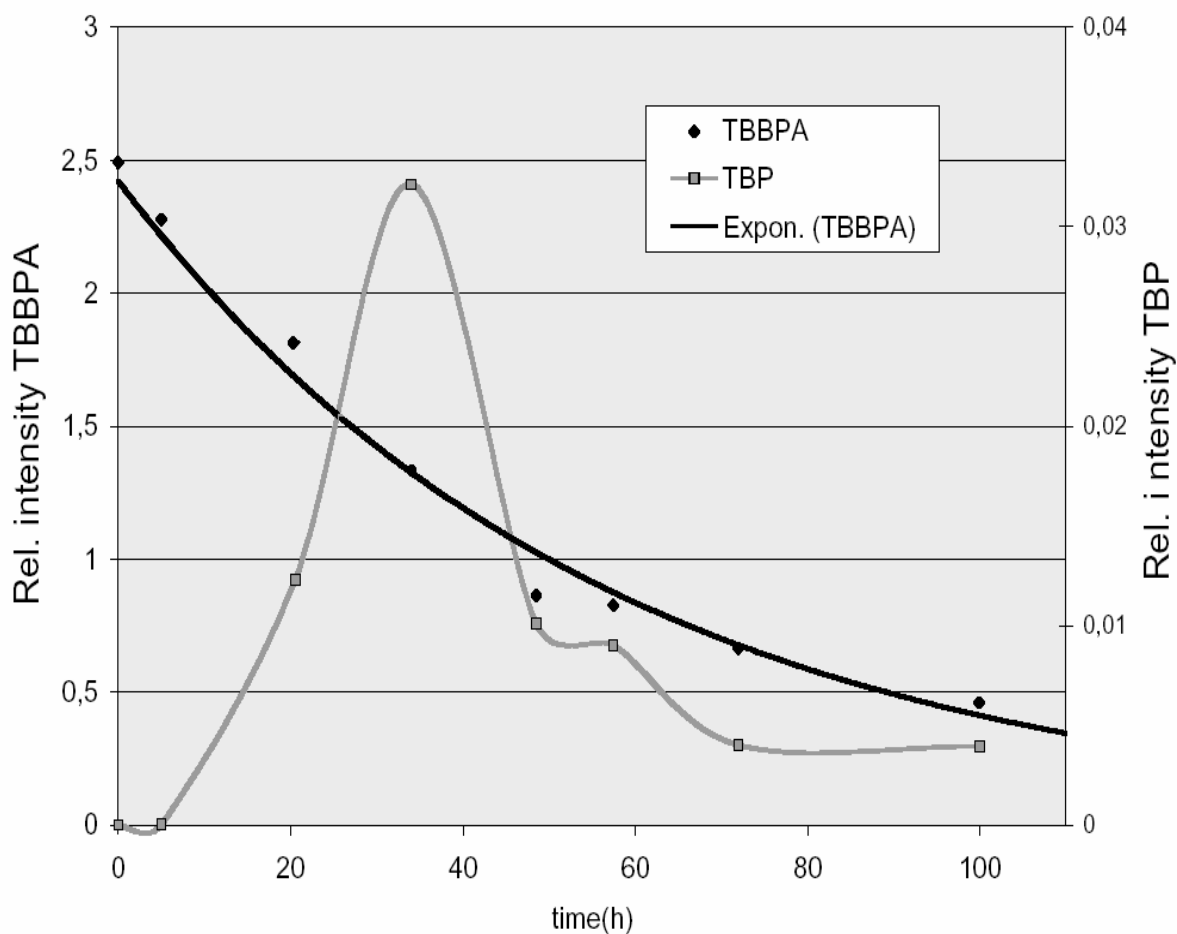
TBBPA také podléhá fotodegradaci působením UV záření za vzniku řady sloučenin. Nejvýznamnější z nich je 2,4,6-tribromfenol.

2,4,6-tribromfenol



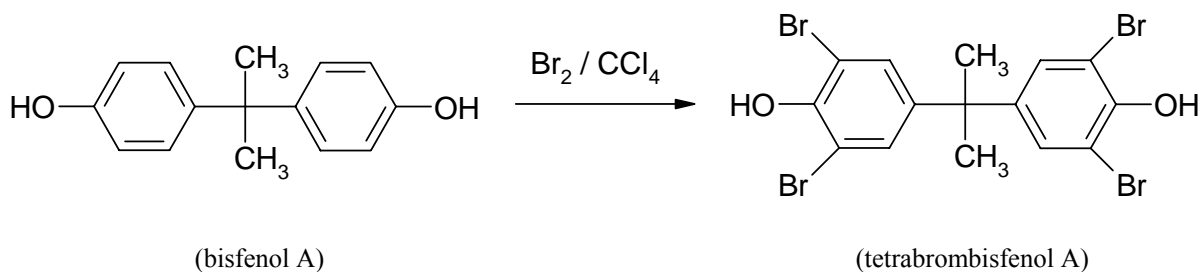
Mezi další identifikované látky patří například di- a tribrombisfenol A, dibromfenol, 2,6-dibrom-4-(bromisopropyl)fenol, 2,6-dibrom-4-(dibromisopropyl)fenol a 2,6-dibrom-1,4-hydroxybenzen [2, 69].

Obrázek 8: Rozklad TBBPA a tvorba 2, 4, 6, tribromfenolu (TBP) [66]



3.3. Výroba TBBPA

TBBPA je průmyslově vyráběn bromací bisfenolu A (BPA) za přítomnosti rozpouštědla. Jako rozpouštědlo se nejčastěji používá samotný halogenuhlík (např. CCl_4) nebo směs halogenuhlíku s vodou, 50 % kyselinou bromovodíkovou, či vodným roztokem alkyl monoetheru [69].



3.4. Kontaminace životního prostředí

TBBPA je látka čistě antropogenního původu a žádný přírodní vznik dosud nebyl prokázán. V případě, že dojde k jeho uvolnění z výrobků, ve kterých se používá, má díky svým vlastnostem tendenci k rozsáhlému přechodu do sedimentů a může se vázat na organické látky v půdě. Akumulační studie vodních obratlovců i bezobratlých určily biokoncentrační faktor v rozmezí 20 – 3200 [69]. Tyto hodnoty jsou poměrně vysoké, ale díky velmi rychlé eliminaci (poločas rozpadu je maximálně několik hodin) z organismů nejsou rezidua TBBPA v živočišných vzorcích detekovatelná [4].

Poprvé byl TBBPA identifikován ve vzduchu nedaleko továrny na jeho výrobu (Arkansas, USA, 1979) v koncentraci $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Posléze byl identifikován například v sedimentech odebraných nedaleko Osaky (1982). Zde se nalezené hladiny pohybovaly v rozmezí 0,8 - 140 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vysušeného vzorku [69].

V posledních letech byl TBBPA identifikován v půdě, sedimentech a odpadních kalcích v řadě zemí po celém světě. Nejvyšší koncentrace jsou nacházeny ve vzorcích z blízkosti továren na výrobu nebo zpracování TBBPA [2, 4, 69].

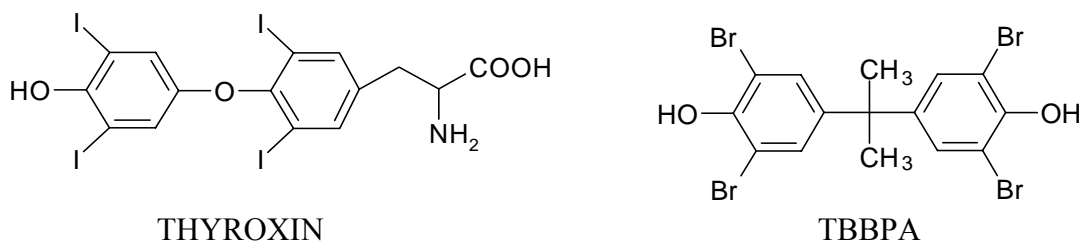
Nejrizikovější částí lidské populace jsou dělníci z továren, kteří přicházejí s TBBPA do styku. Přítomnost malého množství TBBPA v krevní plasmě bylo prokázáno například u dělníků jedné japonské továrny či ve vzorcích stejné matrice pracovníků zabývajících se demontáží elektronických přístrojů ve Švédsku [30].

Další riziko, které přináší používání TBBPA, je vznik toxických látek při spalování. Laboratorní pyrolytické studie polymerů obsahujících TBBPA (s i bez Sb_2O_3) prokázaly, při různých teplotách a za přítomnosti kyslíku, tvorbu hlavně nízebromovaných PBDF a v malém množství i PBDD [2, 69].

3.5. Toxicita a zdravotní rizika spojená s TBBPA

Současné poznatky jsou značně omezené, nicméně některé negativní vlivy TBBPA už byly prokázány.

Obrázek 9: Struktura thyroxinu a TBBPA



Část molekuly TBBPA je strukturně podobná thyroïdnímu hormonu thyroxinu (Obrázek 9), jen atomy jodu jsou nahrazeny bromem [4]. Díky této skutečnosti může konkurovat thyroxinu ve vazbě na jeho bílkovinný přenašeč transthyretin. In vitro studie dokonce prokázaly, že vazba TBBPA na transthyretin je 25x silnější než vazba thyroxinu, ovšem in vivo studie tuto vazbu dosud nepotvrdily [4, 66].

Pokusy na krysách a myších neukázaly žádný nebo jen velmi malý vliv na chování, váhu, úmrtnost nebo orgánové abnormality. Taktéž žádný estrogenní efekt nebyl prokázán při testech na křepelčích a kuřecích embryích [73].

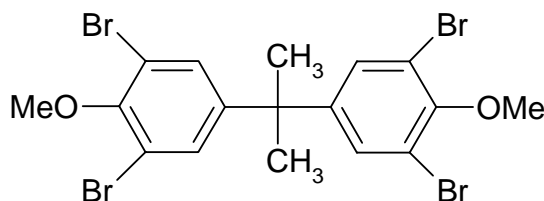
Ryby vystavené TBBPA jsou charakteristické trhavými pohyby, křečemi, nepředvídatelným plaváním, tmavším zbarvením, abnormálním dýcháním či různými záněty. Absorbce z vody je u ryb pomocí žáber velmi rychlá, ale v čisté vodě dochází k rychlé dekontaminaci [69].

TBBPA nevyvolává u lidí žádné podráždění kůže (testy na dobrovolnících) a ani kontakt s výrobky obsahující TBBPA téměř vůbec nepřispívá k jeho příjmu. Akutní toxicita je velmi nízká a riziko pro lidi se proto zdá být velmi nepatrné. Největší nebezpečí zjevně přináší pracovní expozice [71, 73].

3.7. Deriváty TBBPA

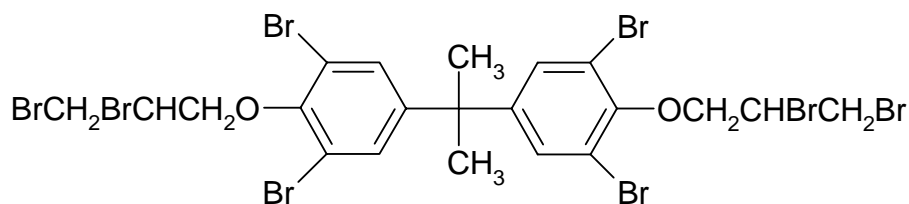
Deriváty TBBPA uvedené v tomto oddíle jsou s výjimkou Me₂TBBPA komerčně vyráběné látky používané jako retardátory hoření, většinou pro speciální aplikace. Z celkové produkce TBBPA činí jeho deriváty přibližně 25 % [69]. V dostupné literatuře zatím není dostatek dat pro komplexní zhodnocení těchto látek.

3.7.1. Tetrabrombisfenol A dimethyl ether (Me₂TBBPA)



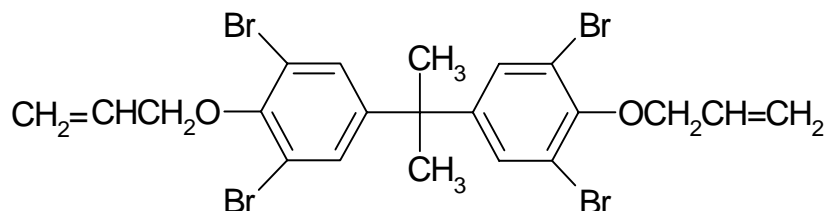
- Sumární vzorec: C₁₇H₁₆Br₄O₂
- CAS číslo: 37853 – 61 – 5
- Tlak par: 2*10⁻⁷ Torr (25°C)
- Log K_{ow}: 6,4 – 7,6
- Není komerčně používán jako FR
- Byl nalezen v japonských a švédských sedimentech v koncentracích 0,6 – 1,8 µg/kg, respektive 36 – 430 µg/kg. V Japonsku byl identifikován i v rybách a korýších (0,8 – 4,6 µg/kg). Předpokládá se, že Me₂TBBPA v sedimentech může vznikat bio-methylací TBBPA působením některých mikroorganismů.

3.7.2. Tetrabrombisfenol A dibrompropyl ether



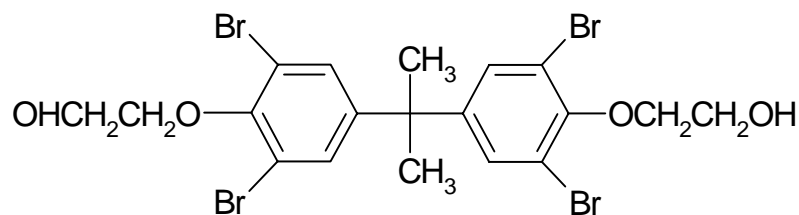
- Sumární vzorec: $C_{21}H_{20}Br_8O_2$
- $M_r = 943,9$ g/mol
- CAS číslo: 21850 – 44 – 20
- Skupenství za normálního tlaku a teploty : pevné ve formě krystalů nebo bílého prášku
- Bod tání: 90 – 100 °C
- Bod rozkladu: > 270 °C
- Hustota: 0,7 – 0,9 g/cm³
- Obsah bromu: 68 %
- Rozpustnost ve vodě: 1 g/l (25 °C)
- Obchodní název: Bromcal 66,8; Fire guard 3100; FE – 68
- Akutní toxicita: $LD_{50} > 5$ g/kg živé váhy (testy na myších)
- Použití: jako aditivní FR v polyolefinech
- Slabá schopnost bioakumulace (testy na kaprech)

3.7.3. Tetrabrombisfenol A bis (allyl ether)



- Sumární vzorec: $C_{21}H_{20}Br_4O_2$
- $M_r = 655,9$ g/mol
- CAS: 25327 – 89 – 3
- Skupenství za normálního tlaku a teploty: pevné ve formě bílých krystalů
- Bod tání: 115 – 120 °C
- Hustota: 1,8 g/cm³
- Obsah bromu: 51 %
- Rozpustnost ve vodě: < 1 g/l (25 °C)
- Obchodní název: BE - 51
- Použití: jako reaktivní FR v polystyrénových pěnách
- Nízká orální i dermální toxicita – $LD_{50} > 5$ g/kg živé váhy (testy na krysách)
- Způsobuje mírné podráždění kůže a očí (studie na králících)

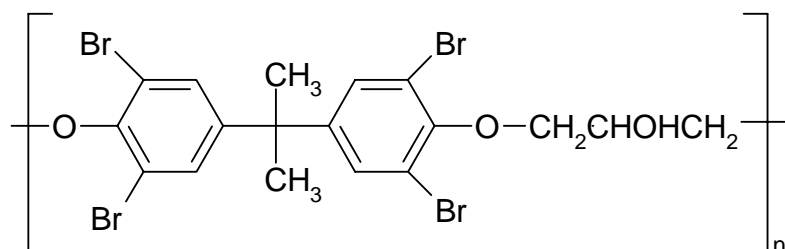
3.7.4. Tetrabrombisfenol A bis (2-hydroxyethyl ether)



- Sumární vzorec: $C_{19}H_{20}Br_4O_4$
- $M_r = 963,9$ g/mol
- CAS: 4162 – 45 – 2
- Skupenství za normálního tlaku a teploty : pevné ve formě bílých krystalů
- Bod tání: $112^\circ C$
- Obsah bromu: 51 %
- Obchodní název: BA – 50P; BA – 50; Firegard 3600
- Použití: jako aditivní FR u strojářských polymerů
- BA – 50P byl identifikován v japonských vodách v koncentracích 20 – 40 $\mu g/l$
- Testy na králících a krysách bylo zjištěno, že akutní orální i dermální toxicita je nízká. $LD_{50} > 5$ g/kg živé váhy (krysy) a $LD_{50} > 2$ g/kg živé váhy (králíci).

3.7.5. Tetrabrombisfenol A – bromovaný epoxy oligomer

Vyrábí se dva chemicky odlišné typy, které se liší jen koncovými jednotkami svých polymerních řetězců. EP typ má na obou koncích epoxy skupinu, na rozdíl od EC typu, který začíná i končí tribromfenolem. Základní stavební jednotka polymeru je u EP i EC typu stejná.



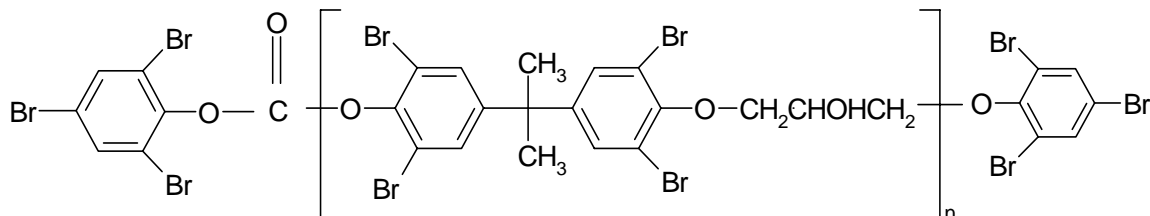
Tabulka XV: Přehled některých vlastností TBBPA – epoxy oligomerů

	EP	EC
M_r (g/mol)	1 300 – 1 400	1 400 – 3 000
Hustota (g/cm^3)	1,8	1,9
Vzhled	světle žlutá barva, prášky	
Obsah bromu (%)	50 – 52	55 – 59
Bod měknutí ($^\circ C$)	103 – 200	99 – 140

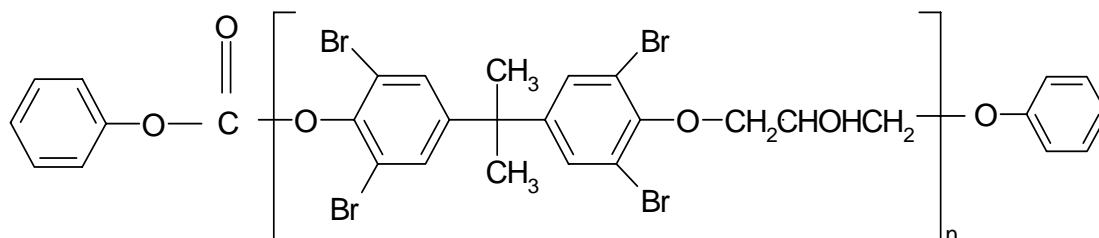
- Nenalezeny v přírodě
- Na trh uvedeny v Japonsku v roce 1987
- V roce 1991 bylo vyrobeno 3000 tun, od té doby se produkce rapidně zvyšuje
- Bromované epoxy oligomery jsou charakteristické vyšší odolností vůči hoření a lepší světelnou stabilitou, ve srovnání s ostatními existujícími FR, jako například PBDE

- Použití : jako reaktivní FR v řadě výrobků (elektronické součástky, televize)
- Často se používají s malým množstvím (5 %) Sb_2O_3
- Pyrolytické studie prokázaly vznik malého množství PBDF a PBDD

3.7.6. Tetrabrombisfenol A – karbonát oligomer



- Sumární vzorec: $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})$, $n = 3 - 5$
- CAS číslo: 94334 - 64 - 2
- Skupenství za normálního tlaku a teploty : pevné ve formě bílého prášku
- Obsah bromu: 55 %
- V BC - 52 bylo nalezeno 6 ng/kg tetraBDD, PBDF detekovány nebyly
- Bod tání: 210 - 230 °C
- Rozpustnost ve vodě: < 0,1% (25 °C)



- Sumární vzorec: $(\text{C}_7\text{H}_2\text{Br}_3\text{O}_3)(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3)$, $n = 3-5$
- CAS číslo: 71342 - 77 - 3
- Skupenství za normálního tlaku a teploty : pevné ve formě bílého prášku
- Bod tání: 230 - 260 °C
- Hustota: 2,2 g/cm³
- Rozpustnost ve vodě: zanedbatelná
- Tyto oligomery jsou používány jako aditivní FR ve strojírenských termoplastech a v ABS.
- Pyrolytické studie: identifikovány nízké hladiny PBDF, ale žádné PBDD
- Žádné dráždivé účinky na pokožku nebo oči
- Orální LD₅₀ pro BC - 52 a BD - 58 u krys je > 5 g/kg živé váhy a dermální LD₅₀ pro králíky > 2 g/kg živé váhy

4. Analýza bromovaných retardátorů hoření v reálných vzorcích (Pilotní studie zaměřená na BFR ve vzorcích z České republiky)

Přestože informace o výskytu BFR v různých složkách životního prostředí jsou k dispozici již řadu let, v České republice nebyla dosud realizována systematická studie zaměřená na tyto perzistentní halogenované kontaminanty. Jednou z příčin je zřejmě skutečnost, že na rozdíl od rutinního sledování PCB je stanovení BFR relativně náročné a navíc jejich koncentrace jsou v daných maticích až o dva řády nižší.

V následujících odstavcích jsou uvedeny výsledky získané na pracovišti VŠCHT Praha v rámci projektu v rámci projektu FIRE (Flame retardant Integrated Risk assessment for Endocrine disruption, QLRT – 2001 – 00596, 5. rámcový program Evropské unie).

4.1. Výsledky stanovení PBDE a HBCD ve vzorcích mateřského mléka

Pro sledování expozice lidské populace různými environmentálními kontaminanty lze zvolit různé matrice, mezi nejpoužívanější patří především mateřské mléko, krevní plazma a lidská tuková tkáň. V případě této práce byla expozice lidské populace vůči PBDE a HBCD hodnocena pomocí mateřského mléka.

4.1.1. Původ vzorků a metoda stanovení

Vzorky byly získány z novorozeneckého oddělení gynekologicko – porodnické kliniky FN a LF UP Olomouc. Primární vzorky poskytlo celkem 204 matek a od 39 z nich byly odebrány ještě sekundární vzorky s odstupem tří měsíců. Vzorkování bylo prováděno v období jaro – podzim 2003. Pro stanovení PBDE a HBCD v mateřském mléce byl aplikován postup využívající techniku GC–MS (NCI) – detekční limity všech stanovovaných kongenerů jsou shrnuty v Tabulce XVI.

Tabulka XVI: Detekční limity (LOD) jednotlivých kongenerů PBDE v mateřském mléce

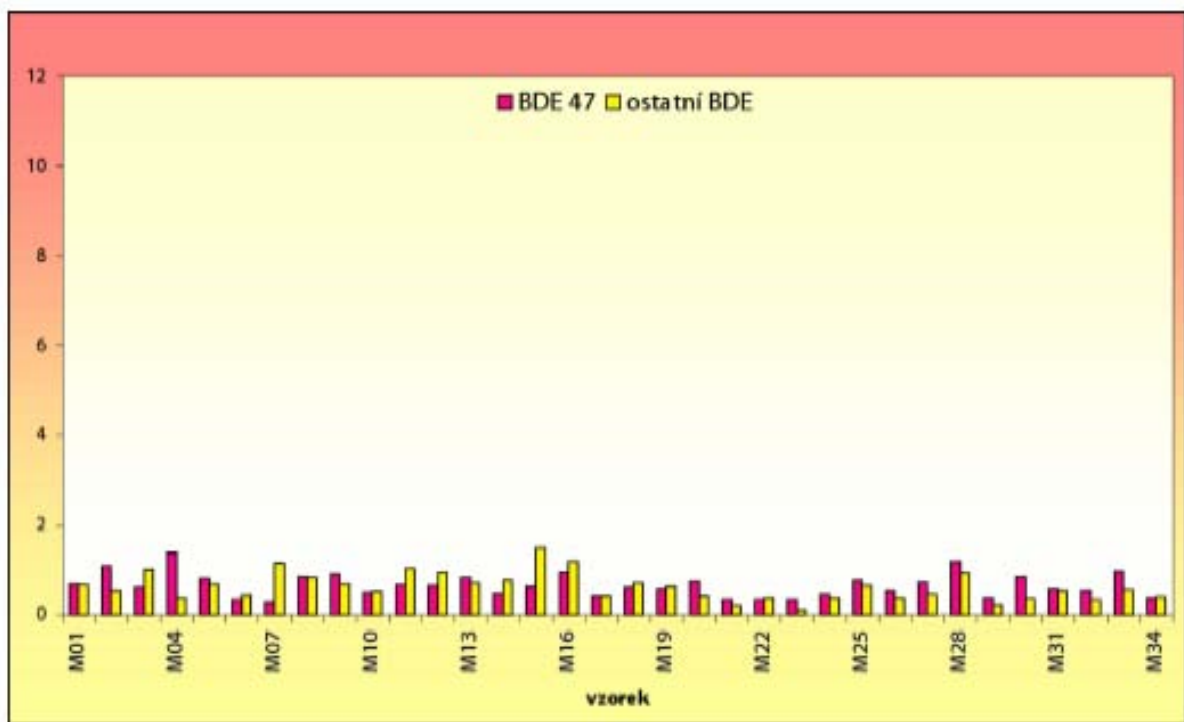
Kongener	LOD (ng/g lipidů)
28	< 0,02
47	< 0,02
49	< 0,02
66	< 0,02
85	< 0,02
99	< 0,02
100	< 0,02
153	< 0,03
154	< 0,02
183	< 0,05
HBCD	< 0,1

4.1.2. Porovnání nálezů v mateřském mléce

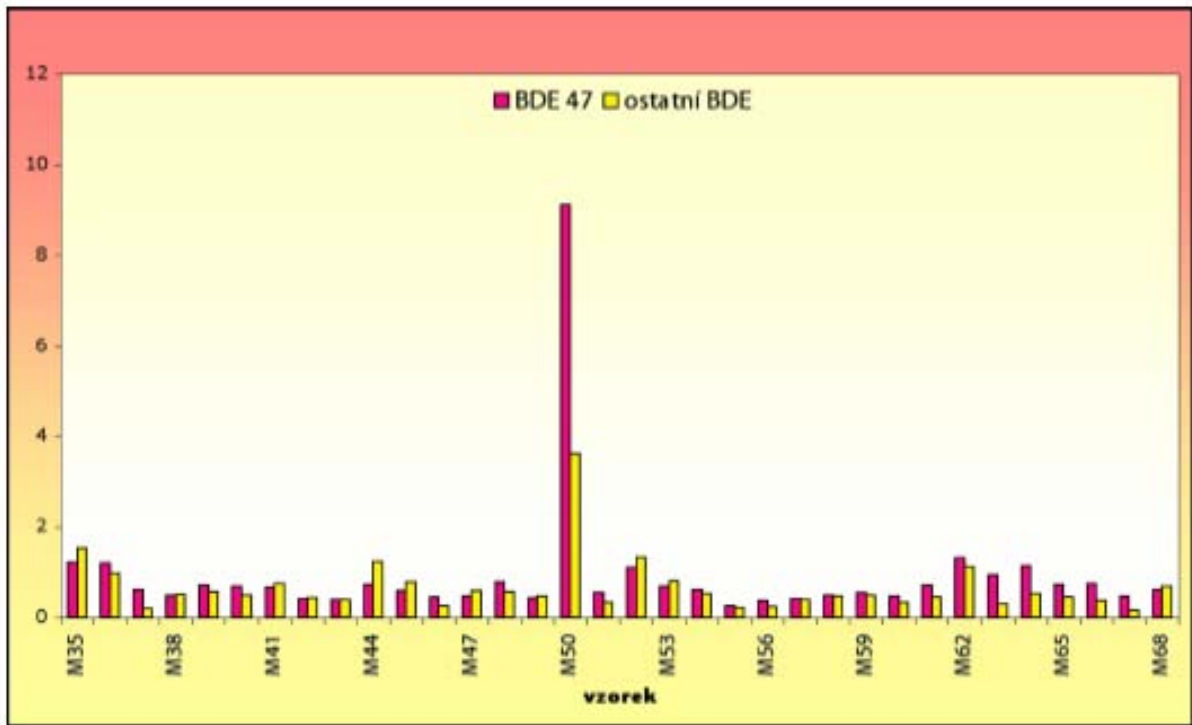
Dominantním kongenerem u všech analyzovaných vzorků mateřského mléka byl BDE 47, jehož příspěvek k celkovému obsahu se pohyboval v širokém rozmezí 25 – 80 % všech PBDE u jednotlivých vzorků (Obrázek 10 a – f). Dalšími kongenery, které byly identifikovány téměř ve všech analyzovaných vzorcích byly BDE 99, 100 a 153. Kongenery BDE 28, 49, 66, 85, 154 a 183 byly identifikovány pouze u některých vzorků. Nejvyšší hladiny PBDE byly nalezeny ve vzorcích 50, 85, 118, 141 a 144, které několikanásobně převyšovaly ostatní. HBCD se vyskytoval pouze u 11 vzorků. Obrázky 11 a 12 ukazují jak široké rozmezí procentuálního zastoupení se vyskytuje v jednotlivých vzorcích mateřského mléka. Při srovnání dvou vzorků (53 a 100) u kterých byly identifikovány pouze 4 kongenery je vidět, že zatímco je kongener BDE 47 u vzorku 100 zastoupen 57 %, u vzorku 53 je zastoupen pouze 46 %. Podobně při srovnání vzorků se 6 identifikovanými kongenery byl například obsah kongeneru BDE 85 u vzorku 114 11 %, zatímco u vzorku 127 tvořil pouze 4 %.

Obrázek 10 a – f: Porovnání obsahu BDE 47 a ostatních BDE u jednotlivých vzorků mateřského mléka (ng/g lipidů)

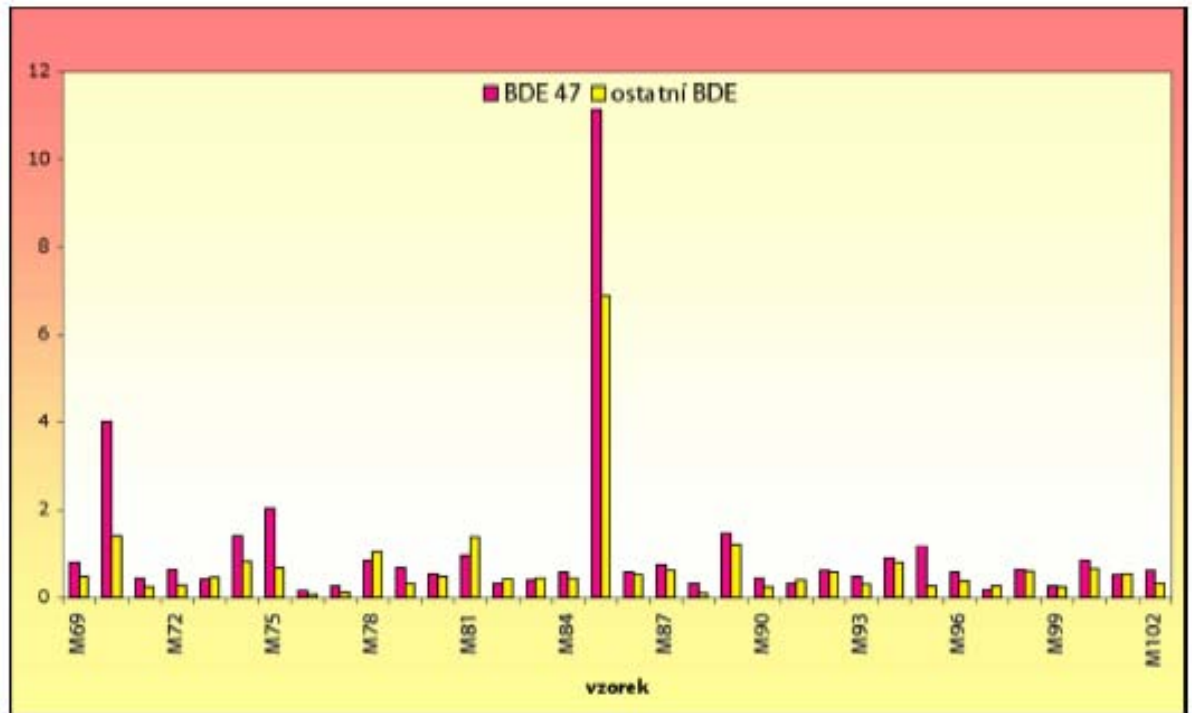
a)



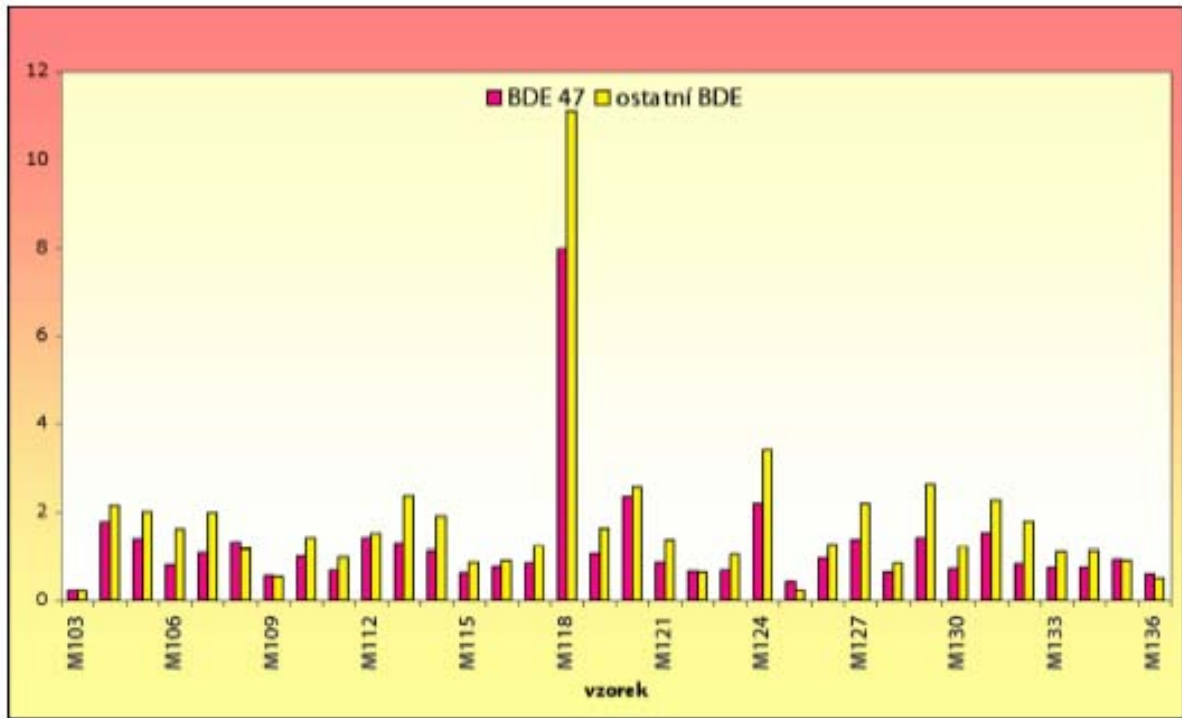
b)



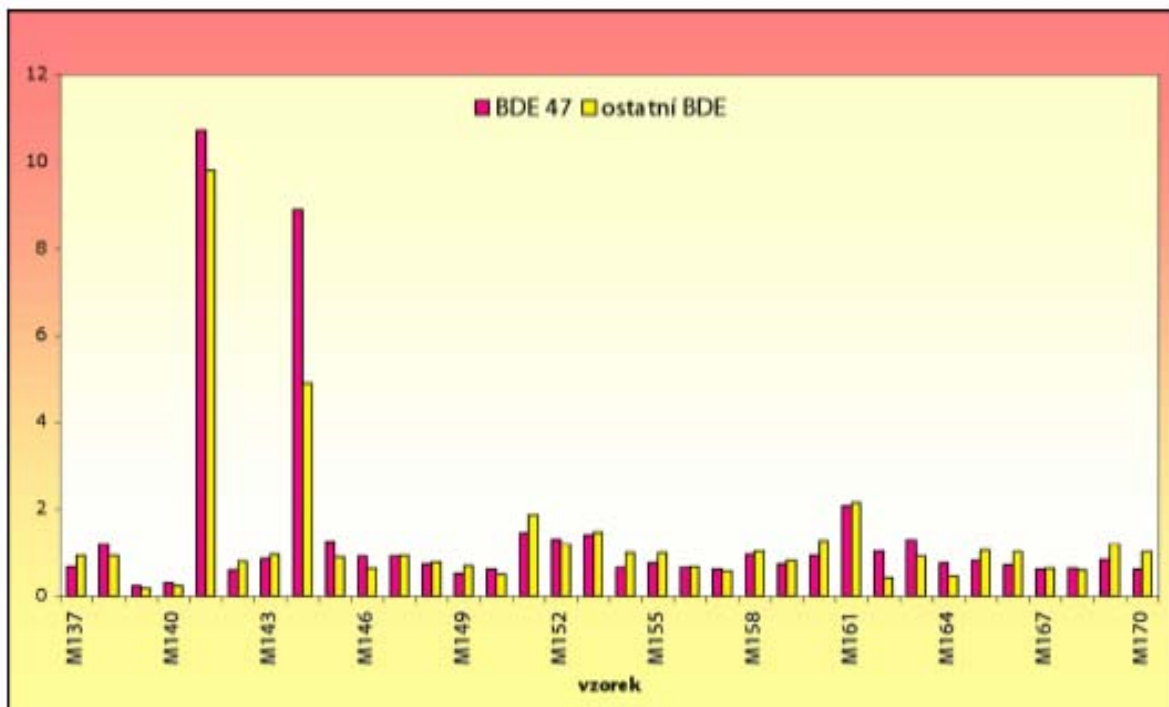
c)



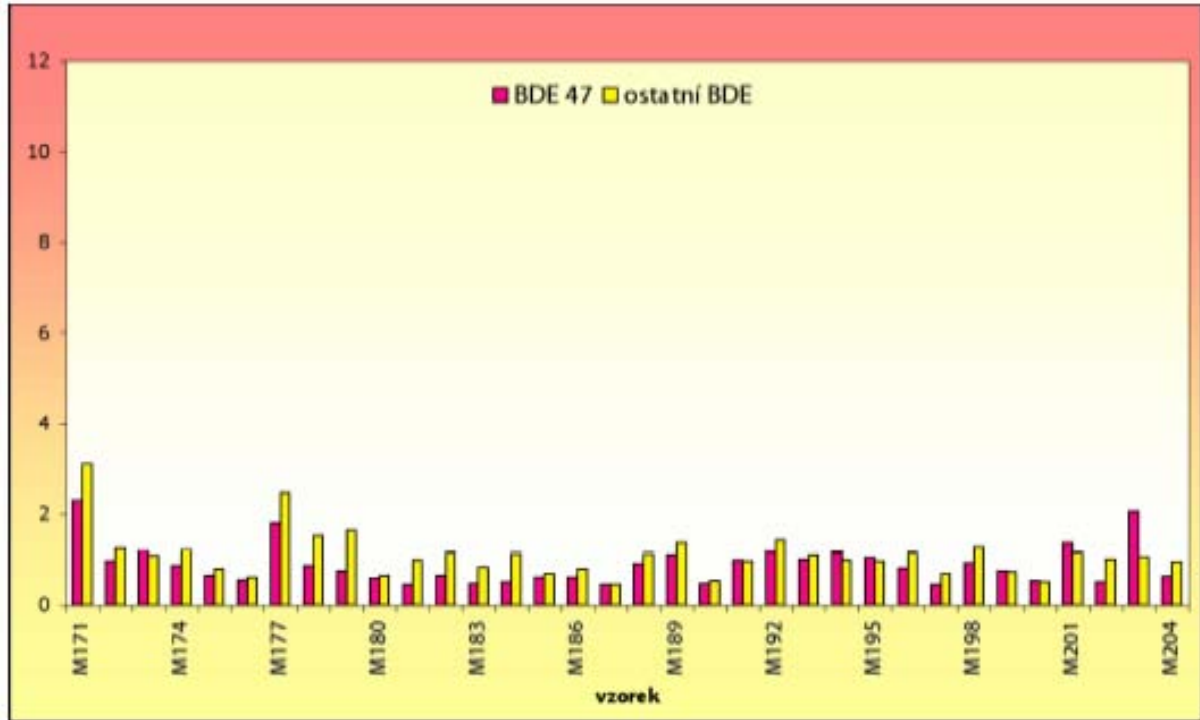
d)



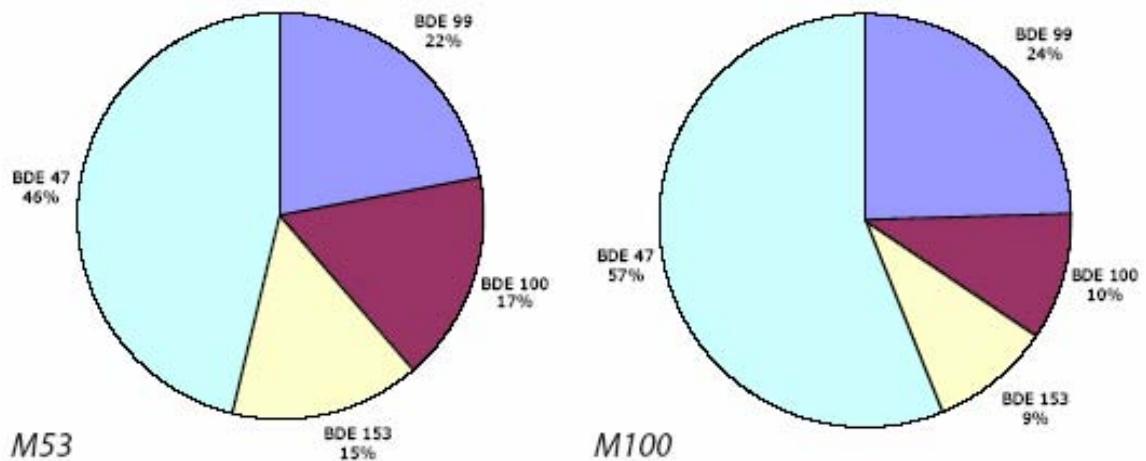
e)



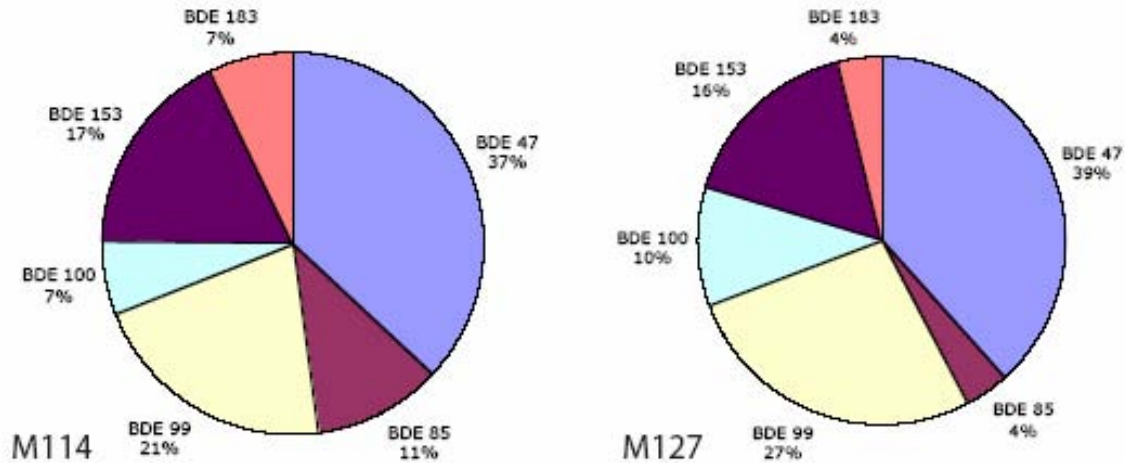
f)



Obrázek 11 a, b: Příklad rozdílů v zastoupení jednotlivých PBDE kongenerů ve vybraných vzorcích mateřského mléka se 4 identifikovanými kongenery uvedeno v hmotnostních % - celkový obsah viz obr.10)



Obrázek 12 a, b: Příklad rozdílů v zastoupení jednotlivých PBDE kongenerů ve vybraných vzorcích mateřského mléka se 6 identifikovanými kongenery (uvedeno v hmotnostních % - celkový obsah viz obr.10)



4.1.3. Statistické zhodnocení výsledků získaných analýzou a dat z dotazníků

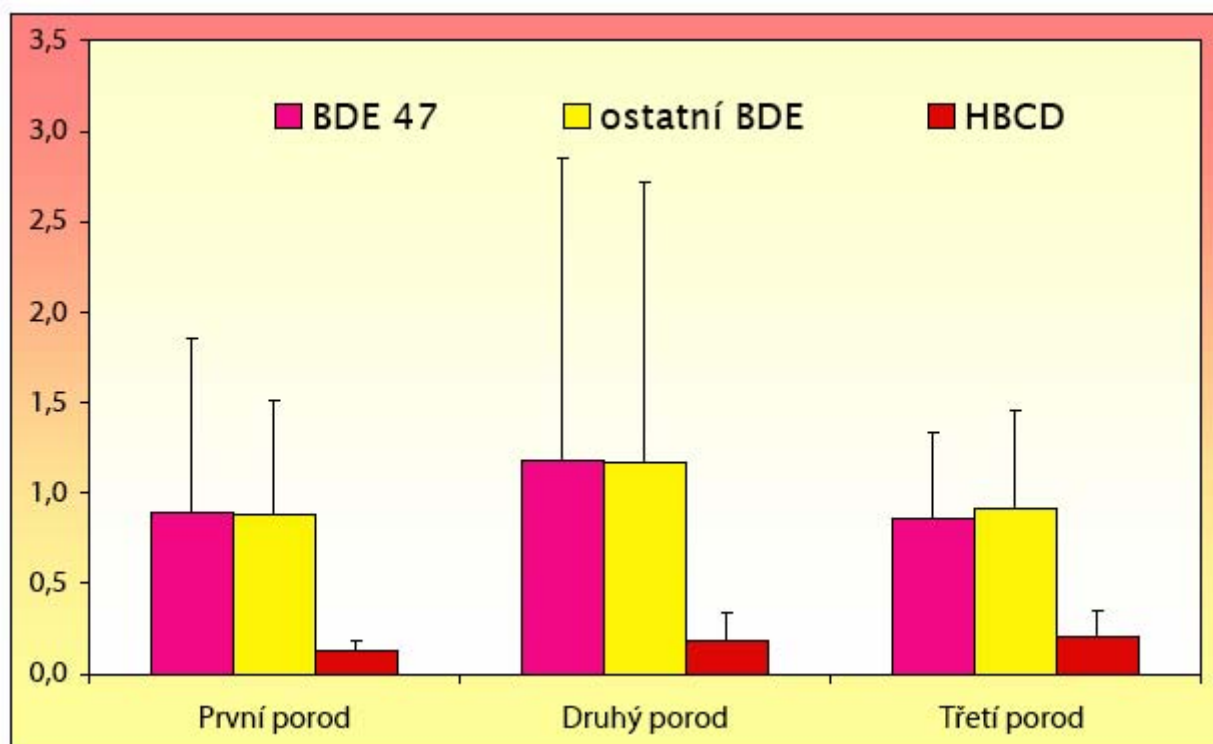
Pro získání informace o hlavních zdrojích expozice PBDE byly matky poskytující mateřské mléko požádány o vyplnění speciálního dotazníku. Pro každý parametr z dotazníku byla prověřována případná existence korelace s hladinami PBDE ve vzorcích (viz Tabulka XVII). Významná korelace (hodnota korelačního koeficientu $> 0,15$ na hladině $\alpha = 0,01$ pro daný soubor dat) byla prokázána u parametru používání osobních počítačů a sledování TV, koncentrace PBDE korelovaly těž s obsahem tuku v mateřském mléce. Vliv jednotlivých parametrů je patrný z Obrázků 13 – 17. U 56 matek se podařilo získat druhý odběr mléka po 3 měsících po porodu. Porovnáním vybraných výsledků prvních a druhých odběrů je patrné, že kojením dochází pouze k mírnému poklesu polybromovaných difenyletherů, což dokumentuje Obrázek 18 (nelze vyloučit, že díky trvalému příjmu PBDE je jejich pokles způsobený vylučováním prostřednictvím mateřského mléka kompenzován). Tuto skutečnost také dokumentuje korelace mezi hladinami PBDE v primárních a sekundárních vzorcích mateřského mléka. Jak je patrné z Tabulky XVIII, u všech sledovaných kongenerů byla zjištěna velmi vysoká korelace. V další fázi statistického zhodnocení generovaných výsledků bylo provedeno testování variability získaných dat pomocí statistického programu Statistica 6.1 – faktorová analýza (Varimax). Bylo zjištěno 5 hlavních faktorů, které přispívají z 52 % k celkové variabilitě dat (viz. Tabulka XIX). Z nich nejvýznamnější je používání elektroniky (TV, PC), jejíž příspěvek tvoří 16 % (Obrázek 19). Námi zjištěné výsledky byly také srovnány se zahraničními studiemi (viz obrázek 20). PBDE zjištěné v českých vzorcích byly srovnatelné s koncentracemi nalezenými v Japonsku či Finsku, ovšem jsou mnohem nižší než nálezy ve Švédsku či Kanadě. Rozdílnost hladin PBDE v mateřském mléce může být způsobena rozdílnou úrovní expozice (z dietárních nebo případně jiných zdrojů) populace v jednotlivých regionech světa.

Tabulka XVII.: Korelace zjišťovaných parametrů s hladinou BDE 47 a ostatních BDE
($n = 204$, $\alpha = 0,01$)

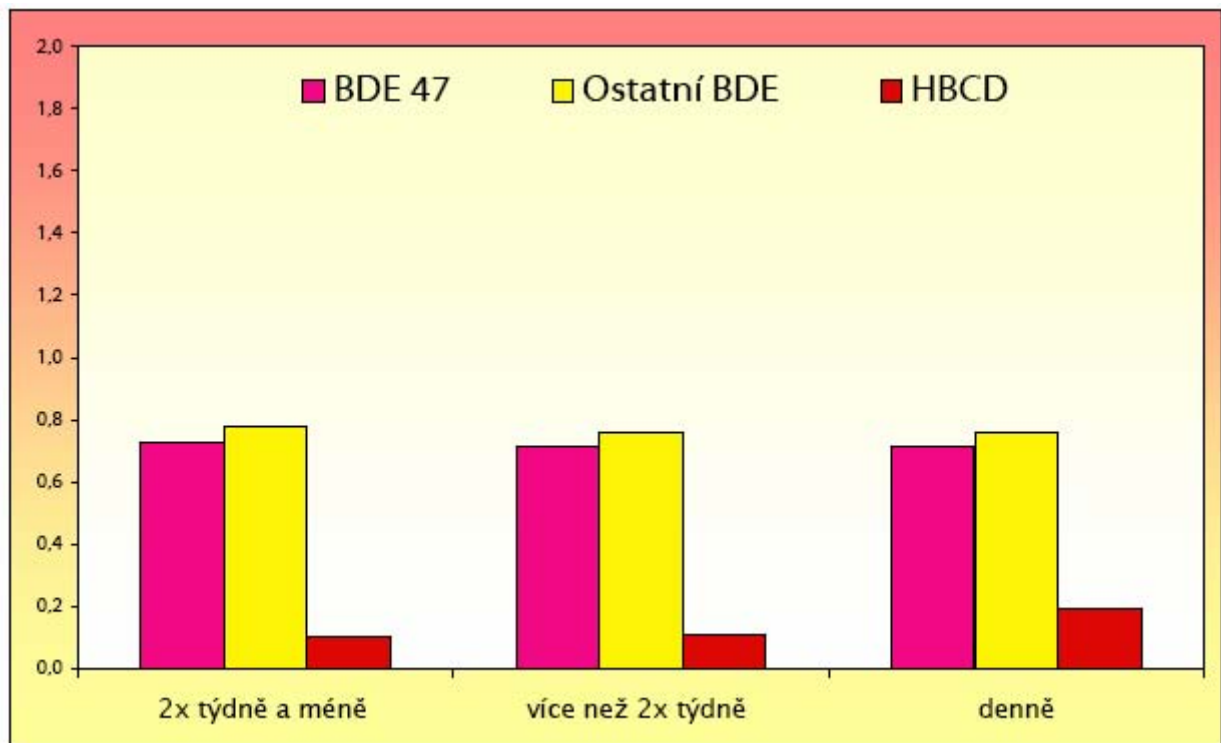
parametr	BDE 47	ostatní BDE
počet dětí - NCH	0,05	0,07
věk matky - AGE	0,13	0,16
váha matky - WEG	0,03	0,03
frekvence konzumace ryb - FISH	0,03	0,04
frekvence konzumace mléčných produktů - MILK	0,06	0,05
obsah tuku v konzumovaných mléčných produktech - MILKFAT	0,02	0,02
frekvence konzumace sýrů - CHES	0,007	0,02
obsah tuku v konzumovaných sýrech - CHESFAT	0,03	0,03
kouření - SMK	0,09	0,07
frekvence používání osobních počítačů - COMP	0,23	0,25
frekvence sledování TV - TV	0,19	0,16
obsah tuku v mateřském mléce - LIP	0,15	0,17

Poznámka: Tučně jsou vyznačeny korelační koeficienty udávající významnou korelaci.

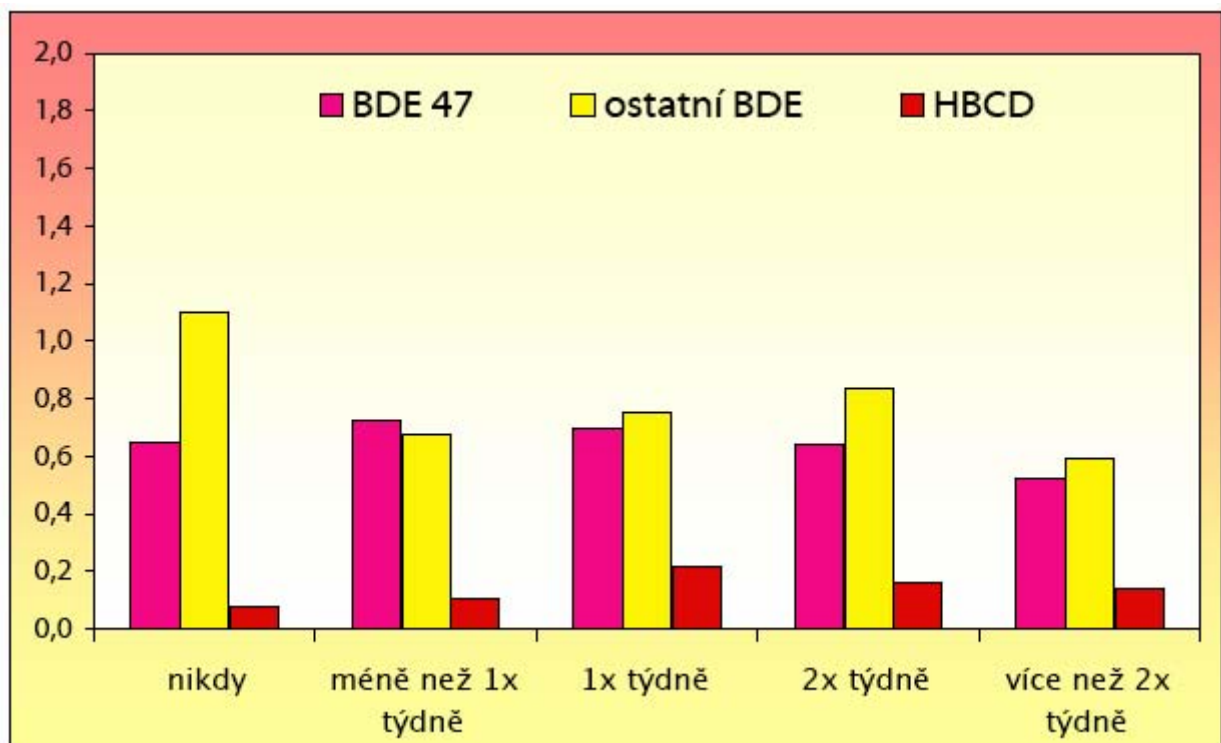
Obrázek 13: Závislost obsahu PBDE a HBCD (ng/g lipidů) na počtu porodu



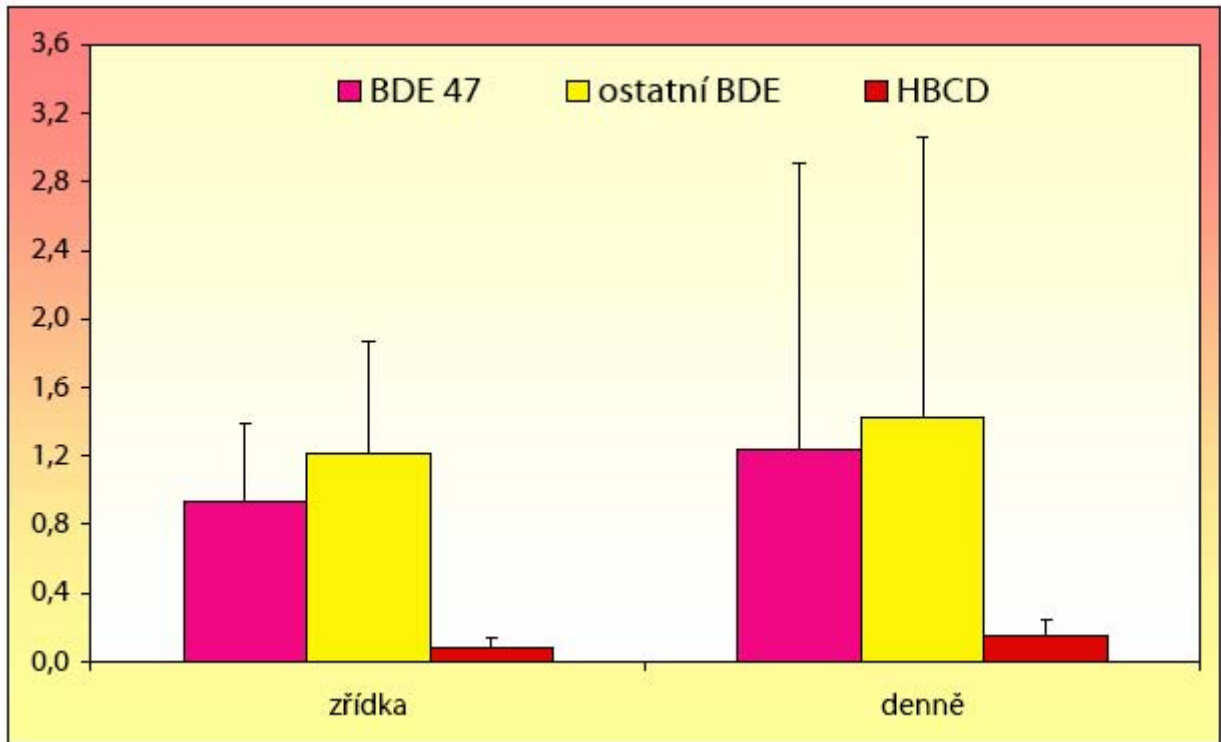
Obrázek 14: Závislost obsahu PBDE a HBCD (v ng/g lipidů) na konzumaci mléčných výrobků



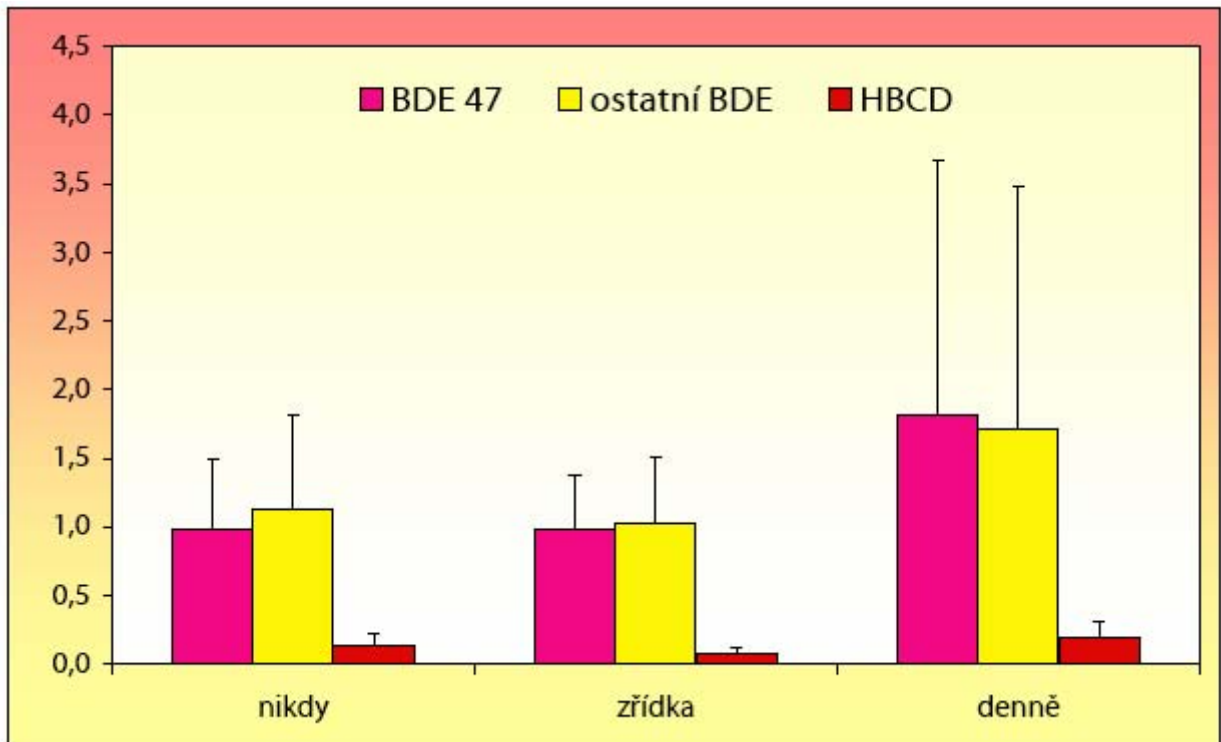
Obrázek 15: Závislost obsahu PBDE a HBCD (ng/g lipidů) na konzumaci ryb



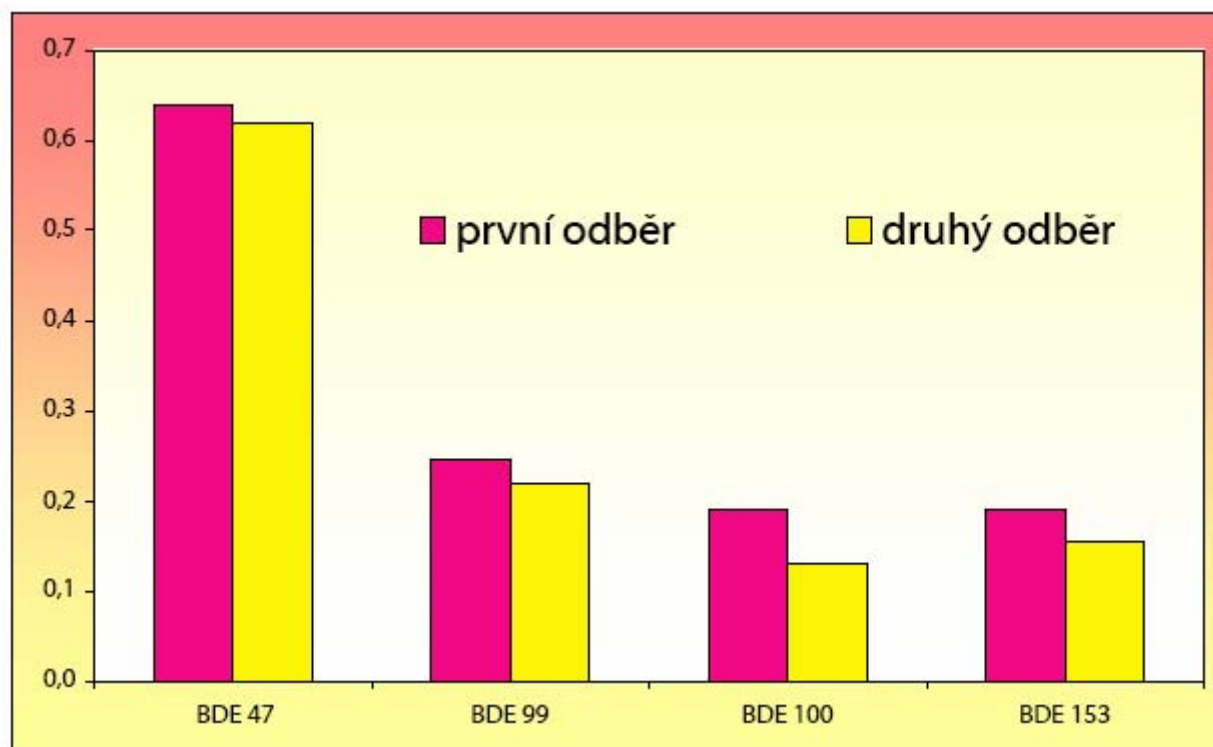
Obrázek 16: Závislost obsahu PBDE a HBCD (v ng/g lipidů) na používání televizorů



Obrázek 17: Závislost obsahu PBDE a HBCD (ng/g lipidů) na používání počítačů



Obrázek 18: Porovnání obsahu vybraných PBDE kongenerů v prvních a druhých odběrech mateřského mléka v ng/g lipidů



Tabulka XVIII: Korelace mezi nálezy PBDE ve vzorcích mateřského mléka z prvních a druhých odběrů ($n = 39$, $\alpha = 0,01$)

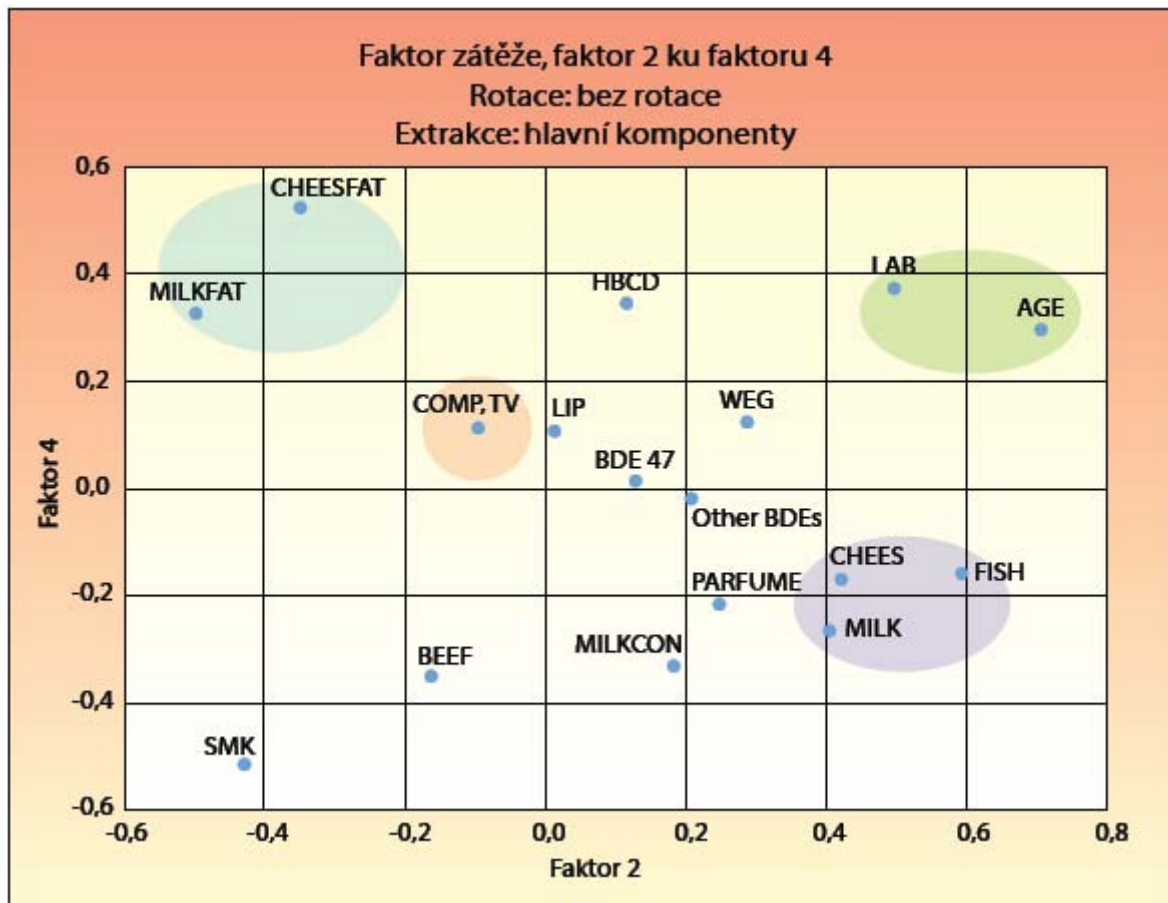
analyt	korelační koeficient
BDE 28	0.81
BDE 47	0.99
BDE 49	0.66
BDE 66	1.00
BDE 85	1.00
BDE 99	0.75
BDE 100	0.94
BDE 153	0.95
BDE 154	0.66
BDE 183	0.81

Pozn.: Na hladině $\alpha = 0,01$ pro $n = 39$ je významnou korelací, je-li korelační koeficient $> 0,40$

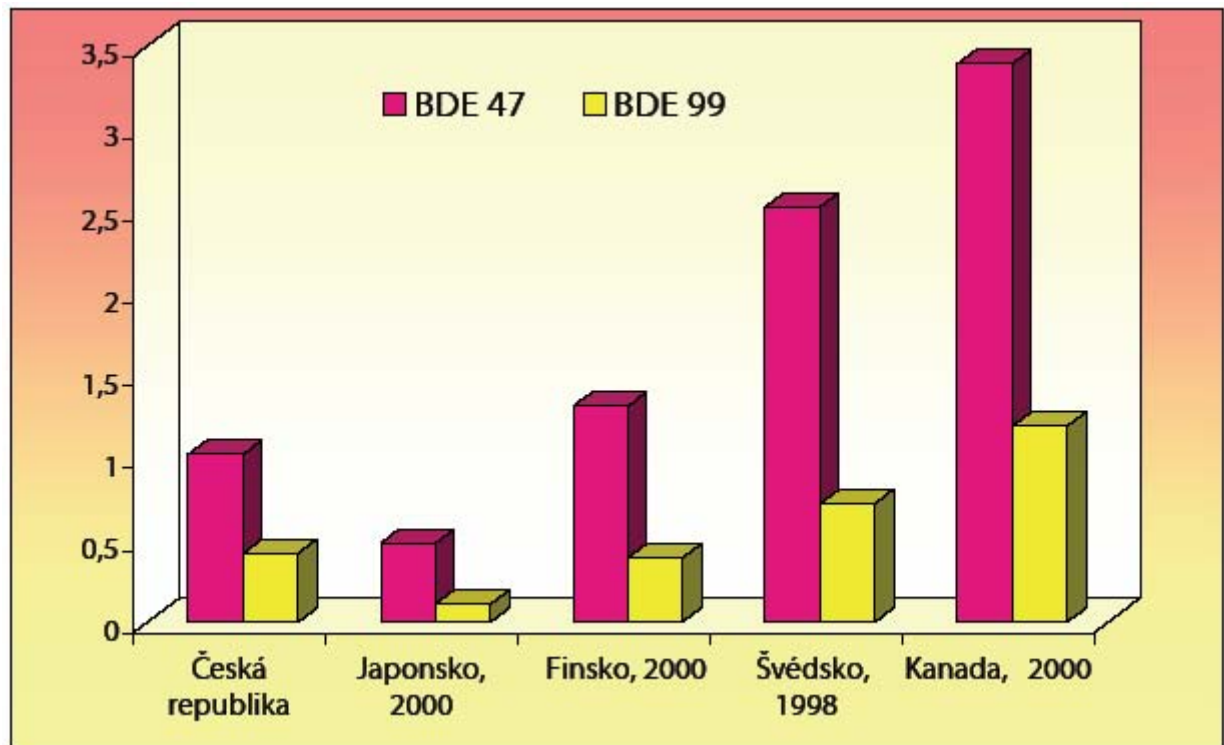
Tabulka XIX: Faktory přispívající nejvíce k variabilitě dat

parametr	příspěvek k variabilitě dat
používání elektroniky (TV, PC) - COMP +TV	16 %
biologické faktory (věk, počet dětí) - NCH, AGE	10 %
hladiny PBDE	10 %
obsah lipidů v konzumovaných mléčných produktech - CHESFAT, MILKFAT	8 %
konzumace produktů živočišného původu (mléčné produkty, ryby) - MILK, CHES, FISH	8 %

Obrázek 19: Rozdělení jednotlivých faktorů ovlivňujících variabilitu dat



Obrázek 20: Srovnání nálezů PBDE v mateřském mléce (ng/g lipidů) s vybranými zahraničními studii



4.2. Výsledky stanovení PBDE a HBCD ve vzorcích ryb

Jak již bylo v teoretické části několikrát zmíněno, BFR jsou často nalézány ve vodním ekosystému. Pro posouzení rozsahu kontaminace jsou jako vhodné bioindikátory nejčastěji používány ryby.

4.2.1. Původ vzorků a metoda stanovení

V rámci provedené studie byl pomocí zavedeného postupu využívajícího techniku GC–MS (NCI) vyšetřen soubor vzorků ryb na přítomnost PBDE a HBCD, které byly odebrány v průběhu let 2001 – 2002. Jednotlivé vzorky pocházely z lokalit nacházejících se na řekách Tiché Orlici (Červená Voda, Králíky, Lichkov), Vltavě (Hluboká, Klecany, Podolí) a Labi (Kunětice, Valy, Hřensko). Analyzovaný soubor obsahoval individuální vzorky svaloviny, jater a gonád několika druhů ryb, které se běžně vyskytují v českých řekách: jelec tloušť (*Leuciscus cephalus*), parma obecná (*Barbus barbus*), cejn velký (*Abramis brama*), okoun říční (*Perca fluviatilis*), pstruh obecný (*Salmo trutta*). Analyzováno bylo celkem na 170 směsných vzorků, které vznikly zpracováním 2 – 7 kusů ryb v závislosti na jejich velikosti.

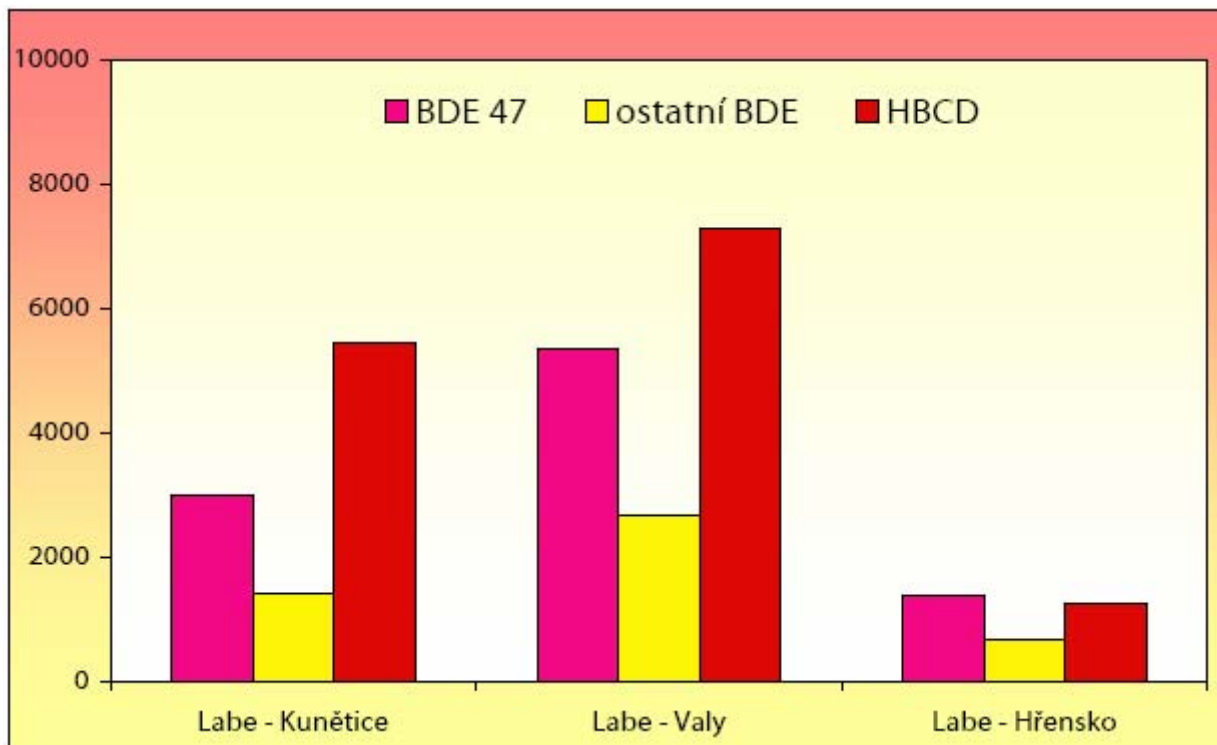
4.2.2. Porovnání nálezů PBDE a HBCD ve vzorcích ryb

Ve všech vzorcích, které byly podrobeny analýze na přítomnost PBDE, byly zjištěny nálezy kongenerů BDE 47, 100 a 154. Až na jednu výjimku (vzorek pocházející z lokality Červená Voda na řece Tiché Orlici) byl detekován i kongener BDE 153. Ostatní kongenery (BDE 28, 49, 85 a 99) byly nalezeny pouze u některých vzorků a kongenery BDE 66 a 183 nebyly detekovány ani jedenkrát. Na Obrázcích 21 až 23 jsou znázorněny nálezy BFR v jednotlivých lokalitách řek Labe, Vltavy a Tiché Orlice. Úroveň kontaminace v daných lokalitách na řece Labi a Vltavě je dokumentována na vzorcích jelce tlouště. Tato ryba byla vybrána jako vzorový druh, neboť byl odebrán ve všech lokalitách. Pro volbu jelce tlouště jako reprezentativního druhu hovoří také hojnost jeho výskytu a relativně nízká variabilita mezi jedinci z jedné oblasti. Kontaminace v lokalitách na řece Tiché Orlici je zachycena na vzorcích pstruha obecného, neboť tento druh jako jediný byl na Tiché Orlici odloven. Pokud jde o nálezy PBDE a HBCD na řece Labi, pak nejvyšší úroveň kontaminace byla zjištěna v lokalitě Valy. Tato oblast se nachází těsně pod průmyslovou aglomerací města Pardubice a vysoké nálezy jsou pravděpodobně způsobeny lokálními zdroji resp. místními průmyslovými podniky. Nálezy v lokalitě Kunětice, která se nachází nad Pardubicemi jsou již podstatně nižší, potenciální zdroje kontaminace jsou zde zřejmě zastoupeny v daleko menší míře, než je tomu v lokalitě Valy. Ve třetí sledované lokalitě (Hřensko) nedosahovaly zjištěné hladiny PBDE a HBCD úrovně ve zbývajících dvou oblastech. Nejvyšší nálezy BFR v lokalitách na řece Vltavě byly zjištěny zejména v oblasti Klecany, která se stejně jako lokalita Valy nachází pod průmyslovou oblastí (tentokrát města Prahy, ve které se opět nachází řada potenciálních zdrojů kontaminace těmito látkami). Ve zbývajících dvou lokalitách - Hluboké nad Vltavou a Podolí byly detekované hladiny PBDE a HBCD již podstatně nižší, což není překvapující vzhledem ke skutečnosti, že se nachází v oblastech bez přítomnosti větších zdrojů kontaminace. Pokud jde o nálezy BFR na řece Tiché Orlici, v žádném vzorku nebyla potvrzena přítomnost HBCD a detekovány byly pouze PBDE. Hladiny PBDE v lokalitách Lichkov a Červená Voda se narušily od lokality Králíky pohybovaly na nízkých úrovních (zejména hladiny v lokalitě Červená Voda se dají považovat za pozadové). Nízké nálezy

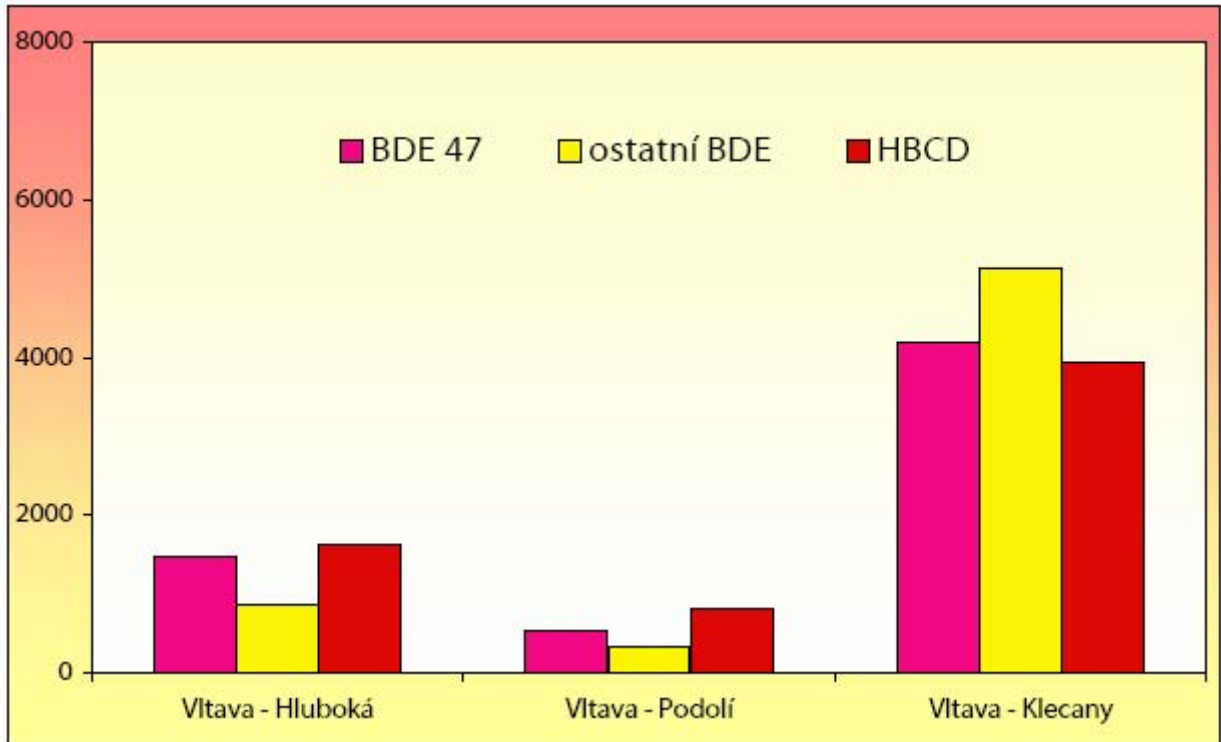
v lokalitách ležících na Tiché Orlici nejsou překvapující, neboť tato řeka neprotéká významnými průmyslovými a městskými aglomeracemi, a proto ve vzorcích z těchto lokalit ani nebyl předpokládán významnější výskyt BFR.

Pokud jde o srovnání nálezů PBDE a HBCD v jednotlivých druzích ryb, pak nejvyšší hodnoty byly zjištěny u parmy obecné (Obrázek 24 a 25). Tento druh vykazoval vyšší tučnost, která byla v souladu s vyšším průměrným věkem vyšetřovaných jedinců, čemuž odpovídají i zvýšené koncentrační hladiny. U cejna velkého a jelce tlouště jsou nálezy zhruba poloviční a nejnižší úroveň kontaminace byla pozorována v případě okouna říčního, což je zástupce dravých ryb nacházející se na vyšší trofické úrovni než ostatní odebrané druhy ryb a vyznačuje se nízkou tučností svaloviny. To má za následek i podstatně nižší nálezy PBDE a HBCD ve svalovině okouna říčního vůči ostatním druhům.

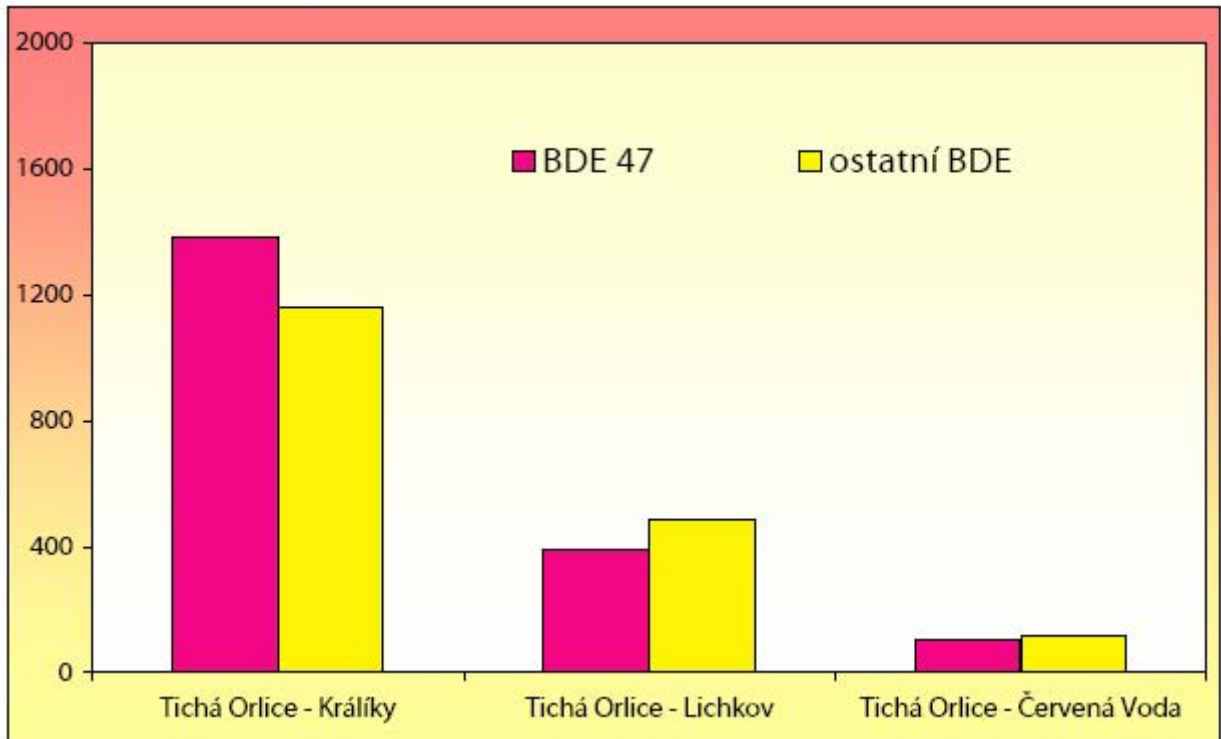
Obrázek 21: Nálezy PBDE a HBCD v lokalitách na řece Labi ve vzorcích jelce tlouště (ng/kg svaloviny)



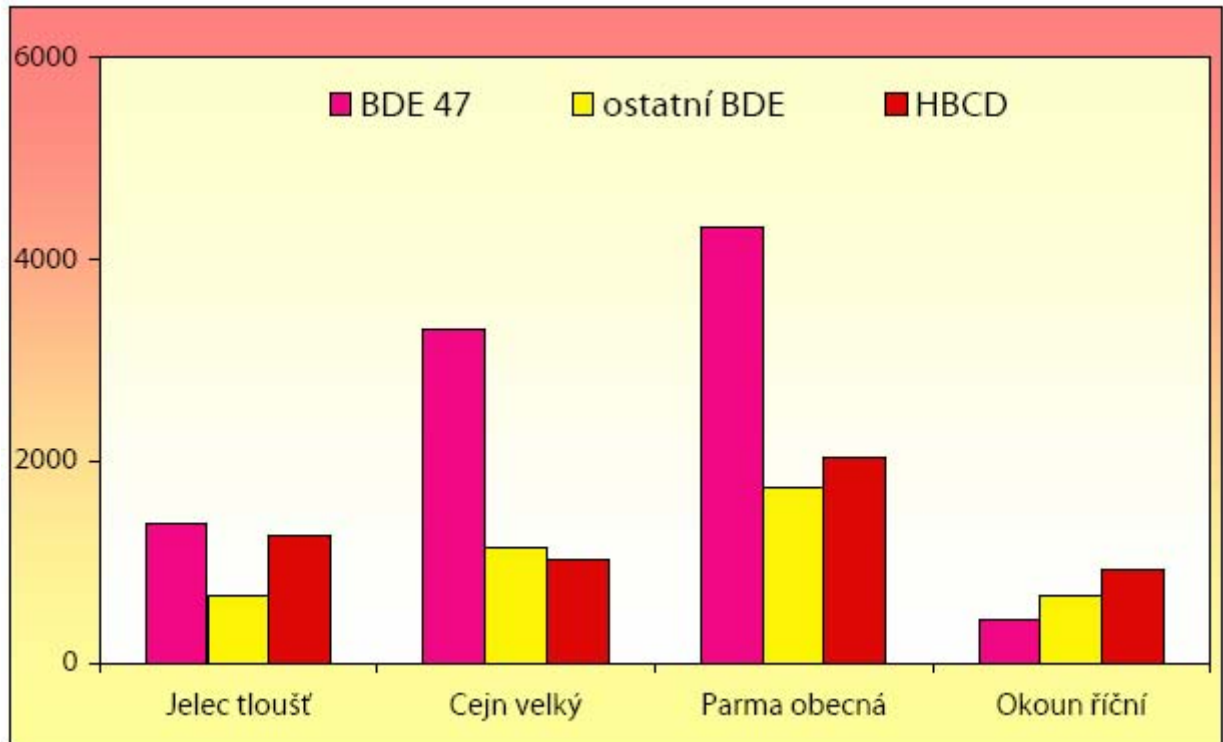
Obrázek 22: Nálezy PBDE a HBCD v lokalitách na řece Vltavě ve vzorcích jelce tlouště (ng/kg svaloviny)



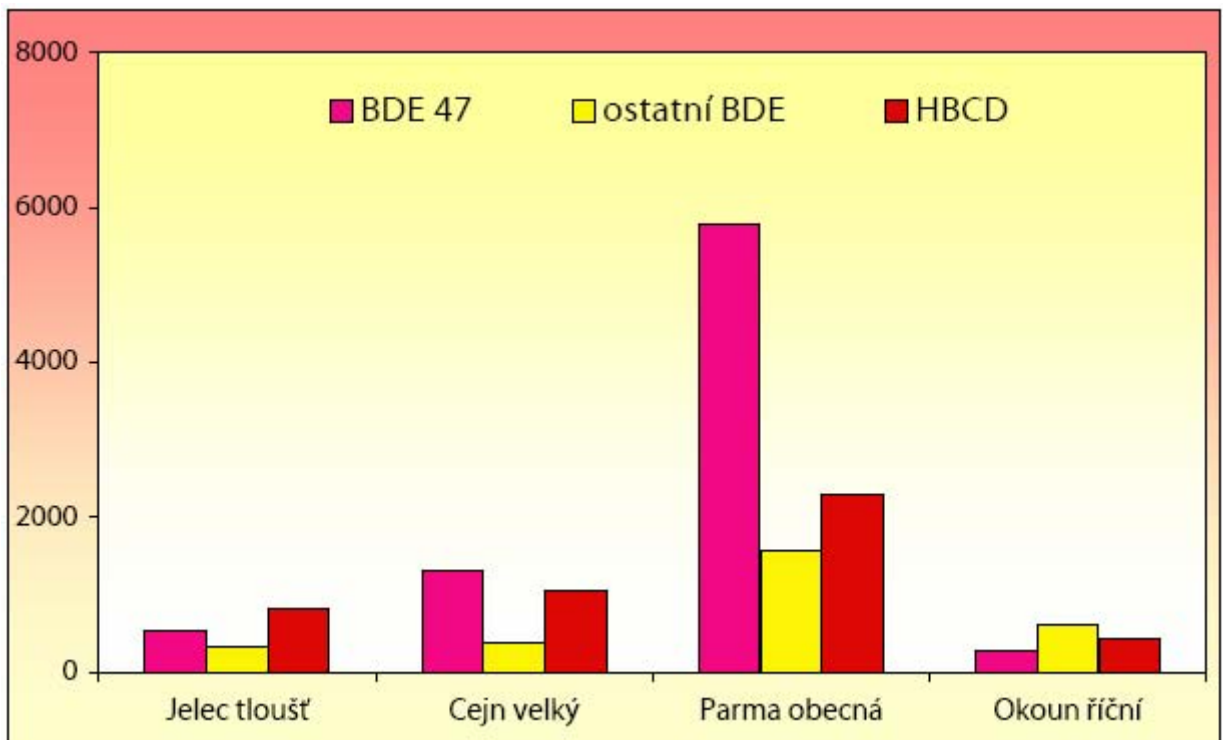
Obrázek 23: Nálezy PBDE a HBCD v lokalitách na řece Tiché Orlici ve vzorcích pstruha obecného (ng/kg svaloviny)



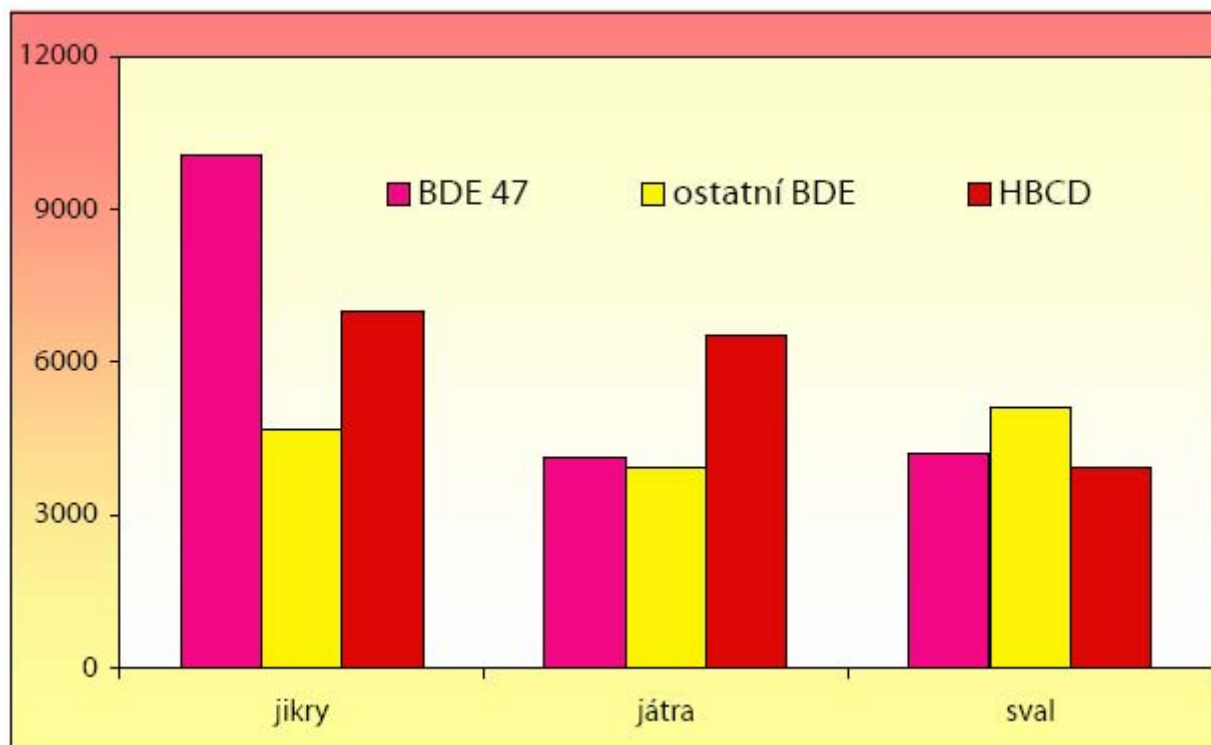
Obrázek 24: Srovnání nálezů PBDE a HBCD ve vzorcích různých druhů ryb (ng/kg svaloviny) odlovených v lokalitě Labe – Hřensko



Obrázek 25: Srovnání nálezů PBDE a HBCD ve vzorcích různých druhů ryb (ng/kg svaloviny) odlovených v lokalitě Vltava – Podolí

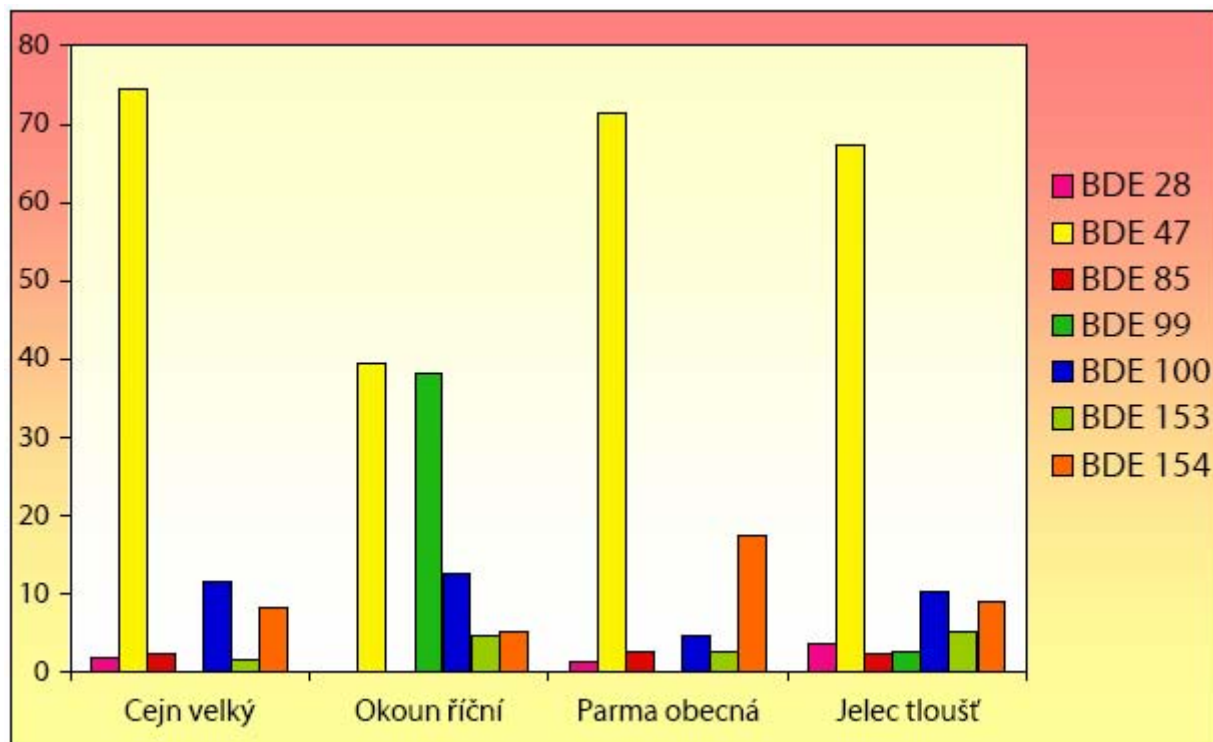


Obrázek 26: Srovnání nálezů PBDE a HBCD ve vzorcích různých druhů matric (ng/kg matrice) jelce tlouště z lokality Vltava - Klecany



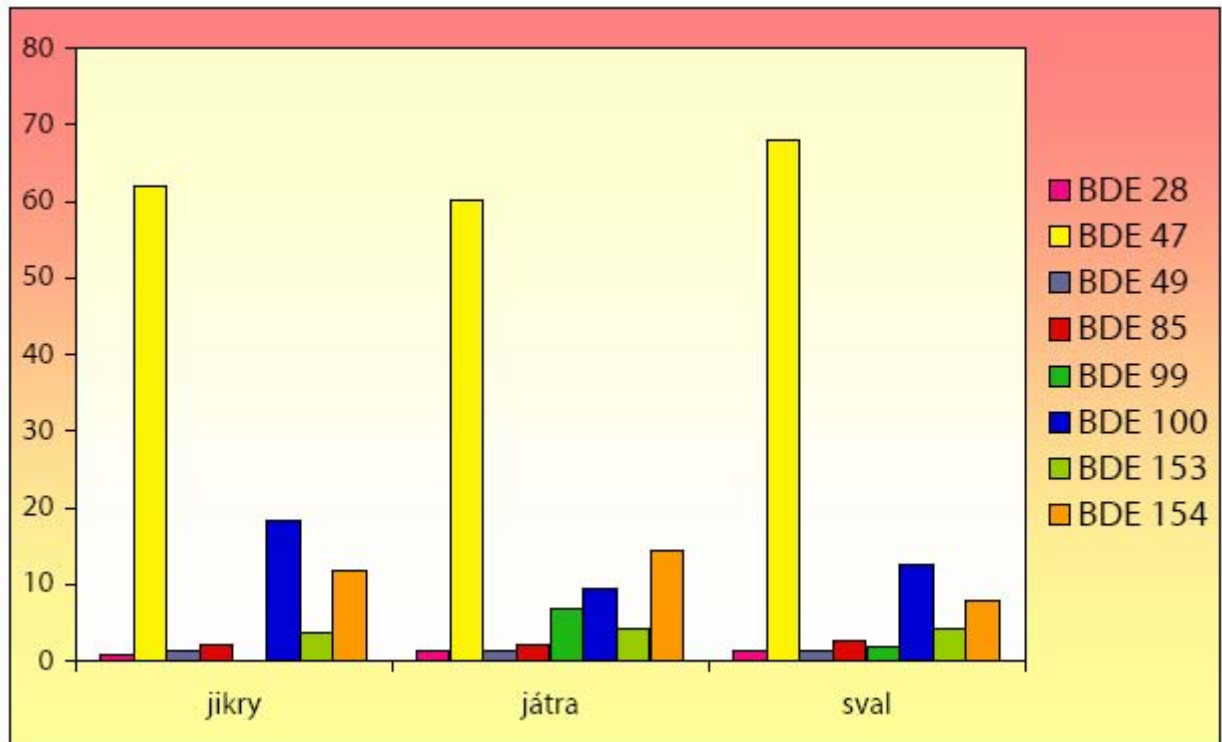
Zajímavé je také porovnání obsahu PBDE v různých matricích. Porovnávány byly jikry, játra a svalovina jelce tlouště z lokality Vltava – Klecany (Obrázek 26). Hladiny BFR ve svalovině a játrech jsou zhruba na stejné úrovni, o něco vyšší nálezy byly zjištěny v jikrách, což nasvědčuje tomu, že tato tkáň by mohla patřit k hlavní bioakumulační části ryb. Co se týče relativního zastoupení jednotlivých kongenerů PBDE ve vzorcích různých druhů ryb odebraných v totožné lokalitě (Labe - Hřensko, viz. Obrázek 27), lze obecně konstatovat, že ve všech rybách je majoritním kongenerem BDE 47, jenž tvoří 40 – 80% z celkového množství PBDE. Tento fakt se nejeví nijak překvapující, neboť tento kongener byl a je majoritní složkou řady průmyslově používaných směsí PBDE (např. Bromkal 70 – 5DE). Trend relativního zastoupení jednotlivých kongenerů je prakticky totožný u jelce, pary a cejna, ovšem ve vzorcích okouna byly zjištěny jisté odlišnosti. Zatímco u ostatních druhů je kongener BDE 99 zastoupen do 10 %, u okouna říčního tvoří 40 % a je spolu s BDE 47 majoritním zástupcem. Tyto rozdíly mohou být způsobeny odlišným metabolismem, případně různými stravovacími návyky.

Obrázek 27: Srovnání zastoupení jednotlivých kongenerů PBDE (v % celkového obsahu) v různých druzích ryb z lokality Labe – Hřensko

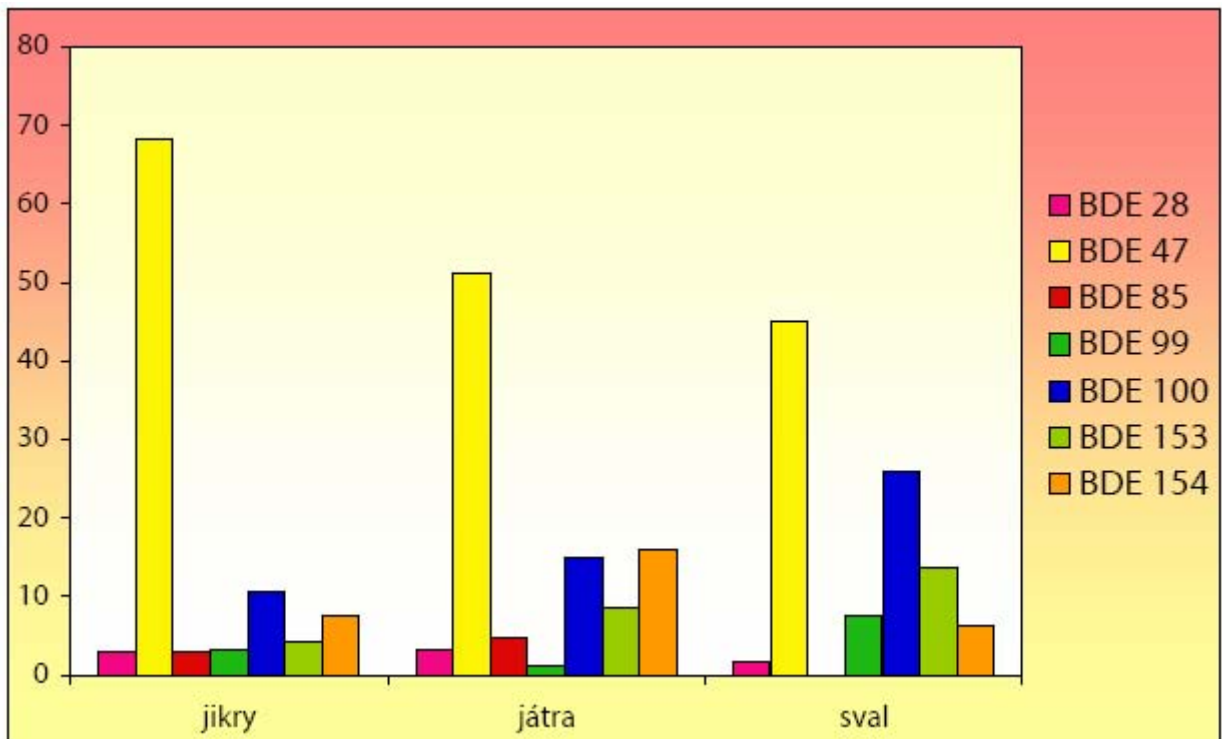


Kromě mezidruhového porovnání jednotlivých kongenerů PBDE bylo provedeno také srovnání mezi jednotlivými tkáněmi cejna velkého a jelce tlouště (Obrázek 28 a 29). Zatímco u cejna velkého nejsou odlišnosti patrné, u jelce tlouště roste zastoupení kongeneru BDE 100 v pořadí jikry < játra < svalovina a to na úkor příspěvku BDE 47, což naznačuje možnou diverzitu v kumulaci kongenerů PBDE v různých tkáních u jelce tlouště.

Obrázek 28: Srovnání zastoupení jednotlivých kongenerů PBDE (v % celkového obsahu) v různých tkáních cejna velkého z lokality Vltava – Klecany



Obrázek 29: Srovnání zastoupení jednotlivých kongenerů PBDE (v % celkového obsahu) v různých tkáních jelce tlouště z lokality Vltava – Klecany



5. Závěry

V rámci provedené studie byly provedeny analýzy polybromovaných difenyl etherů (PBDE) a hexabromocyklohexanu (HBCD) v biotických matricích – mateřském mléce a rybách. Vlastním analýzám předcházela úspěšná validace metody pro stanovení PBDE v mateřském mléce a experimenty vedoucí ke snížení detekčních limitů. Bylo vyšetřeno na dvě stě vzorků mateřského mléka z Olomoucka a na 170 vzorků ryb z několika lokalit na řekách Labi, Vltavě a Tiché Orlici.

Ve vzorcích mateřského mléka byl majoritním kongenerem BDE 47. Ve většině vzorků byly detekovány také kongenery BDE 99, BDE 100, BDE 153 a BDE 154. Ostatní stanovované kongenery (BDE 28, 49, 66, 85 a 183) byly detekovány zřídka.

Ve vzorcích ryb byl také majoritním kongenerem BDE 47, kongenery BDE 66 a BDE 183 nebyly detekovány ani jedenkrát. Zjištěné výsledky dobře potvrzují předpokládanou kontaminaci vyšetřovaných lokalit. Nejvíce kontaminované byly vzorky z lokality Labe – Valy, která se nachází pod aglomerací města Pardubice a vzorky z lokality Vltava – Klecany, což je lokalita, ve které Vltava opouští aglomeraci hlavního města Prahy.

Literatura

1. WHO/ICPS: *Environmental health criteria 192, Flame retardants – general introduction*, World health organization, Geneva, 1997.
2. C. de Wit: *An overview of brominated flame retardants in the environment*, Chemosphere 46, 583 – 624, 2002.
3. U. Sellström, B. Jansson, A. Kierkegaard, C. de Witt, T. Odsjö, M. Olsson: *Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE) in Biological Samples from the Swedish Environment*, Chemosphere 26, 1703 – 1718, 1993.
4. A. Pettersson, M. Karlsson: *Analysis and toxicology of brominated flame retardants with emphasis on PBDEs*, MTM 01-8-PP, Man-Technology Environment Research Centre, Department of Natural Sciences, Orebro University, 1-55, 2001.
5. J. de Boer, K. de Boer, J. P. Boom: *Polybrominated biphenyls and diphenyl ethers*, The handbook of environmental chemistry 3, New types of persistent halogenated compound, 61 – 95, 2000.
6. WHO/ICPS: *Environmental health criteria 162, Brominated diphenyl ethers*, World health organization, Geneva, 1994.
7. P. L. Haglund, D. R. Zook, H. – R. Buser, J. Hu: *Identification and Quantification of Polybrominated Diphenyl Ethers in Baltic Biota*, Environmental Science and Technology 31, 3281 – 3287, 1997. – stejný je i 38
8. F. Rahman, K. Langford, M. Scrimshaw, J. Lester: *Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) flame retardants*, The science of the total environment 275, 1 – 17, 2001.
9. G. Marsh, J. Hu, E. Jakobsson, S. Rahm, A. Bergman: *Synthesis and Characterisation of 32 Polybrominated Diphenyl Ethers*, Environmental Science and Technology 33, 3033 – 3037, 1999.
10. N. J. Bunce, A. D. Konstantinov, B. G. Chittim: *New synthetic methods for polybrominated diphenyl ether congeners*, 111-114, 1999.
11. *Database MSDS*, 2003.
12. J. M. Norris, R.J. Kociba, B.A. Schwetz, J.Q. Rose, C. G. Huminston, G.L. Jewett, P.J. Gehring, J.B. Mailhes: *Toxicology of Octabromobiphenyl and Decabromodiphenyl Oxide*, Environmental health Perspectives 11, 153 – 161, 1975
13. E. Klasson-Wehler, A. Morck, H. Hakk: *Metabolism of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Rat*, The second International Workshop on Brominated Flame Retardants, Stockholm, Sweden, 2001
14. D. Meironyté, K. Norén: *Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Swedish Human Milk. A Time – Related Trend Study, 1972 – 1997*, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 58, 329 – 341, 1999.
15. A. Sjödin, L. Hagmat, E. Klasson – Wehler, K. Kronholm – Diab, E. Jakobsson, A. Bergman: *Flame retardants exposure: Polybrominated Diphenyl Ethers in Blood from Swedish Workers*, Environmental Health Perspectives 107, 643 – 648, 1999.
16. B. Carté, J. Faulkner: *Polybrominated diphenyl ethers from Dysidea chlorea and phyllospongia foliascens*, Tetrahedron 37, 2335 – 2339, 1981
17. M. K. Harju, M. Tysklind: *Multivariate Physico – Chemical Characterisation of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE)*, Organohalogen Compounds 41, 529 – 532, 1999.
18. U. Sellström, A. Kierkegaard, C. de Witt, B. Jansson: *Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Sediment and Fish from a Swedish River*, Environmental Toxicology and Chemistry 17, 1065 – 1071, 1998.

19. N.G. Dodder, B. Strandberg, R.A. Hites: *Concentrations and Spatial Variations of Polybrominated Diphenyl Ethers in Fish and Air from the Northeastern United States*, Organohalogen Compounds 47, 69 – 72, 2000 – stejný je 24
20. A. Bergman, M. Athanasiadou, E. K. Wehler, A. Sjödin: *Polybrominated Environmental Pollutants : Human and Wildlife Exposures*, Organohalogen Compounds 43, 89 – 92, 1999.
21. I. Watanabe, M. Kawano, R. Tatsukawa: *Polybrominated and Mixed Polybromo/chlorinated Dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans in the Japanese Environment*, Organohalogen Compounds 24, 337 – 340, 1995.
22. A.J. Peters, P. Coleman, K.C. Jones: *Organochlorine Pesticides in UK Air*, Organohalogen Compounds 41, 447 – 450, 1999.
23. M. Alaei, J. Luross, D.B. Sergeant, D.C.G. Muir, D.M. Whittle, K. Solomon: *Distribution of Polybrominated Diphenyl ethers in the Canadian Environment*, Organohalogen Compounds 40, 347 – 350, 1999
24. K. Nylund, L. Asplund, B. Jansson, K. Litzen, U. Sellstrom: *Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge*, Chemosphere 24, 1721 – 1730, 1992
25. H. Hagenmaier, J. She, T. Benz, N. Dawidowsky, L. Dusterhoft, C. Lindig: *Analysis of sewage sludge for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenylethers*, Chemosphere 25, 1457 – 1462, 1992
26. J. de Boer, A. van der Horst, P. G. Wester: *PBDEs and PBBs in suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant in- and effluents and biota from the Netherlands*, Organohalogen Compounds 47, 85 – 88, 2000
27. C. R. Allchin, S. Morris, M. Bennett, R. J. Law, I. Russell: *Polybrominated diphenyl ether residues in cormorant (*Phalacrocorax carbo*) livers from England, UK*, Organohalogen Compounds 47, 190 – 193, 2000
28. J. K. Huwe, M. Lorentzen, K. Thuresson, A. Bergman: *Polybrominated diphenyl ethers in chickens*, Organohalogen compounds 47, 429 – 432, 2000
29. B. Jansson, R. Andersson, L. Asplund, K. Litzen, K. Nylund, U. Sellstrom, U. B. Uvemo, C. Wahlberg, U. Wideqvist, T. Odsjo, M. Olsson: *Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment*, Environ. Toxicol. Chem. 12, 1163 – 1174, 1993
30. C. Kruger: *Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers – detection and quantitation in selected foods*, Ph.D. Thesis, University of Munster, Germany
31. J. S. Stanley, P. H. Cramer, K. R. Thornburg, J. C. Remmers, J. J. Breen, J. Schwemberger: *Mass spectral confirmation of chlorinated and brominated diphenylethers in human adipose tissues*, Chemosphere 23, 1185 – 1195, 1991
32. G. Lindstrom, L. Hardell, B. van Bavel, H. Wingfors, E. Sundelin, G. Liljegren, P. Lindholm: *Current level of 2,2',4,4'-tetrabrominated diphenyl ether in human adipose tissue in Sweden – a risk factor for non-Hodgkin's lymphoma?*, Organohalogen Compounds 35, 431 – 434, 1998
33. D. Meironyte Guvenius, K. Noren: *Polybrominated diphenyl ethers in human liver and adipose tissues. A pilot study*, Organohalogen Compounds 40, 379 – 382, 1999
34. T. Strandman, J. Koistinen, H. Kiviranta, P. J. Vuorinen, J. Tuomisto, T. Vartiainen: *Levels of some polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish and human adipose tissue in Finland*, Organohalogen Compounds 40, 355 – 358, 1999
35. M. Meneses, H. Wingfors, M. Schumacher, J. L. Domingo, G. Lindstrom, B. van Bavel: *Polybrominated diphenyl ethers detected in human adipose tissue from Spain*, Chemosphere 39, 2271 – 2278, 1999

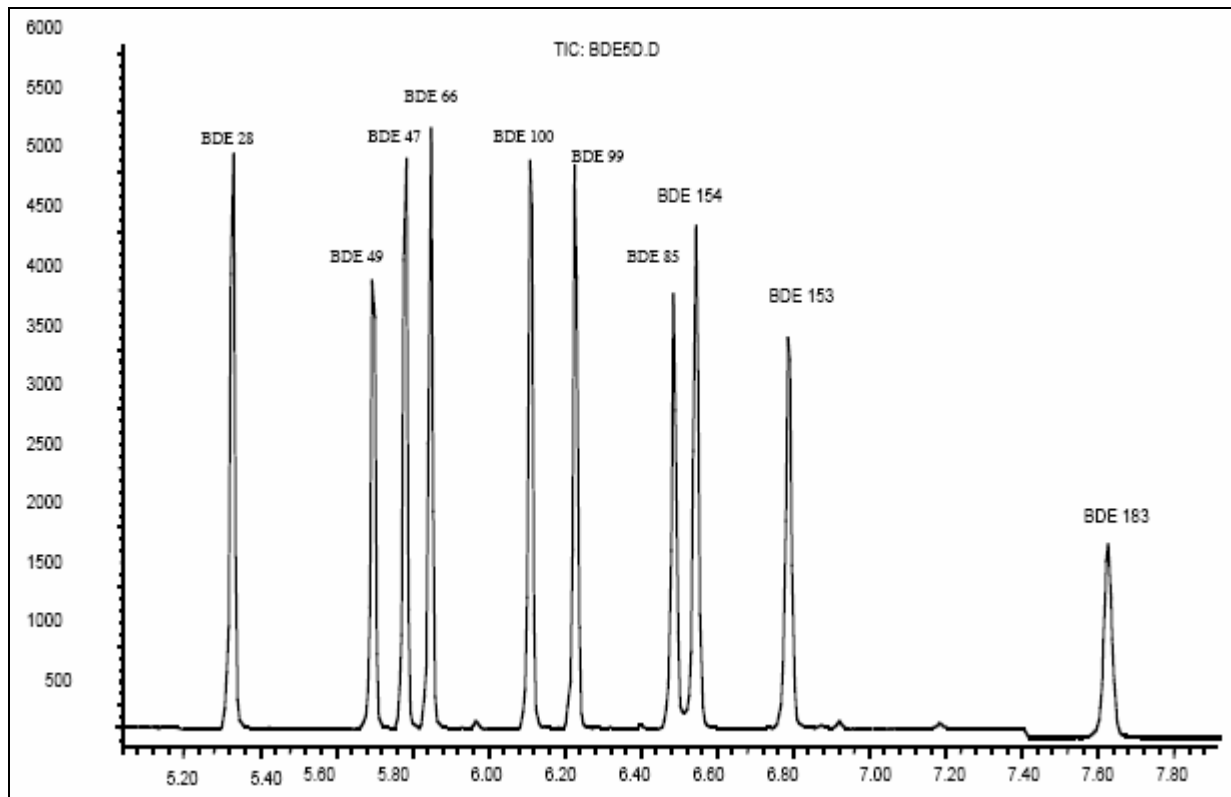
36. J. She, J. Winkler, P. Visita, M. McKinney, M. Petreas: *Analysis of PBDEs in seal blubber and human breast adipose tissue samples*, *Organohalogen Compounds* 47, 53 – 56, 2000
37. M. Nordstrom, L. Hardell, G. Lindstrom, H. Wingfors, K. Hardell, A. Linde: *Concentrations of organochlorines related to titers to Epstein-Barr virus early antigen IgG as risk factor for hairy cell leukemia*, *Environmental Health Perspectives* 108 (5), 441 – 445, 2000
38. J. de Boer, L. W. Robertson, F. Dettmer, H. Wichmann, M. Bahadir: *Polybrominated diphenylethers in human adipose tissue and relation with watching television – a case study*, *Organohalogen Compounds* 35, 407 – 410, 1998
39. A. Covaci, J. de Boer, J. J. Ryan, P. Schepens: *Determination of PBDEs in human adipose tissue by large volume injection narrow bore (0.1 mm id) capillary gas chromatography-electron impact low resolution mass spectrometry*, *The second International Workshop on Brominated Flame Retardants*, Stockholm, Sweden, 2001
40. E. Klasson Wehler, L. Hovander, A. Bergman: *New organohalogenes in human plasma – identification and quantification*, *Organohalogen Compounds* 33, 420 – 425, 1997
41. C. Schroter-Kermani, D. Helm, T. Herrmann, O. Papke: *The German environmental specimen bank – applications in trend monitoring of polybrominated diphenyl ethers in human blood*, *Organohalogen Compounds* 47, 49 – 52, 2000
42. A. Sjodin, L. Hagmar, E. Klasson-Wehler, K. Kronholm-Diab, E. Jakobsson, A. Bergman: *Flame retardant exposure – polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in blood from Swedish workers*, *Environmental Health Perspectives* 107, 643 – 648, 1999
43. D. G. Patterson Jr., A. Sjodin, A. Bergman: *Brominated flame retardants in serum from US blood donors*, *Organohalogen Compounds* 47, 45 – 48, 2000
44. J. Nagayama, T. Takasuga, H. Tsuji: *Contamination levels of brominated flame retardants, dioxins and organochlorine compounds in the blood of Japanese adults*, *The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants*, Stockholm, Sweden, 2001
45. C. Thomsen, K. Janak, E. Lundanes, G. Becher: *Determination of phenolic flame-retardants in human plasma using solid-phase extraction and gas chromatography-electron-capture mass spectrometry*, *Journal of Chromatography B, Biomedical Sciences and Applications* 750 (1), 1 – 11, 2001
46. J. J. Ryan, B. Patry: *Determination of brominated diphenyl ethers (BDEs) and levels in Canadian human milk's*, *Organohalogen Compounds* 47, 57 – 60, 2000
47. T. Strandman, J. Koistinen, T. Vartiainen: *Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in placenta and human milk*, *Organohalogen Compounds* 47, 61 – 64, 2000
48. S. Ohta, D. Ishizaka, H. Nishimura, T. Nakao: *Comparison of polybrominated diphenyl ethers in fish, vegetables and meats and levels in human milk of nursing woman in Japan*, *Chemosphere* 46, 689 – 696, 2002
49. O. Andersson, G. Blomkvist: *Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden*, *Chemosphere* 10, 1051 – 1060, 1981
50. J. de Boer: *Brominated diphenyl ethers in Dutch freshwater and marine fish*, *Organohalogen Compounds* 2, 315 – 318, 1990
51. R.C. Hale, M. J. La Guardia, E. P. Harvey, T. M. Mainor, W. H. Duff, M. O. Gaylor, E. M. Jacobs, G. L. Mears: *Comparison of brominated diphenyl ether fire retardant and organochlorine burdens in fish from Virginia rivers (USA)*, *Organohalogen Compounds* 47, 65 – 68, 2000
52. A. Kierkegaard, U. Sellstrom, C. de Witt, B. Jansson, M. Olsson: *Time trend studies of polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in biological material from the Swedish environment*, Presentation, 5th Nordic Symposium on Organic Pollutants, Roros, Norway

53. C. R. Allchin, R. J. Law, S. Morris: *Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK*, Environmental Pollutants 105, 197 – 207, 1999
54. B. G. Loganathan, K. Kannan, I. Watanabe, M. Kawano, K. Irvine, S. Kumar, H. C. Sikka: *Isomer-specific determination and toxic evaluation of polychlorinated biphenyls, polychlorinated/brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, polybrominated biphenyl ethers, and extractable organic halogen in carp from Buffalo River, New York*, Environmental Science and Technology 29, 1832 – 1838, 1995
55. M.G. Ikonomou, N. Crewe, T. He, M. Fischer: *Polybrominated-diphenyl-ethers in biota samples from coastal British Columbia, Canada*, Organohalogen Compounds 40, 341 – 345, 1999
56. J. de Boer: *Organochlorine compounds and bromodiphenylethers in livers of Atlantic cod (Gadus morhua) from the North Sea*, Chemosphere 18, 2131 – 2140, 1989
57. I. Watanabe, T. Kashimoto, R. Tatsukawa: *Polybrominated biphenylethers in marine fish, shellfish and river and marine sediments in Japan*, Chemosphere 16, 2389 – 2396, 1987
58. S. Ohta, D. Ishizuka, H. Nishimura, T. Nakao, O. Aozasa, Y. Shimidzu, F. Ochiai, T. Kida, H. Miyata: *Real situation of contamination by polybrominated diphenyl ethers as flame retardants in market fish and mother milk of Japan*, Organohalogen Compounds 47, 218 – 221, 2000
59. C. J. Stafford: *Halogenated diphenyl ethers identified in avian tissues and eggs by GC/MS*, Chemosphere 12, 1487 – 1495, 1983
60. B. Jansson, L. Asplund, M. Olsson: *Brominated flame retardants – ubiquitous environmental pollutants?*, Chemosphere 16, 2343 – 2349, 1987
61. D. W. Kuehl, R. Haebler: *Organochlorine, organobromine, metal and selenium residues in bottlenose dolphins (Tursiops truncatus) collected during an unusual mortality event in the Gulf of Mexico, 1990*, Archive of Environmental Contamination and Toxicology 28, 494 – 499, 1995
62. R. J. Law, C. R. Allchin, M. E. Bennett, S. Morris: *Polybrominated diphenyl ethers in the blubber of harbour porpoises (Phocaena phocaena L.) stranded on the coasts of England and Wales*, Organohalogen Compounds 47, 249 – 252, 2000
63. J. de Boer, P. G. Wester, D. Pastor i Rodriguez, W. E. Lewis, J. P. Boon: *Polybrominated biphenyls and diphenylethers in sperm whales and other marine mammals – a new threat to ocean life?*, Organohalogen Compounds 35, 383 – 386, 1998
64. American Chemistry Council: *Data summary and the test plan for hexabromocyclododecane (HBCD)*, 2001
65. WHO/ICPS/ILO: *Hexabromocyclododecane (mixture of isomers)*, International safety card 1413, 2002
66. C. de Witt: *Brominated flame retardants*, Swedish Environmental Protection Agency, Report 5065, Stockholm, Sweden, 1 – 96, 2000
67. M. Remberger, J. Sternbeck, A. Palm, L. Jak, K. Stromberg, E. Brorstrom – Lunden: *The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden*, Chemosphere 54, 9 – 21, 2004
68. E. Eljarrat, A. de la Cal, D. Raldua, D. Barcelo: *Fate and behaviour of brominated flame retardants (PBDEs and HBCD) in Ebro river basin*, 2003, Available on the website IPIMAR – INIAP.IPIMAR.PT
69. WHO/ICPS: *Environmental Health Criteria 172 – Tetrabromobisphenol A and derivatives*, World Health Organization, Geneva, 1995
70. *Tetrabromobisphenol A*, Database Chemicalland.com, 2004

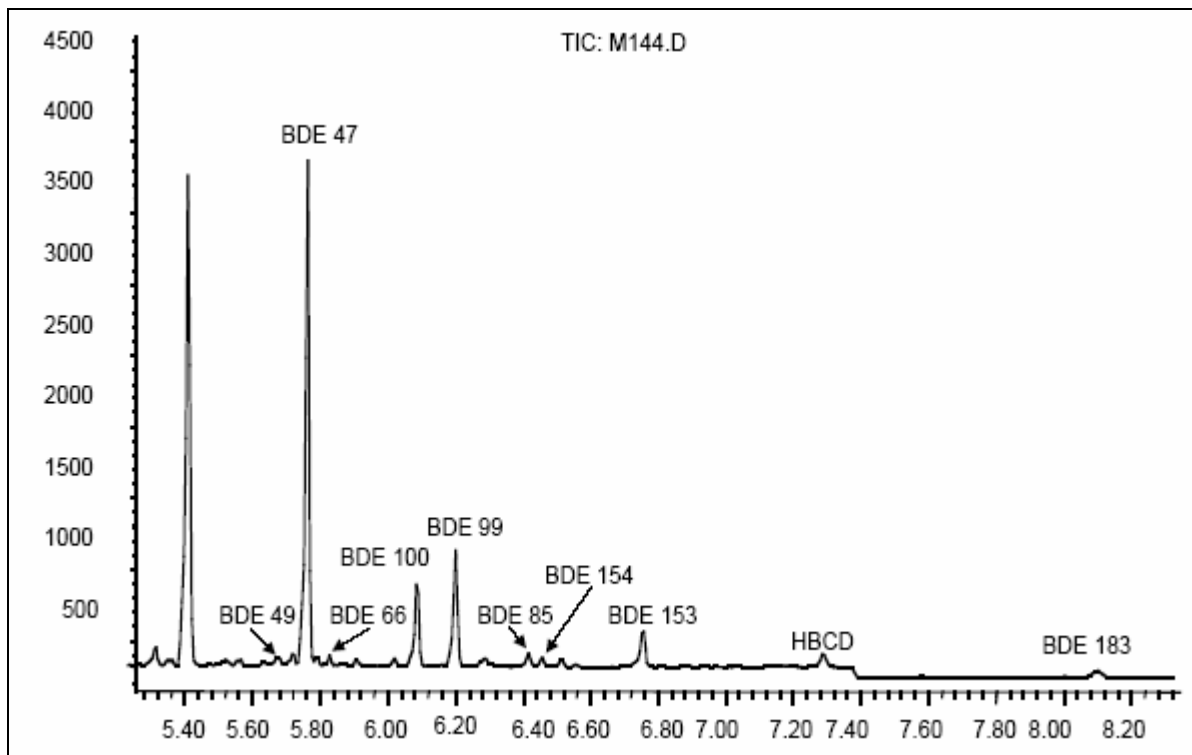
71. K. Jakobsson, K. Thuresson, L. Rylander, A. Sjödin, L. Hagmar, A. Bergman: *Exposure to polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol among the computer technicians*, Chemosphere 46, 709 – 716, 2002
72. U. Sellström, B. Jansson: *Analysis of tetrabromobisphenol A in a product and environmental samples*, Chemosphere 31, 3085 – 3092, 1995
73. J. A. Szymanska, A. Sapota, B. Frydrych: *The disposition and metabolism of tetrabromobisphenol A after a single i. p. dose in the rat*, Chemosphere 45, 693 – 700, 2001
74. A. Covaci, S. Voorspoels, J. de Boer: *Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples – a review*, Environmental International 29, 735 – 756, 2003
75. T. Hyötyläinen, K. Hartonen: *Determination of brominated flame retardants in environmental samples*, Trends in analytical chemistry 21, 13 – 29, 2002
76. da Rosa M.B., Kruger H.U., Thomas S., Zetzsch C.: *Photolytic degradation of decabromdiphenylether, an exploratory study in toluene*, 2002

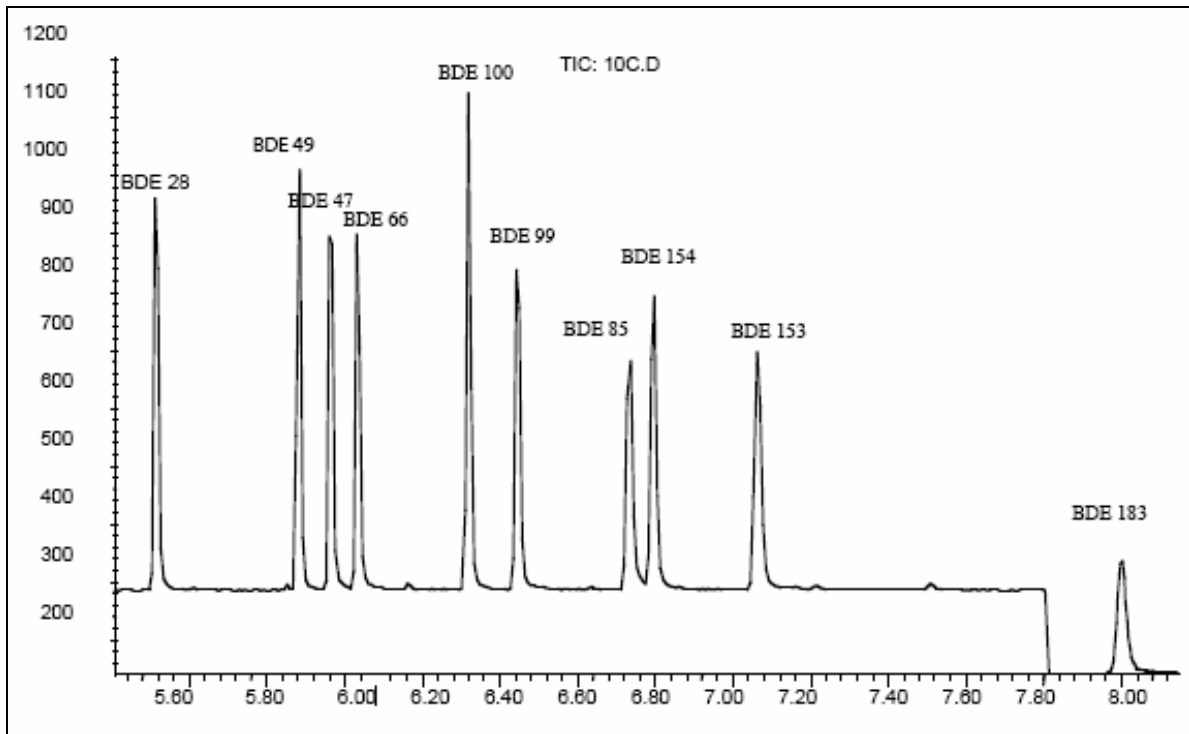
PŘÍLOHA

Chromatografický záznam standardu 5 ng/ml při analýze vzorků mateřského mléka



Chromatografický záznam vzorku mateřského mléka 144



Chromatografický záznam standardu 10 ng/ml při analýze vzorků ryb*Chromatografický záznam vzorku svaloviny okouna říčního z lokality Vltava – Podolí*