



# VĚDECKÝ VÝBOR FYTOSANITÁRNÍ A ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

<b>Klasifikace:</b> 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:

## PERFLUOROVANÉ PERZISTENTNÍ KONTAMINANTY V POTRAVNÍCH ŘETĚZCÍCH

Poznámka:

VVF-10-04

Zpracovatel: Ing. Kateřina Hájková ve spolupráci s Ing. Monikou Tomaniovou, Ph.D.  
a Prof. Ing. Janou Hajšlovou, CSc. (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.phytopsanitary.org>

**OBSAH**

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH PERFLUOROVANÝCH LÁTEK</b> .....	<b>3</b>
2.1	Výroba.....	6
2.2	Použití.....	8
<b>3</b>	<b>ZDROJE A VÝSKYT V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ</b> .....	<b>12</b>
3.1	Průnik do životního prostředí.....	12
3.2	Hladiny perfluorovaných látek v životním prostředí .....	13
3.3	Hladiny perfluorovaných látek v živých organismech.....	13
3.4	Výskyt perfluorovaných látek u člověka .....	19
3.5	Výskyt PFOS v potravinách.....	21
<b>4</b>	<b>OSUD PERFLUOROVANÝCH LÁTEK V PROSTŘEDÍ</b> .....	<b>22</b>
4.1	Biodegradace.....	23
4.2	Bioakumulace .....	25
<b>5</b>	<b>TOXIKOLOGIE</b> .....	<b>27</b>
5.1	Mechanismus toxického účinku .....	27
5.2	Metabolismus .....	27
5.3	Toxické účinky sledované ve vodním ekosystému.....	27
5.3.1	Sladkovodní organismy .....	28
5.3.2	Mořské organismy.....	29
5.4	Toxicita pro savce.....	30
5.4.1	Osud v těle savců .....	30
5.4.2	Akutní toxicita .....	31
5.4.3	Chronická toxicita .....	31
5.4.3.1	PFOS.....	31
5.4.3.2	PFOA.....	33
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>35</b>
<b>7</b>	<b>POUŽITÉ ZKRATKY</b> .....	<b>37</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>39</b>

## 1 ÚVOD

První zmínka o přítomnosti organických sloučenin fluoru v lidské krvi pochází již z roku 1968. Teprve v polovině devadesátých let 20. století však byly potvrzeny nálezy jednoho ze zástupců perfluorovaných sloučenin, perfluorooktanové kyseliny (PFOA), u člověka. Dokonalejší analytické techniky umožnily vědcům zajímat se o perfluorované sloučeniny podrobněji, což vedlo k identifikaci celé řady látek této skupiny.<sup>1</sup>

Na základě současných informací se tyto látky řadí mezi perzistentní sloučeniny s bioakumulačním potenciálem. Vedle polychlorovaných a polybromovaných látek, kterým byla do dnešní doby věnována největší pozornost, se jedná o další skupinu halogenovaných kontaminantů, která vykazuje negativní účinky na životní prostředí.<sup>1</sup>

Fluorované organické sloučeniny jsou důsledkem antropogenní činnosti druhé poloviny 20. století. Zahrnují mnoho různých skupin sloučenin od jednoduhlíkatých až po polymerní látky. Pozornost vědců byla zpočátku zaměřena zejména na výzkum těkavých halogenovaných sloučenin (freonů), které jsou známy jako skleníkové plyny<sup>§.2,3</sup>

Od poloviny 90. let se výzkum fluorovaných organických sloučenin začal orientovat také na ostatní skupiny, zejména na perfluorované uhlovodíky s delším řetězcem, odvozené od perfluorooktanu. Nejvýznamnějšími sledovanými zástupci v současné době jsou perfluorooktansulfonát a jeho soli (PFOS) a kyselina perfluorooktanová (PFOA). Tyto látky mohou být výsledkem degradace ostatních příbuzných látek v prostředí, kde se dále nerozkládají.<sup>1</sup>

Na základě nedávno realizovaných studií byla přítomnost PFOS a PFOA potvrzena na mnoha místech světa, a to jak v abiotické, tak i v biotické složce prostředí, včetně zvířat a lidí. Tyto nálezy ovlivnily chemický průmysl natolik, že v roce 2000 oznámil největší světový producent perfluorovaných látek, americká společnost 3M, dobrovolné odstavení výrobní linky.<sup>1</sup>

---

<sup>§</sup> Mají schopnost rozkládat ozon a pohlcovat infračervené záření stoupající ze zemského povrchu. Ochlazování zemského povrchu je tak zpomaleno a výsledek je znám jako skleníkový efekt. Látky, které tento efekt způsobují, se nazývají skleníkové plyny.

## 2 CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH PERFLUOROVANÝCH LÁTEK

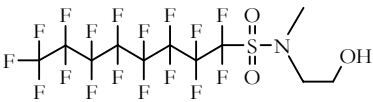
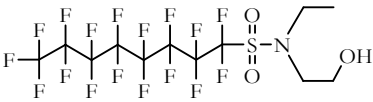
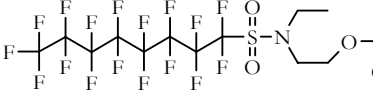
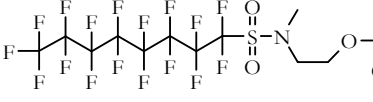
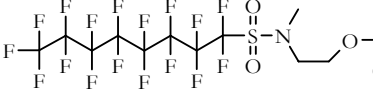
Perfluoroalkylované sloučeniny (PFAS) je společný název pro skupinu syntetických fluorovaných látek, včetně jejich oligomerů a polymerů. Tato skupina zahrnuje několik set sloučenin rozdělených do 23 kategorií.<sup>4</sup> Důležitými podskupinami jsou perfluorované organické surfaktanty a fluorované organické polymery.

V komerčních produktech kolísá délka alkylovaného perfluorovaného řetězce od 4 do 20 atomů uhlíku. Většina dostupných dat se však týká sloučenin s osmi atomy uhlíku. V **Tabulkách Ia a Ib** jsou uvedeny látky, na něž je v současné době výzkum zaměřen.

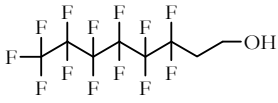
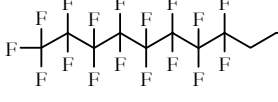
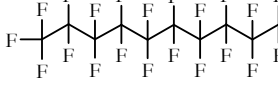
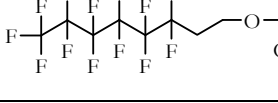
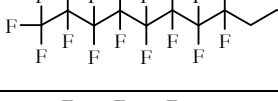
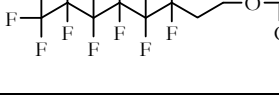
**Tabulka Ia** Přehled studovaných látek vyráběných elektrochemicky

Zkratka	Celý název	Zařazení <sup>1)</sup>	CAS	Struktura	Ref.
PFOA	Perfluorooktanová kyselina	1, 3	335-67-1		1
PFBS	Perfluorobutansulfonát	1	29420-49-3		1
PFHxS	Perfluorohexansulfonát	1	432-50-7		1
PFOS	Perfluorooktansulfonát	1	2795-39-3		1
PFDS	Perfluorodekansulfonát	-	67906-42-7		5
PFOSA	Perfluorooktan-sulfonamid	-	754-91-6		6
POSF	Perfluorooktan-sulfonylfluorid	2	307-35-7		1,6
N-MeFOSA	N-Methylperfluorooktansulfonamid	2	31506-32-8		1,6
N-EtFOSA	N-Ethylperfluorooktansulfonamid	2	4151-50-2		1,6

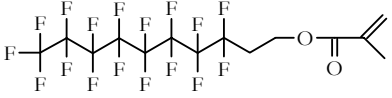
Tabulka Ia - pokračování

Zkratka	Celý název	Zařazení <sup>1)</sup>	CAS	Struktura	Ref.
N-MeFOSE	N-Methylperfluorooktan-sulfonamidoethanol	2	24448-09-7		1
N-EtFOSE	N-Ethylperfluorooktan-sulfonamidoethanol	2	1691-99-2		1
N-EtFOSEA	N-Ethylperfluorooktan-sulfonamidoethylakrylát	4	423-82-5		1
N-MeFOSEA	N-Methylperfluorooktan-sulfonamidoethylakrylát	3, 4	25268-77-3		1
N-EtFOSEMA	N-Ethylperfluorooktan-sulfonamidoethyl methakrylát	3, 4	376-14-7		1

Tabulka Ib Přehled studovaných látek vyráběných telomerací

Zkratka	Celý název	Zařazení <sup>1)</sup>	CAS	Struktura	Ref.
6:2 FTOH	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktanol	2	647-42-7		1
8:2 FTOH	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodekanol	2	865-86-1		1
10:2 FTOH	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorododekanol	-	678-39-7		9
6:2 FTA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktylakrylát	4	17527-29-6		1
8:2 FTA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodekylakrylát	4	27905-45-9		1
6:2 FTMA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktyl-methakrylát	4	2144-53-8		1

**Tabulka Ib** - pokračování

Zkratka	Celý název	Zařazení <sup>1)</sup>	CAS	Struktura	Ref.
8:2 FTMA	1H, 1H, 2H, 2H- Perfluorodekylmethakrylát	4	1996-88-9		1

<sup>1)</sup> Kritérium pro zařazení:

- 1 – nejpravděpodobnější degradační produkt
- 2 – důležitý meziprodukt při výrobě
- 3 – důležitý komerční produkt
- 4 – důležitý monomer pro výrobu polymerů
- - data nejsou dostupná

Vzhledem k tomu, že se PFAS v prostředí degradují téměř výhradně na PFOS a PFOA,<sup>7</sup> představují tyto dvě látky nejvýznamnější sloučeniny celé skupiny perfluorovaných látek. V **Tabulkách IIa** a **IIb** jsou shrnuty fyzikální a chemické vlastnosti draselné soli PFOS a dále PFOA.

**Tabulka IIa** Fyzikální a chemické vlastnosti draselné soli PFOS<sup>8</sup>

Vlastnost	Hodnota
Forma za normální teploty a tlaku	Bílý prášek
Molekulová hmotnost	538,23 g/mol
Tenze par	3,31 x 10 <sup>-4</sup> Pa
Rozpustnost ve vodě	519 mg/l (20 ± 0,5 °C) 680 mg/l (24 – 25 °C)
Bod tání	> 400 °C
Bod varu	Nezměřitelný
Log K <sub>ow</sub>	Nezměřitelný
Rozdělovací koeficient vzduch-voda	< 2 x 10 <sup>-6</sup>

**Tabulka IIb** Fyzikální a chemické vlastnosti PFOA<sup>9</sup>

Vlastnost	Hodnota
Molekulová hmotnost	414,0707 g/mol
Bod tání	(59 – 60) °C
Bod varu	192 °C

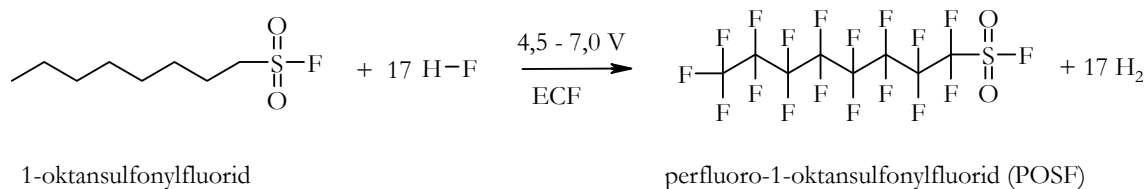
## 2.1 Výroba

V průmyslové výrobě jsou používány dva hlavní způsoby výroby PFAS:<sup>1</sup>

1. Elektrochemickou cestou (ECF-produkty) – tímto způsobem vznikají větvené i nevětvené plně fluorované produkty obsahující sulfonylovou skupinu.
2. Telomerací – produkty nejsou plně fluorované, ale mají perfluorovaný lineární alkylový řetězec s ethylenovou skupinou a další funkční skupinou.

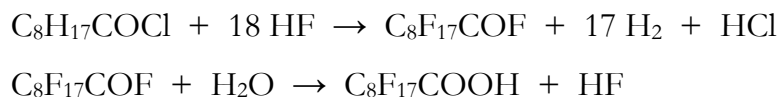
Při elektrochemické fluoraci je výchozí organická sloučenina ponořena do kapalné bezvodé kyseliny fluorovodíkové. Na směs je pak působeno stejnosměrným elektrickým proudem; výsledkem procesu je, že jsou všechny vodíkové atomy v organické sloučenině nahrazeny fluorem.<sup>10</sup> Schéma reakce je naznačeno na **Obrázku 1**. V průběhu tohoto procesu může dojít k fragmentaci alkylového řetězce. Výsledný produkt proto obsahuje různé nečistoty v podobě kratších alkylových řetězců, větvených a cyklických struktur nebo neúplně fluorovaných sloučenin.<sup>1</sup>

**Obrázek 1** Příklad procesu elektrochemické fluorace<sup>11</sup>



POSF dále reaguje s methylaminem nebo ethylaminem za vzniku N-methylperfluorooktansulfonamidu (N-MeFOSA), resp. N-ethylperfluorooktansulfonamidu (N-EtFOSA). Tyto dvě látky následně s ethylenkarbonátem tvoří N-methylperfluorooktansulfonamidoethanol (N-MeFOSE), resp. N-ethylperfluorooktansulfonamidoethanol (N-EtFOSE).<sup>12</sup>

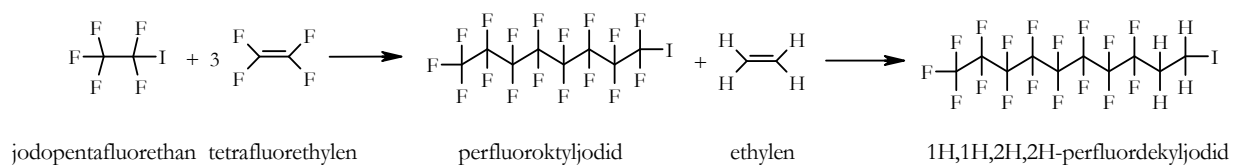
Pro výrobu perfluoroktanové kyseliny (PFOA) procesem ECF se používá jako výchozí látka oktanoylchlorid. Reakce je dvoustupňová, přičemž výsledný produkt je získán hydrolýzou perfluoroktanoylfluoridu z první reakce. Průběh reakce je naznačen následujícími rovnicemi:<sup>13</sup>



Telomerace je radikálová reakce, při níž vzniká z monomeru a iniciátoru polymerní produkt.<sup>14</sup>

Ve výrobním procesu telomerace reaguje jodopentafluorethan s  $n$  jednotkami tetrafluorethylenu (TFE) a následně s ethylenem. Příklad reakce se třemi jednotkami TFE je uveden na **Obrázku 2**. Pro produkty je charakteristická ethylenová skupina v molekule. V další fázi je podle způsobu použití jodid substituován funkční skupinou.

**Obrázek 2** Příklad procesu telomerace<sup>1</sup>



Výsledkem tohoto výrobního procesu jsou nevětvené řetězce obsahující jen velmi málo vedlejších produktů. Produkty nejsou plně fluorované.<sup>1</sup>

Nejdůležitějším rozdílem mezi oběma výrobními postupy je podoba finálního produktu. Elektrochemickou fluorací mohou vznikat všechny typy perfluorovaných látek, v závislosti na výchozím materiálu a jeho čistotě. Tento způsob používala firma 3M k výrobě POSF a PFOA. V současné době je provoz výrobní linky zaměřené na produkci těchto látek ve firmě 3M ukončen. Téměř všechny produkty vyráběné telomerací mají na rozdíl od ECF společný meziprodukt  $R_F C_2 H_4 X$  (kde  $R_F$  je perfluorovaný alkylový řetězec a  $X$  je kterákoliv funkční skupina). Proces telomerace v současné době používají firmy DuPont, Atofina, Clariant, Daikan a Asahi Glass.<sup>1,15</sup>

Dalším důležitým rozdílem je také čistota finálních produktů. Látky vyrobené telomerací obsahují velmi málo vedlejších produktů, které je navíc snadné od žadoucího produktu oddělit. Naproti tomu produkty vyrobené elektrochemicky obsahují až 30 % nežádoucích větvených řetězců.<sup>13</sup>

V neposlední řadě se produkty z obou procesů liší cenou. Telomerací se vyrábějí výjimečně drahé produkty<sup>15</sup>, zatímco ECF je relativně levný postup.<sup>16</sup>



## 2.2 Použití

Perfluorované látky mají speciální fyzikální a chemické vlastnosti, které je činí cennými při použití v různých odvětvích. Jsou chemicky inertní, vysoce tepelně stabilní a snižují povrchové napětí. Odpuzují jak vodu, tak i olej, jedná se tedy o látky hydrofobní i oleofobní povahy.<sup>6</sup>

Dříve tyto látky nacházely použití v těchto oblastech:

- ošetření povrchu kobereců, tkanin, kůže, papíru,
- výroba nátěrů a aditiv do nátěrových hmot,
- výroba čistících prostředků pro domácí i průmyslové použití,
- výroba pesticidů a insekticidů.

Od doby, kdy největší světový producent těchto látek, firma 3M, přestala perfluorované látky vyrábět, se však od výše uvedených aplikací upouští.<sup>6</sup>

V současné době se tyto látky většinou stále ještě používají:

- jako aditiva do hasicích pěn a do hydraulických tekutin,
- ve fotografickém průmyslu,
- při výrobě pokovovaných předmětů,
- při výrobě polovodičů,
- ve fotolitografii

V **Tabulce III** je uvedena přibližná spotřeba látek příbuzných PFOS pro výše uvedené aplikace v Evropské unii.

**Tabulka III** Odhad současné spotřeby látek příbuzných PFOS v EU<sup>6</sup>

Sektor průmyslu	Množství (kg/rok)
Fotografický průmysl	1500
Fotolitografie a polovodiče	500
Hydraulické tekutiny	730
Pokovování předmětů	2500

V dalších odstavcích jsou detailněji popsána jednotlivá odvětví průmyslu, ve kterých jsme se mohli nebo se v současné době můžeme s použitím perfluorovaných látek setkat.

### **Ochrana textilií, koberců a kůže**

PFOS a jemu příbuzné látky byly vyráběny na ochranu textilií, oděvů, nábytku, čalounění, koberců a výrobků z kůže proti znečištění. Byly používány proto, že jsou schopné modifikovat vlastnosti povrchů těchto materiálů a poskytovat jim tak odolnost proti špíně, olejovitým látkám a vodě.

Tento mechanismus působení je založen na tom, že při ošetření povrchu perfluorovanými látkami se perfluoruhlíkový řetězec orientuje směrem ven z povrchu, čímž snižuje povrchové napětí, a vytváří tak ochrannou bariéru.<sup>17</sup>

Perfluorooktanová kyselina se používá jako pomocné činidlo při výrobě polytetrafluorethylenu (PTFE) známého spíše pod názvy Teflon nebo Gore-tex.<sup>18</sup>

### **Ochrana papíru a obalových materiálů**

Deriváty PFOS byly používány v obalovém a papírenském průmyslu, protože propůjčovaly těmto materiálům odolnost proti tuku, oleji a vodě. Podle 3M byly perfluorované látky aplikovány při ošetření jak potravinářských materiálů jako talířů, krabic na potraviny, tašek a obalů, tak i nepotravinářských obalů jako kartonů, krabic a papírů na výrobu masek.

Od stažení firmy 3M z trhu se látky příbuzné PFOS nepoužívají pro tyto účely.<sup>17</sup>

V této oblasti se naopak v současné době používají fluorované telomery, a to zejména k ošetření povrchů obalů na potraviny jako jsou krabice na pizzu, sáčky na hranolky apod.<sup>18</sup>

### **Pokovování**

Při pokrývání kovů ochrannou vrstvou našly perfluorované látky uplatnění hlavně při chromování, anodickém pokovování a kyselém moření kovů.

Perfluorované látky snižují povrchové napětí pokovovacího roztoku, takže šestimocný chrom, který je známý karcinogen, je udržován v roztoku a neuniká do vzduchu. Před zavedením aplikace PFOS byl únik chromu kontrolován extrakcí.<sup>17</sup>

## **Hasicí pěny**

Voda je stále velmi účinnou látkou používanou při hašení většiny požárů. Nicméně pokud hoří hořlavé tekutiny (třída B), má voda tendenci díky své hustotě klesnout pod hořící tekutinu, což způsobuje, že má na hašení takových typů požárů jen malý účinek. Z tohoto důvodu byly pro hašení hořlavých tekutin vyvinuty hasicí pěny, které jsou velmi důležité a užitečné nástroje pro boj s těmito typy požárů. Hasicí pěny vznikají při hašení z pěnového koncentrátu (v této formě jsou v hasicích přístrojích skladovány) a vody, která je získána z ovzduší. Vzniklá pěna tvoří povlak o nízké hustotě, který má schopnost uhasit požár vzniklý hořením hořlavých tekutin.

Hasicí pěny mohou být rozděleny podle obsahu fluoru do dvou hlavních kategorií:

- pěny obsahující fluor (některé z nich obsahují látky příbuzné PFOS),
- pěny neobsahující fluor

Od dobrovolného ukončení produkce perfluorovaných látek firmou 3M využití PFOS při výrobě hasicích pěn výrazně pokleslo.<sup>17</sup>

## **Průmyslové a domácí čisticí prostředky**

Deriváty PFOS byly v minulosti přidávány jako povrchově aktivní látky do řady čisticích prostředků, např. zásaditých čisticích prostředků, leštících přípravků na podlahu, šampónů a produktů na čištění protéz.

Ve Velké Británii nejsou již PFOS a příbuzné látky v současné době do čisticích prostředků přidávány. Ve Švédsku jsou však perfluorované látky při výrobě čisticích prostředků stále používány.<sup>17</sup>

## **Nátěrové hmoty**

Před odstavením linky na výrobu perfluorovaných látek ve firmě 3M tato společnost vyráběla nátěrové hmoty a aditiva do nátěrových hmot na bázi fluorovaných polymerů. Tyto polymery obsahovaly zbytky fluorovaných uhlovodíků v množství 4 % a méně. Aditiva byla používána neředěná nebo ředěná vodou či butylacetátem. Povrchům, na které byla aplikována nátěrová hmota s těmito typy aditiv, zajišťovala odpudivost vody a špíny. Další typy se používaly na ochranu dlaždic, mramoru nebo betonu. Není však jasné, které z těchto produktů skutečně obsahovaly látky na bázi PFOS.

Podle výzkumu provedeného ve Velké Británii je použití perfluorovaných látek v této oblasti velmi omezené.<sup>17</sup>

## **Fotografický průmysl**

PFOS a příbuzné látky jsou používány také do směsí aplikovaných na fotografický film, papír a tiskařské desky pro následující účely:

- jako surfaktanty
- látky mající vliv na elektrostatický náboj
- látky mající vliv na tření
- látky odpuzující nečistoty
- látky ovlivňující adhezi

Činidla na bázi PFOS se vyznačují unikátní kombinací povrchově aktivních vlastností, kterou nedisponuje žádné jiné pomocné činidlo. Pro správnou funkci na povrchu fotografických médií stačí pouze malé množství perfluorovaných látek, což je významné pro ostrost snímků. Při přidání většího množství jiného nefotoaktivního materiálu se totiž schopnost fotografického materiálu tvořit ostřejší snímky snižuje. Naopak s tenčí vrstvou vznikají jasnější a ostřejší snímky.<sup>17</sup>

## **Polovodiče a fotolitografie**

Výroba polovodičů zahrnuje až 500 kroků, přičemž fotolitografie je nejdůležitější krok k úspěšnému provedení nejen ostatních stupňů ale i celého procesu. Umožňuje tvarování vrstev na povrchu křemíkové desky. PFOS se pak používá jako pomocné činidlo, které zvyšuje účinnost tohoto procesu.<sup>17</sup>

Fotolitografie je spojena zejména s miniaturizací polovodičů. Díky miniaturizaci jsou integrované obvody menší, levnější a rychlejší, což je zvláště důležité pro další rozvoj elektrotechniky.

PFOS je dále asi ve 3 % přítomen v antireflexní vrstvě, kterou je potažen fotorezist, který se též používá při výrobě polovodičů.<sup>6</sup>

## **Hydraulické tekutiny pro letecký průmysl**

Perfluorované anionické surfaktanty se přidávají také do hydraulických tekutin. Zabraňují tak poškození a korozi mechanických částí hydraulického systému, který se používá u všech letounů.<sup>17</sup>

## **Ostatní použití**

Historické či současné použití PFOS jako pomocných látek v pesticidních přípravcích, medicíně, hornictví, retardátorech hoření a adhezivech tvoří pouze minoritní část známých aplikací PFOS.

### 3 ZDROJE A VÝSKYT V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

#### 3.1 Průnik do životního prostředí

Fluorované látky jsou obvykle do prostředí emitovány přímo v místech jejich výroby, dále při běžném používání výrobků s jejich obsahem jak v průmyslu tak i v domácnostech a nakonec ze skládek odpadů. Zvýšené koncentrace PFOS byly nalezeny zejména v odpadních vodách a ve vodě prosakující ze skládek.<sup>19</sup> Tyto nálezy odrážejí, jakým způsobem PFOS a příbuzné látky přecházejí do životního prostředí.

Významný zdroj emisí PFOS také tvoří vzhledem k přítomnosti PFOS v hasicích pěnách hasičské výcvikové prostory. Vysoké hladiny PFOS byly nalezeny v přilehlých mokřinách u takového areálu ve Švédsku<sup>20</sup> a také v podzemní vodě v blízkosti hasičského výcvikového prostoru v USA.<sup>21</sup>

PFOS a příbuzné látky mohou být dále emitovány z čističek odpadních vod a skládek, kde byly pozorovány zvýšené koncentrace těchto látek v porovnání s pozadím. Po průniku do životního prostředí se PFOS adsorbuje na sediment a organickou matici; mohou se také bioakumulovat v živých organismech. Značné množství PFOS je také deponováno v zemědělské půdě, po aplikaci odpadního kalu.<sup>1</sup>

Perfluorooktansulfonát a jeho soli nejsou samy o sobě příliš těkavé. Díky jejich povrchově aktivním vlastnostem však mohou být, navázané na prachové částice, přenášeny vzduchem na velmi dlouhé vzdálenosti. Některé látky příbuzné PFOS jsou však těkavější povahy, např. EtFOSE, MeFOSE, MeFOSA, EtFOSA a PFOSA. Tyto látky mohou v atmosféře přetrvávat buď v plynném stavu, nebo kondenzovat na přítomné částice a být tak unášeny na dlouhé vzdálenosti; na zemský povrch mohou být pak deponovány prostřednictvím mokré depozice, vodními srážkami.<sup>19</sup>

Bylo prokázáno, že fluorované telomery mohou být štěpeny v trávicím systému na PFOA a příbuzné látky. Perzistence PFOA v prostředí je však extrémně vysoká – tato látka, která v přírodě plně nedegraduje byla nalezena v ekosystémech a tkáních zvířat a lidí po celém světě. Další výzkumy ukazují, že tato chemická látka spolu s PFOS stále více kontaminuje tkáň divoce žijících zvířat na celé planetě.<sup>18</sup>

### 3.2 Hladiny perfluorovaných látek v životním prostředí

Velkou překážkou při odhadu průniku PFOS do prostředí je fakt, že PFOS může vznikat degradací příbuzných perfluorovaných látek. Rozsah těchto degradačních reakcí však dosud není plně objasněn. Například vyšší koncentrace PFOS byly nalezeny v efluentu ve srovnání s vodou přicházející do čističky odpadních vod, což ukazuje na možnou přeměnu perfluorovaných látek přítomných ve vodním prostředí na PFOS.<sup>6</sup>

Ve Švédsku, USA a Nizozemí byly sledovány hladiny PFOS v různých složkách prostředí. Screeningové studie ukázaly relativně vysoké nálezy PFOS ve švédských mokřadech (0,2 – 2,2 µg/l). Zvýšené hladiny byly rovněž nalezeny v okolí čističek odpadních vod a skládek. Efluenty z čističek odpadních vod obsahovaly PFOS na hladinách až do 0,02 µg/l a voda prosakující ze skládek hladiny mezi 0,038 a 0,152 µg/l.<sup>20</sup>

Výzkum též probíhal v otevřených vodách oceánů. Koncentrace PFOS ve vodách Tichého a Atlantského oceánu jsou přibližně stejné a pohybují se v rozmezí 15 – 56 pg/l.<sup>22</sup>

Kanadská studie, zaměřená na sledování zátěže ovzduší perfluorovanými látkami potvrdila v ovzduší přítomnost 6 polyfluorovaných sulfonamidů a alkoholů (N-MeFOSE, N-EtFOSE, N-EtFOSA, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH a 10:2 FTOH), v koncentracích 14 – 393 pg/m<sup>3</sup> (sulfonamidy) a 7 – 196 pg/m<sup>3</sup> (alkoholy). Relativně vyšší nálezy byly pozorovány v oblastech měst než na venkově.<sup>23</sup> Vysoké průměrné koncentrace N-MeFOSE (359 pg/m<sup>3</sup>) nalezené v roce 2001 v oblasti amerického města Griffinu mohou poukazovat na únik těchto látek do prostředí během jejich používání při průmyslově prováděné povrchové úpravě papíru a koberců v této lokalitě.<sup>24</sup>

### 3.3 Hladiny perfluorovaných látek v živých organismech

PFOS a příbuzné fluorované látky byly detekovány v mnoha druzích biot po celém světě. Obecně jsou však jejich nejvyšší hladiny nalézány u predátorů na vrcholu potravních řetězců obsahujících ryby.<sup>6</sup>

Nejvyšší obsahy perfluorovaných látek, se střední hodnotou 3100 ng/g ze sedmi zvířat a maximální hodnotou, která přesáhla 4000 ng/g, byly zjištěny u polárních medvědů. V játrech těchto zvířat bylo nalezeno vyšší množství PFOS než jakékoliv jiné známé halogenované organické sloučeniny. Vysoké hladiny na úrovni až 1400 ng/g byly též nalezeny u polární lišky.<sup>25</sup>

U většiny vzorků byla zjištěna také přítomnost perfluorooktansulfonamidu (PFOSA), který je jedním z prekurzorů PFOS. V rybách bylo množství PFOSA vyšší než množství PFOS, zatímco u savců tomu bylo naopak. Tato skutečnost může ukazovat na to, že savci disponují metabolickým aparátem, díky kterému je PFOSA metabolizován na PFOS.<sup>25</sup>

Kannan a Giesy zveřejnili v roce 2002 výsledky analýz, získané vyšetřením vzorků mořských savců, ptáků, ryb, hadů a obojživelníků z celé zeměkoule, včetně oblastí Severního a Jižního pólu. Vzorky byly odebrány v 90. letech 20. století. Analýze bylo podrobena na 1700 vzorků jater, vaječných žloutků, svaloviny a krevní plazmy. V případě mořských savců byl ve vyšetřených tkáních PFOS zjištěn u 77 % vzorků, u ptáků u 60 % vzorků, v rybách u 38 % vzorků a u norka a vydry byla přítomnost PFOS potvrzena dokonce ve 100 % vzorků.<sup>26</sup> PFOS byl nalezen ve většině vzorků, včetně vzorků ze vzdálených mořských oblastí, a to v množství větším než 1 ng/g. Hladiny PFOS u vzorků z průmyslových oblastí však byly několikanásobně vyšší, v porovnání se vzorky z polárních oblastí.<sup>26</sup>

V **Tabulkách IV a V** je uveden přehled dat ze studií zaměřených na sledování obsahu PFOS, resp. vybraných perfluorovaných látek v živočišných vzorcích.

**Tabulka IV** Přehled údajů z vybraných studií zaměřených na hladiny PFOS v různých živočišných vzorcích

Studie	Uvedené koncentrace (maximální a střední hodnota)	Data uvedena pro lokalitu	Reference
Celosvětový výzkum mořských savců (Florida, Kalifornie, Aljaška, severní Baltské moře, Středozemní moře, Arktida, ostrov Sable (Kanada))	Delfín, játra (n = 26) Max.: 1520 ng/g Střední: 420 ng/g	Florida	27
	Tuleň, játra (n = 81) Max.: 1100 ng/g Střední: 240 ng/g	Severní Baltské moře	
Výzkum savců, ptáků a ryb v oblasti Kanadské Arktidy	Polární medvěd, játra (n = 7) Max.: >4000 ng/g Střední: 3100 ng/g	Kanadská Arktida	25
	Polární liška, játra (n = 10) Max.: 1400 ng/g Střední: 250 ng/g		
Výzkum ryb (USA, Evropa, severní Tichý oceán, Antarktida)	Ryby, svalovina (n = 172) Max.: 923 ng/g Střední: 40 ng/g	Belgie – ústí řek do moře	28
	Kapr, svalovina (n = 10) Max.: 296 ng/g Střední: 120 ng/g	Velká jezera v USA	
Výzkum ptáků živících se rybami (USA, Baltské moře, Středozemní moře, japonské pobřeží, korejské pobřeží)	Orel holohlavý, plazma (n = 42) Max.: 2570 ng/g Střední: 520 ng/g	Středozápad USA	29
Výzkum norka a vydry říční (USA)	Norek, játra (n = 77) Max.: 4870 ng/g Střední: 1220 ng/g	USA	30
	Vydra říční, játra (n = 5) Max.: 994 ng/g Střední: 330 ng/g	USA	
Výzkum ústřic (záliv Chesapeake a Mexický záliv, USA)	Ústřice, celé tělo (n = 77) Max.: 100 ng/g Střední: 60 ng/g	USA	31
Vzorky ryb nad a pod areálem 3M v Decaturu, Alabama, USA	Ryba, celé tělo (n neuváděno) Střední (nad): 59,1 µg/g Střední (pod): 1332 µg/g	Decatur, USA	32
Městské a pozářové vzorky ryb, Švédsko	Okoun (n neuváděno) 3 – 5 ng/g (městská oblast v blízkosti obecní čističky odpadních vod); 20 – 44 ng/g (v jezeře Mälaren a dále v blízkosti Stockholmu)	Jezero Mälaren, Švédsko	6

n – počet vyšetřovaných vzorků



**Tabulka V** Přehled údajů ze studií zaměřených na sledování hladin vybraných perfluorovaných látek v různých živočišných druzích

Druh živočicha	Tkáň (počet vzorků)	Původ vzorku (období realizace odběru vzorku)	Zjištěné hladiny PFOS	Zjištěné hladiny PFOA	Zjištěné hladiny PFOSA	Reference
Racek, kachna, luňák, volavka, kormorán	Játra (40)	Japonsko (1997-1999)	< 19 – 650 ng/g	< 75 – 215 ng/g	< 19 – 21 ng/g	33
Břehouš, racek, potápka, rybák, jespák, vodouš, volavka	Játra (43)	Korea (1992-1997)	< 10 – 500 ng/g	< 36 ng/g	< 38 ng/g	33
Tuleň, lvoun, vydra, medvěd lední, norek, delfín	Plazma (98) Játra (88)	Norská Arktida, severozápad a středozápad USA, Středozemní moře, Antarktida, Indie (-)	< 3 – 230 ng/ml < 35 – 3680 ng/g	2,5 – 180 ng/g	1 – 38 ng/g	34
Kormorán, racek, chaluha, albatros, potápka, pelikán, orel	Plazma (78)	USA, Itálie, Korea, Antarktida, Japonsko, Kanada, severní Pacifik (-)	< 1 – 2570 ng/ml			
	Vaječný žloutek (7)		< 35 – 320 ng/g			
	Játra (46)		< 35 – 690 ng/g			
Síh, pstruh, losos, tuňák, kapr	Vejsce (5)	USA, severní Pacifik, Středozemní moře (-)	49 – 380 ng/g			
	Játra (41)		< 7 – 170 ng/g			
	Svalovina (31)		< 6 – 300 ng/g			
Žába, želva	Játra (10)	USA (-)	< 35 – 700 ng/g			
	Plazma (5)		1 – 170 ng/ml			
Štika, okoun, pstruh, mník, siven	Játra (18)	Severské evropské státy (2002-2003)	4,7 – 551 ng/g			
Treska, platýz, sled, mník, vranka	Játra (23)	Severské evropské státy (2002-2003)	0,9 – 62 ng/g	< LOD – 5,4 ng/g	< LOD – 30	35
Tuleň, velryba	Játra (17)	Severské evropské státy (2002-2003)	19 – 977 ng/g	< LOD – 5,6 ng/g	0,93 – 364 ng/g	35
Buňák	Vejsce (2)	Severské evropské státy (2002-2003)	31 – 37,5 ng/g	< LOD	< LOD – 0,46 ng/g	35
Kormorán, racek	Krev (10)	Velká jezera, USA (1991)	34 – 243 ng/ml	-	-	36
Kormorán, racek	Plazma (6)	Velká jezera, USA (1991)	63 – 391 ng/ml	-	-	36
Kormorán, racek	Vaječný žloutek (7)	USA, Kanada (1995)	21 – 220 ng/g	-	-	36
Orel	Plazma (33)	Středozápad USA (1991-1993)	< 1 – 2220 ng/ml	-	-	36
Orel, volavka, kormorán, pelikán, potápka, orlovec, racek, ibis, čáp, terej	Játra (74)	USA (1996-1998)	< 12 – 1780 ng/g	-	-	36

-- údaj neuveden

Tabulka V - pokračování

Druh živočicha	Tkáň (počet vzorků)	Původ vzorku (období realizace odběru vzorku)	Zjištěné hladiny PFOS	Zjištěné hladiny PFOA	Zjištěné hladiny PFOSA	Reference
Delfín, velryba	Játra (29)	Pobřeží Floridy, USA (1991-2000)	6,6 – 1520 ng/g	-	-	37
Tuleň, lvoun, vydra	Játra (19)	Západní pobřeží USA (1991-1997)	< 5 – 994 ng/g	-	-	37
Vydra mořská	Játra (8)	Západní pobřeží USA (1993-1994)	< 5 – 14,3 ng/g	-	-	37
	Mozek (2)	Západní pobřeží USA (1993-1994)	< 35 ng/g	-	-	
	Ledviny (3)	Západní pobřeží USA (1993-1994)	< 35 ng/g	-	-	
Lední medvěd	Játra (17)	Aljaška (1997-1999)	175 – 678 ng/g	-	-	37
	Krev (14)	Beaufortovo moře (1999)	26 – 52 ng/ml	-	-	
Tuleň	Krev (85)	Baltské moře, Špicberky, ostrov Sable-Kanada (1996-1998)	- – 475 ng/ml	-	-	37
Delfín, tuňák, mečoun	Krev (17)	Středozevní moře (1997-1999)	4 – 210 ng/ml	< 2,5 – 3,8 ng/ml	1,1 – 223 ng/ml	38
Delfín, velryba	Játra (12)	Středozevní moře (1991-1998)	< 1,4 – 940 ng/g	< 72 ng/g	< 19 – 878 ng/g	38
	Svalovina (3)	Středozevní moře (1996-1998)	< 19 – 77 ng/g	< 38 ng/g	< 19 – 142 ng/g	
Mečoun, tuňák	Játra (13)	Středozevní moře (1999)	< 1 – 87 ng/g	< 72 ng/g	< 38 ng/g	
Kormorán	Játra (12)	Středozevní moře (1997)	32 – 150 ng/g	29 – 450 ng/g	< 38 – 89 ng/g	38
Vydra říční	Játra (20)	USA (1997-1998)	25 – 994 ng/g	< 7,5 – 19 ng/g	< 4 – 72 ng/g	39
Norek	Játra (112)	USA (1995-2000)	20 – 5140 ng/g	< 4,5 – 27 ng/g	< 37 – 590 ng/g	39
Mořské ryby	Játra (30)	Japonsko (2002)	3 – 7900 ng/g	-	-	40
	Krev (48)	Japonsko (2002)	1 – 834 ng/ml	-	-	
Vrána, kachna, racek, luňák, kormorán	Játra (21)	Japonsko (2000)	68 – 1200 ng/g	-	-	40
Vrána, kachna	Krev (10)	Japonsko (2000)	0,3 – 167 ng/ml	-	-	40
Kachna domácí	Sérum (2)	Japonsko (2000)	6 – 9 ng/ml	-	-	40
Králík domácí	Sérum (3)	Japonsko (2000)	< 0,1 – 0,4 ng/ml	-	-	40

-- údaj neuveden

Tabulka V - pokračování

Druh živočicha	Tkáň (počet vzorků)	Původ vzorku (období realizace odběru vzorku)	Zjištěné hladiny PFOS	Zjištěné hladiny PFOA	Zjištěné hladiny PFOSA	Reference
Delfín, velryba, tuleň	Játra (97)	Jižní pobřeží Severního moře (1995-2000)	< 10 – 443 ng/g	-	-	41
	Ledviny (87)	Jižní pobřeží Severního moře (1995-2000)	< 10 – 821 ng/g	-	-	41
Ústřice	Celé tělo (77)	Záliv Chesapeake a Mexický záliv (1996-1998)	< 42 – 1225 ng/g sušiny	-	-	42
Myšice křovinná	Játra (21)	Blokkersdijk-Belgie (2002)	0,47 – 178,55 µg/g	-	-	43
	Játra (21)	Galgenweel-Belgie (2002)	0,14 – 1,11 µg/g	-	-	

-- údaj neuveden

### 3.4 Výskyt perfluorovaných látek u člověka

Z výzkumu perfluorovaných látek v lidské krvi vyplývá, že nejvíce zastoupenou látkou z této skupiny organických kontaminantů je PFOS. Jeho přítomnost byla zjištěna u 90 – 100 % všech vzorků. Pouze v Indii byl PFOS nalezen jen u 50 – 55 % zkoumaných osob. Nejvyšší koncentrace byly obecně zjištěny u populace průmyslově vyspělejších států, nejnižší naopak u států s menším rozvojem průmyslu. Druhou nejvíce zastoupenou sloučeninou byla PFOA. Koncentrace ostatních perfluorovaných látek byla přibližně 5 – 10krát nižší než koncentrace PFOS.<sup>44</sup> Výsledky dostupných studií shrnuje **Tabulka VI**.

Nejvyšší hladiny perfluorovaných látek byly zaznamenány u dělníků společnosti 3M, kteří pracovali v závodě na výrobu perfluorovaných látek v Decaturu v USA. Hladiny PFOS v séru 263 pracovníků se při posledním měření v roce 2000 pohybovaly mezi 0,06 a 10,06 ng/ml, hladiny PFOA ležely v rozmezí 0,04 – 12,70 ng/ml. U 255 vyšetřených pracovníků obdobného závodu v Antverpách v Belgii byly střední koncentrace obou látek přibližně poloviční.<sup>45</sup>

U lidí, kteří nebyli pracovníě exponováni perfluorovaným látkám, nebyla prokázána souvislost mezi věkem a pohlavím a nalezenými hladinami PFOS. Závěry této studie<sup>44</sup> se liší od skutečností známých pro neutrální lipofilní kontaminanty jako jsou např. polychlorované bifenyly, kde bylo prokázáno, že dospělé ženy mají v důsledku těhotenství a kojení výrazně nižší hladiny PCB, než muži stejného věku.

Skutečnost, že neexistuje souvislost mezi akumulací PFOS a věkem a pohlavím, může být důsledkem faktu, že tyto sloučeniny mají větší tendenci vázat se spíše na lipoproteiny než na neutrální lipidy, jako je tomu např. u zmiňovaných PCB.<sup>46</sup>

**Tabulka VI** Přehled dostupných údajů o výskytu vybraných perfluorovaných látek u člověka

Druh populace	Tkáň (počet vzorků)	Původ vzorku (období realizace odběru vzorku)	Zjištěné hladiny PFOS (ng/ml)	Zjištěné hladiny PFOA (ng/ml)	Zjištěné hladiny PFOSA (ng/ml)	Ref.
Muži	Krev (8)	Japonsko (2002)	2,4 - 14	-	-	40
Muži	Sérum (3)		19 - 41	-	-	
Ženy	Krev (2)		9,1 - 11	-	-	
Muži	Sérum (118)	USA (-)	< 3,4 - 161	< 1,4 - 14,2	-	47
Ženy	Sérum (120)		9,6 - 175	< 1,4 - 16,7	-	
Rodičky	Sérum (15)	Japonsko (2003)	4,9 - 17,6	< 0,5 - 2,3	< 1,0	48
Novorozenci	Sérum (15)		1,6 - 5,3	< 1,0	< 1,0	
Muži	Sérum (332)	USA (2000-2001)	< 4,3 - 1656	< 1,9 - 29	-	49
Ženy	Sérum (313)		6 - 226	< 2,1 - 52,3	-	
Ženy	Sérum (46)	Michigan, USA (2000)	< 1,3 - 91,7	< 3 - 7,3	< 1,3 - 23,5	44
Muži	Sérum (29)		< 1,3 - 124	< 3 - 14,7	< 1,3 - 6,1	
Ženy	Sérum (11)	Kentucky, USA (2002)	11 - 130	15 - 39	1,3 - 20	44
Muži	Sérum (19)		19 - 164	11 - 88	1,5 - 26	
Nespecifikováno	Sérum (70)	New York, USA (2002)	16 - 83	14 - 56	-	44
Ženy	Sérum (25)	Kolumbie (2003)	4,6 - 13	3,7 - 9,2	< 0,4 - 3,8	44
Muži	Sérum (31)		6,2 - 14	3,9 - 12,2	0,4 - 5,6	
Ženy	Sérum (17)	Brazílie (2003)	4,3 - 35	< 20	< 0,4 - 1	44
Muži	Sérum (10)		6,8 - 24	< 20	< 0,4 - 2,3	
Ženy	Sérum (8)	Itálie (2001)	< 1 - 8	< 3	< 1,3 - 1,7	44
Muži	Sérum (42)		< 1 - 10,3	< 3	< 1,3 - 2,3	
Ženy	Sérum (15)	Polsko (2003)	16 - 60	9,7 - 34	0,4 - 7,7	44
Muži	Sérum (10)		21 - 116	11 - 40	< 0,4 - 4,4	
Ženy	Sérum (4)	Belgie (1998, 2000)	4,9 - 19	< 1 - 7,6	< 3	44
Muži	Sérum (16)		4,5 - 27	1,1 - 13	< 3	
Ženy	Sérum (11)	Indie (2000)	< 1 - 3	< 3	< 3	44
Muži	Sérum (34)		< 1 - 3,1	< 3 - 3,5	< 3	
Ženy	Sérum (7)	Malajsie (2004)	7,6 - 17	< 10	1,3 - 6	44
Muži	Sérum (16)		6,2 - 18,8	< 10	1,4 - 11	
Ženy	Sérum (25)	Korea (2003)	3,0 - 61,3	< 15 - 256	< 0,1 - 2,1	44
Muži	Sérum (25)		6,6 - 92	< 15 - 71,4	0,4 - 7,2	

-- údaj neuveden

### 3.5 Výskyt PFOS v potravinách

Dietární studie byla provedena za účelem získat první data o přítomnosti perfluorovaných sloučenin v potravinách, a najít tak potenciální zdroje expozice pro člověka. Do studie byly zahrnuty základní potraviny zakoupené v šesti městech USA. Tři z těchto měst byly vybrány vzhledem k tomu, že se v nich vyrábí nebo komerčně využívají perfluorované látky. Ostatní tři města byla kontrolní.<sup>50</sup>

Pouze u 12 ze všech testovaných vzorků byly zjištěny hladiny vybraných perfluorovaných látek na úrovni vyšší než byl kvantifikační limit. Osm z těchto vzorků pocházelo z měst, u kterých byla předpokládána vyšší zátěž perfluorovanými látkami. V rámci celého vyšetřovaného souboru vzorků se nálezy pohybovaly v rozmezí od nekvantifikovatelného množství do 0,852 ng/g pro PFOS a od hladin nižších než mez stanovitelnosti do 2,35 ng/g pro PFOA; PFOSA dokonce nebyl kvantifikován v žádném vzorku. Výsledky studie shrnuje **Tabulka VII.**

**Tabulka VII** Hladiny vybraných perfluorovaných kontaminantů v ng/g v potravinách odebraných v letech 2000 – 2001 na americkém trhu<sup>50</sup>

Potravina	Počet vzorků	Zjištěné hladiny PFOS	Zjištěné hladiny PFOA	Zjištěné hladiny PFOSA
Kuře	36	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Vepřové maso	36	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Hot Dog	46	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Ryby	44	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Zelené fazolky	34	< 0,5	< 0,5 – 0,543	< 0,5
Mléko	36	< 0,5 – 0,852	< 0,5	< 0,5
Jablka	36	< 0,5	< 0,5 – 2,35	< 0,5
Chléb	36	< 0,5	< 0,5 – 0,524	< 0,5
Hovězí maso	36	< 0,5 – 0,587	< 0,5 – 1,09	< 0,5
Slepičí vejce	40	< 0,5	< 0,5	< 0,5

#### 4 OSUD PERFLUOROVANÝCH LÁTEK V PROSTŘEDÍ

Chování organických mikropolutantů ve vodním prostředí je dáno vlastnostmi příslušné sloučeniny (rozpustnost, hydrofobicita, těkavost) a charakteristikami daného vodního prostředí (přítomnost sedimentu, obsah organických látek ve vodě atd.). Tyto vlastnosti společně určují, v jakém rozsahu by se případně mohla sloučenina ve vodních organismech akumulovat.<sup>1</sup>

Rozpustnost sloučeniny ve vodě je ukazatelem, který určuje, jakým způsobem bude daná látka ve vodním ekosystému přenášena. Obecně lze říci, že málo rozpustné látky mají vyšší afinitu k organické matici kalových částic ve vodním systému. Rozpustnost a tenze par pak společně určují míru vytékání dané látky z vodních ploch do okolního prostředí.<sup>51</sup>

Kombinace zvýšené rozpustnosti a nízké tenze par PFOS a PFOA má v případě, že nejsou sorbovány na atmosférické částice, za následek malou pravděpodobnost transportu těchto látek na dlouhé vzdálenosti. Naproti tomu jiné perfluorované látky potenciálně degradovatelné na PFOS a PFOA, které mají nižší rozpustnost ve vodě a středně vysokou tenzi par, mají větší tendenci vystupovat z vodní fáze do ovzduší. Tento poznatek byl potvrzen studií chování perfluorovaných látek v ovzduší. Identifikovány byly nejméně 3 sloučeniny (N-EtFOSE, N-MeFOSE a N-EtFOSA), které mohou být degradovány na PFOS, a hrát tak významnou roli při distribuci perfluorovaných látek a zvláště pak PFOS v prostředí. Dále byla potvrzena přítomnost 3 telomerních alkoholů, jejichž degradační produkty dosud nejsou známy.<sup>23</sup>

Pro odhad míry přestupu organických kontaminantů mezi jednotlivými složkami životního prostředí jsou často využívány různé rozdělovací koeficienty. Základní rozdělovací koeficient oktanol-voda se používá pro odhad přestupu látky do tělesného tuku živočichů (bioakumulace) či sorpce na částice sedimentu.<sup>52</sup> Tento koncept je založen na předpokladu, že hlavními mechanismy pro distribuci jsou hydrofobní a hydrofilní interakce mezi sloučeninou a substrátem. Podle zjištěného rozdělovacího koeficientu jsou pak látky rozdělovány na polární a nepolární organické sloučeniny. Tento přístup však není použitelný pro fluorované povrchově aktivní látky, a to ze dvou důvodů:

- a) Fluorované surfaktanty se právě kvůli perfluoraci nechovají jako běžné organické látky. Perfluorované řetězce mají jak hydrofobní, tak i oleofobní povahu.<sup>53</sup>

Z tohoto důvodu nemají perfluorované látky tendenci akumulovat se v tukové tkáni, ani se sorbovat na organickou matici např. sedimentů.<sup>37</sup>

- b) Fluorované surfaktanty jsou ve své podstatě polární látky, přičemž PFOS je v prostředí přítomen ve formě disociované soli.<sup>54</sup> Z tohoto důvodu mohou hrát důležitou roli v jeho distribuci elektrostatické interakce. Jak biota, tak sediment pak disponují ve své struktuře různými polárními částmi, se kterými mohou perfluorované látky interagovat.

Primárním sorpčním mechanismem perfluorovaných látek v prostředí tedy nejsou hydrofobní interakce, nýbrž se předpokládá, že PFOS jsou vázány na sedimenty chemisorpcí. Z tohoto důvodu není  $K_{OW}$  vhodným kritériem pro odhad sorpce surfaktantů v prostředí. Vzhledem k tomu, že při chemisorpci tvoří látka s adsorbovanou fází chemickou vazbu, je desorpce PFOS nepravděpodobná.<sup>55</sup>

Po vstupu do organismu se pak perfluorované látky přednostně akumulují v krevní plazmě a játrech.<sup>56</sup> Tím se liší od ostatních perzistentních neutrálních lipofilních sloučenin, které upřednostňují akumulaci v tukových tkáních živých organismů.<sup>37</sup>

#### 4.1 Biodegradace

Vazba fluor–uhlík je nejsilnější jednoduchou vazbou prvku s uhlíkem, ovšem její síla je závislá na aktuální struktuře molekuly. Vzhledem k vysoké energii vazby C–F je mnoho fluorovaných organických sloučenin rezistentních vůči hydrolyze, fotolýze i biodegradaci.<sup>57</sup> Ze známého rozsahu transformace perfluorovaných látek pak vyplývá, že perfluorované části řetězců jsou v prostředí relativně perzistentní.

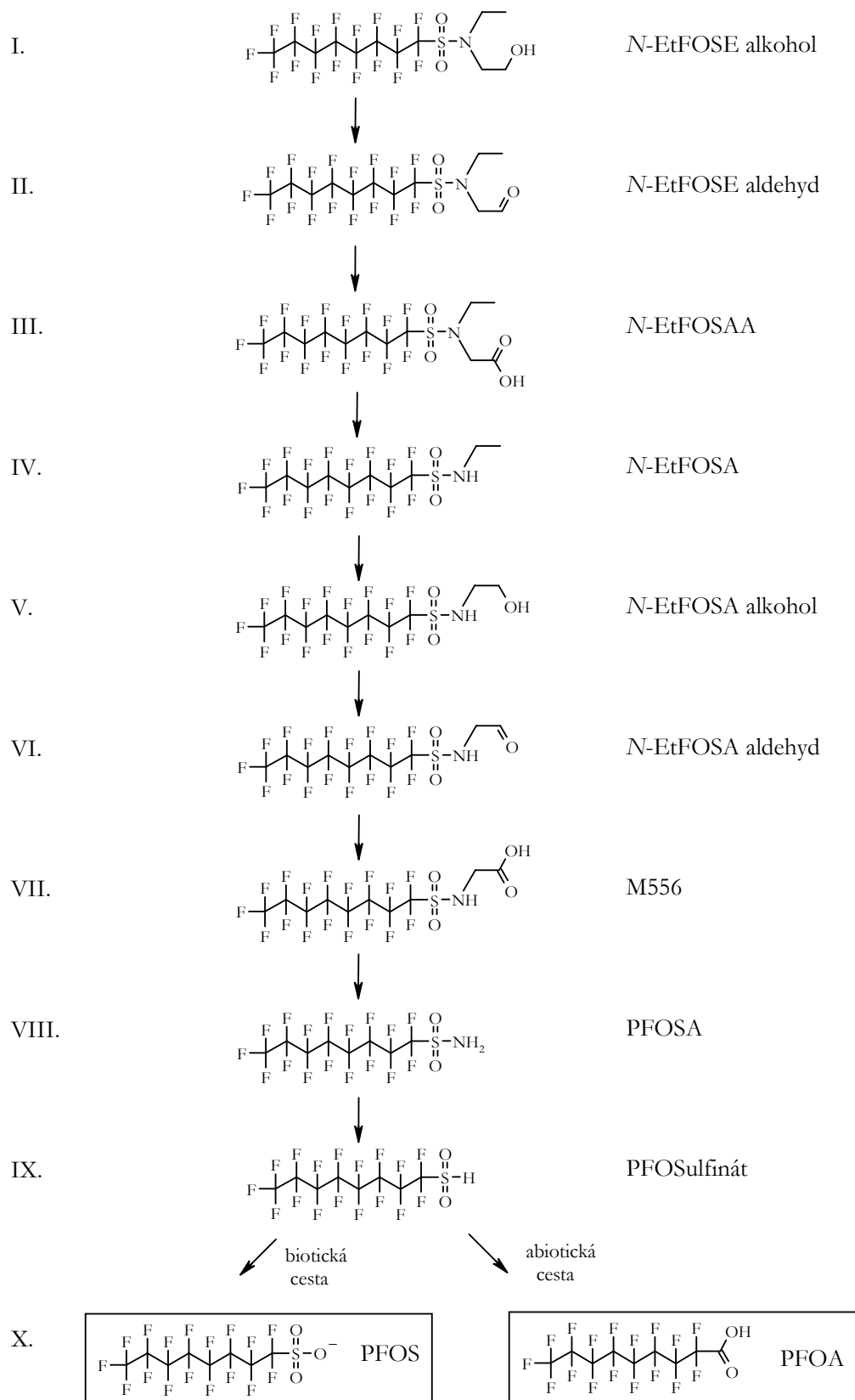
Mnoho studovaných perfluorovaných látek však podléhá primární degradaci<sup>#</sup>, kdy dochází k přeměně nefluorované části molekuly. Na **Obrázku 4** je na příkladu mikrobiální degradace N-EtFOSE v odpadní vodě znázorněna transformace perfluorovaných látek na perfluorooktansulfonát a perfluorooktanovou kyselinu.

---

<sup>#</sup> Sloučenina je považována za primárně degradabilní, pokud je prostřednictvím biodegradčního procesu změněna původní sloučenina. Degradční produkty mohou být perzistentní. Kompletní biodegradace nastane, pokud je původní sloučenina úplně přeměněna na CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a anorganické soli.



**Obrázek 4** Schéma mikrobiální degradace N-EtFOSE v odpadním kalu; konečnými produkty jsou PFOS a PFOA<sup>58</sup>



Analogicky zřejmě probíhá i přeměna N-MeFOSE, protože obsahuje ve své molekule podobné chemické struktury, které podléhají mikrobiálnímu ataku (biodegradaci). Tyto dvě látky, N-EtFOSE a N-MeFOSE, jsou hlavními stavebními kameny výrobního procesu elektrochemické fluorace.<sup>59</sup> Pravděpodobnými konečnými produkty aerobní degradace ECF-produktů jsou pak právě PFOS a PFOA.<sup>7</sup> Ve stejné studii bylo zjištěno, že při biodegradaci ECF-produktů na tyto dvě látky nedochází k ataku perfluorovaného alkylového řetězce. PFOS je za aerobních<sup>60</sup> i anaerobních<sup>61</sup> podmínek dále nedegradovatelný. PFOA se také dále nerozkládá za aerobních podmínek<sup>7</sup>; výsledky testu anaerobní degradace nejsou v současné době k dispozici.

Dostupná data uvádějí, že fotolýza nehraje žádnou roli při degradaci perfluorovaných látek. V testech provedených na PFOS, PFOA, POSF a N-EtFOSE nebylo zjištěno, že by tyto látky podléhaly fotodegradaci.<sup>62,63,64,65,66</sup>

Provedené experimenty dále ukazují na odolnost všech testovaných látek, s výjimkou akrylátů, proti hydrolýze. N-EtFOSEA a N-MeFOSEA mohou za normálních podmínek uvedených v **Tabulce V** podléhat částečné hydrolýze. Produkty nejsou známy, nicméně N-EtFOSE, resp. N-MeFOSE, a kyselina akrylová by v tomto případě mohly být nejpravděpodobnějšími produkty. V průběhu transformace opět nedochází k přeměně perfluorovaného alkylového řetězce. Z tohoto důvodu tyto produkty hydrolýzy pravděpodobně nebudou podléhat další hydrolýze, fotolýze ani biodegradaci.

**Tabulka V** Poločas hydrolytického rozkladu perfluorovaných akrylátů

Sloučenina	Podmínky	Poločas rozpadu	Reference
N-MeFOSEA	pH 7, 25 °C	99 dní	67
N-EtFOSEA	pH 7, 25 °C	35 dní	68

#### 4.2 Bioakumulace

Bioakumulace je proces, při kterém dochází k hromadění látky v organismu. Tento proces může probíhat dvěma způsoby: biokoncentrací (příjem látky přímo z vody) a biomagnifikací (příjem látky potravou).

Dostupné studie ukazují, že PFOS se bioakumuluje a není téměř vůbec vylučován. Ve studii Moodyho a kol. byly pro tuto látku u ryby *Notropus cornutus* experimentálně zjištěny velmi vysoké bioakumulační faktory (BAF): 6.300 – 125.000 získané na základě údajů

o průměrné koncentraci PFOS v povrchové vodě a v játrech ryb během studie. Tyto bioakumulační faktory jsou poměrně vysoké v porovnání s dostupným biokoncentračním (859 – celá ryba) a biomagnifikačním ( $< 1$ ) faktorem pro PFOS. Tento nepoměr je způsoben tím, že v těle jsou akumulovány různé perfluorované deriváty, které jsou dále metabolizovány na PFOS; z tohoto důvodu je bioakumulační faktor PFOS nadhodnocen.<sup>69</sup>

U PFOA nedochází ve srovnání s PFOS k biokoncentraci. Její biokoncentrační faktor se pohybuje mezi 1,8 a 9,4.<sup>70</sup>

Podle údajů publikovaných OECD je biokoncentrační faktor u ryb, konkrétně pak u měsíčníka (*Lepomis macrochirus*) a pstruhova duhového (*Oncorhynchus mykiss*) odhadován na 2796 (celá ryba), 2900 (játra) a 3100 (plazma). Majoritní cestou přestupu PFOS do těla ryb jsou pak žábry.<sup>8</sup>

Absorpce PFOS v gastrointestinálním traktu myši činí 95 % během 24 hodin.<sup>8</sup>

Pro ostatní perfluorované látky nejsou data o bioakumulaci dostupná.<sup>1</sup>

## **5 TOXIKOLOGIE**

### **5.1 Mechanismus toxického účinku**

Přesný mechanismus toxického účinku jednotlivých perfluorovaných sloučenin není doposud objasněn. Mezi možné škodlivé účinky může patřit vliv na transport a metabolismus mastných kyselin, na funkci membrán nebo bioenergetické procesy v mitochondriích.<sup>71,72,73,74</sup>

### **5.2 Metabolismus**

Dostupné informace o metabolismu perfluorovaných látek ukazují, že PFOS ani PFOA nejsou živými organismy transformovány.<sup>8</sup> Ve studii provedené na potkanech bylo zjištěno, že 8:2 FTOH může být v určitém rozsahu transformován na PFOA.<sup>75</sup>

### **5.3 Toxické účinky sledované ve vodním ekosystému**

Odhadem toxických účinků PFOS na vodní ekosystém se zabývalo několik studií, jejichž pozornost byla zaměřena spíše na ECF-produkty než na telomery. Formulace závěrů zaměřených na odhad toxicity perfluorovaných látek je však obtížná, a to z několika důvodů:<sup>70</sup>

- 1) Testované materiály mají různou čistotu, která nebyla dostatečně studována; v testech, kde testovaná látka nemá 100 % čistotu, bylo nutné data přepočítat na čistotu. Nečistoty mohou být toxické.
- 2) Testy byly prováděny v období několika desítek let. Během této periody se mohlo změnit přesné složení komerčního materiálu, což může způsobit obtíže při porovnávání výsledků jednotlivých testů.
- 3) Některé testy byly provedeny s koncentracemi vyššími než je rozpustnost sledovaných látek ve vodě. Výsledky těchto testů nebylo možné zahrnout do vyhodnocení.
- 4) V řadě toxikologických testů byl pro rozpuštění podávané látky použit isopropanol.
- 5) Pro testování toxicity PFOS byly použity jeho různé soli. Předpokládá se, že výsledky testů pro jednotlivé sole jsou srovnatelné, jelikož PFOS okamžitě

disociuje na anion a odpovídající kation. Je nepravděpodobné, že by tyto kationty byly toxikologicky významné, s výjimkou dodecyldimethylammonia (DDA).<sup>8</sup>

Pro hodnocení toxicity byla použita kategorizace dle Van Rijna.<sup>76</sup> Rozdělení kategorií podle LC<sub>50</sub> je uvedeno v **Tabulce VI**.

**Tabulka VI** Klasifikace toxikologických dat<sup>76</sup>

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

### 5.3.1 Sladkovodní organismy

Pro sladkovodní řasy a vyšší rostliny je PFOS prakticky akutně netoxický.<sup>77,78,79,80,81</sup> Z uvedených studií byly kritérii pro posouzení toxicity této látky rychlost a intenzita růstu. Mírnou toxicitu pak tato látka vykazuje u bezobratlých.<sup>82,83</sup> Pro ryby byla nejnižší spolehlivě naměřená hodnota LC<sub>50</sub> 7,8 mg/l (pstruh duhový).<sup>84</sup>

Stejně jako při testech akutní toxicity, také při hodnocení subchronické a chronické expozice PFOS se ukazuje, že ryby jsou mnohem citlivější na přítomnost této látky než bezobratlí a řasy.<sup>85,86,87,88,89</sup> Při koncentraci PFOS 0,086 mg/l během 62denní expozice ryb nebyl pozorován žádný nepříznivý účinek, ryby však vykazovaly 100 % úmrtnost při koncentraci 0,87 mg/l vody během 35 dní.<sup>88</sup>

Také PFOA je prakticky akutně netoxická pro všechny testované druhy sladkovodních organismů (ryby, řasy, bakterie). Z dostupných dat je dále zřejmé, že pro řasy a ryby není PFOA toxická ani subchronicky, ani chronicky.<sup>90,91,92,93,94,95,96</sup>

V **Tabulce VII** jsou shrnuty nejnižší EC<sub>50</sub>, LC<sub>50</sub> a NOEC pro PFOS, PFOA, 8:2 FTOH a N-EtFOSA, které byly publikovány v literatuře.

**Tabulka VII** Nejnižší pozorované LC<sub>50</sub>, EC<sub>50</sub>, EL<sub>50</sub>, LL<sub>50</sub> a NOEC vybraných perfluorovaných látek u sladkovodních organismů

Sloučenina	Toxicita	Typ organismu	Exponovaný druh	Výsledky (mg/l)	Ref.
PFOS	Akutní	Řasy	Zelená chaluha ( <i>Selenastrum capricornutum</i> )	72 h EC <sub>50</sub> = 120	83
		Bezobratlí	Perloočka ( <i>Daphnia magna</i> )	48 h EC <sub>50</sub> = 58	84
		Ryby	Pstruh duhový ( <i>Onconhynchus mykiss</i> )	96 h EC <sub>50</sub> = 7,8	84
	Chronická	Bezobratlí	Perloočky ( <i>Daphnia</i> )	28 d NOEC = 7	85
		Ryby	Střevle ( <i>Pimephales promelas</i> )	42 d NOEC = 0,30	87
PFOA	Akutní	Bakterie	Luminiscenční bakterie ( <i>Photobacterium phosphoreum</i> )	30 min EC <sub>50</sub> = 722	95
		Řasy	Zelená chaluha ( <i>Selenastrum capricornutum</i> )	96 h EC <sub>50</sub> > 1000	94
		Ryby	Střevle ( <i>Pimephales promelas</i> )	96 h LC <sub>50</sub> = 300	91
	Chronická	Řasy	Zelená chaluha ( <i>Selenastrum capricornutum</i> )	14 d EC <sub>50</sub> = 43	79
		Ryby	Střevle ( <i>Pimephales promelas</i> )	30 d NOEC > 100	97
8:2 FTOH	Akutní	Řasy	Zelená řasa ( <i>Scenedesmus subspicatus</i> )	72 h NOEC = 0,20	1
		Bezobratlí	Perloočky ( <i>Daphnia</i> )	48 h NOEC = 0,16	1
		Ryby	Zebřička ( <i>Danio rerio</i> )	96 h NOEC = 0,18	1
N-EtFOSA	Akutní	Bezobratlí	Perloočky ( <i>Daphnia</i> )	48 h EL <sub>50</sub> = 14,5	98
		Ryby	Střevle ( <i>Pimephales promelas</i> )	96 h LL <sub>50</sub> = 206	99

### 5.3.2 Mořské organismy

Toxikologická data pro organismy žijící v mořském ekosystému jsou dostupná pouze v případě PFOS.

U mořských ryb nebyly v rozsahu testovaných koncentrací PFOS (do 15 mg/l) pozorovány žádné škodlivé účinky.<sup>100</sup> Ve studii chronické toxicity provedené na krevetách se

NOEC s ohledem na hodnocení míry reprodukce, růstu a přežití pohybovala v rozsahu 0,25 – 0,55 mg/l.<sup>101</sup> Dále bylo zjištěno, že pro mořské bezobratlé organismy je PFOS středně toxický.

## 5.4 Toxicita pro savce

### 5.4.1 Osud v těle savců

Po vstupu PFOS do organismu člověka orální cestou dochází k jeho poměrně dobré absorpci; tato látka je distribuována zejména do jater a do krevního séra. K jeho metabolické přeměně však v těle nedochází. PFOS se vylučuje močí a stolicí, nicméně jeho exkrece je velmi pomalá. Odhaduje se, že polovina přijatého množství může být z těla člověka odstraněna přibližně za 9 let. Ve srovnání s dospělými potkany (poločas vyloučení 100 dní) a s opicemi rodu *Cynomolgus* (poločas vyloučení 200 dní) se jedná o relativně velmi dlouhou dobu.<sup>8</sup>

PFOA je v těle člověka velmi dobře absorbována nejen po orálním příjmu, ale i inhalací a v menší míře také dermálně. Podle pozorování na potkanech se PFOA nehromadí v tuku, nýbrž se kovalentně váže na makromolekuly, zejména bílkoviny v játrech, plazmě a varlately samců<sup>102</sup>. U člověka není ani v játrech, ani v plazmě, či ledvinách metabolizována. Z těla savců je PFOA exkretována prostřednictvím moče a stolice. Odhaduje se, že polovina přijatého množství PFOA může být z těla člověka odstraněna za 1 až 3 roky.<sup>70</sup> Z měření hladin perfluorovaných látek u 9 pracovně exponovaných zaměstnanců bylo zjištěno, že poločas vyloučení PFOA z krevního séra je až 4,4 roku.<sup>103</sup> Ve studii provedené na potkanech bylo zjištěno, že u samic potkanů je tato látka vylučována mnohem rychleji než u samců. Ukázalo se, že u samců brání vylučování ledvinami hormon testosteron.<sup>104</sup> Eliminaci PFOA z těla potkanů tedy může snižovat podávání testosteronu samicím nebo vykastrovaným samcům. Naopak zvýšené vylučování PFOA bylo zaznamenáno po kastraci samců nebo po podávání estradiolu samcům.<sup>105</sup> Tento rozdíl mezi pohlavími byl pozorován rovněž u psů; u křečků byl rozdíl opačný; žádný vliv pohlaví nebyl zjištěn u myší, králíků, primátů nebo člověka.<sup>106,107</sup>

Pro exkreci perfluorokarboxylových kyselin je nejdůležitější délka jejich perfluorovaného řetězce. S délkou perfluorovaného řetězce u jednotlivých kyselin klesá snadnost jejich vylučování.<sup>108</sup>

### 5.4.2 Akutní toxicita

Dostupná toxikologická data pro PFOS a PFOA získaná na základě testů provedených na hlodavcích jsou shrnuta v **Tabulkách VIII a IX.**<sup>1</sup>

**Tabulka VIII** Akutní toxicita PFOS pro hlodavce<sup>1</sup>

Aplikace	Exponovaný druh	Výsledek
Orální	Potkani	LD <sub>50</sub> = 251 mg/kg
	Potkani	1 h LC <sub>50</sub> = 5,2 mg/kg
Podráždění očí	Králíci	Mírně dráždivý
Podráždění kůže	Králíci	Nedráždivý

**Tabulka IX** Akutní toxicita PFOA pro hlodavce<sup>1</sup>

Aplikace	Exponovaný druh	Výsledek
Orální	CD potkani	LD <sub>50</sub> > 500 mg/kg (samci) LD <sub>50</sub> (250 – 500) mg/kg (samice)
	Wistar potkani	LD <sub>50</sub> < 1000 mg/kg (samice)
Inhalace	Potkani	1 h NOEC > 18,6 mg/l
Kožní	Králíci	LD <sub>50</sub> > 2000 mg/kg
Podráždění očí	Králíci	Dráždivý
Podráždění kůže	Králíci	Nedráždivý

### 5.4.3 Chronická toxicita

#### 5.4.3.1 PFOS

Ve studii publikované OECD bylo zjištěno, že opakované podávání PFOS potkanům a primátům má hepatotoxické až smrtící účinky.<sup>8</sup> Při dávce 2 mg/kg t.hm./den bylo u potkanů během dvouletého testu zaznamenáno zvýšení hladiny jaterních enzymů, jaterní vakuolizace, hypertrofie jaterních buněk, účinky na gastrointestinální trakt, hematologické odchylky, úbytek tělesné váhy, křeče a smrt. LOAEL u samic potkanů byla 5 mg/l a NOAEL 2 mg/l; u samců pak byla zjištěna hladina pro LOAEL 0,5 mg/l, NOAEL nebyla



stanovena. Ve studii zaměřené na sledování vývoje potkanů byl pro druhou generaci stanoven NOAEL 0,1 mg/kg t.hm./den a LOAEL 0,4 mg/kg t.hm./den.<sup>8</sup>

Při podávání vysokého množství PFOS potkanům (10 mg/kg t.hm./den) po dobu 14 dní bylo prokázáno, že PFOS snižuje hladinu leptinu v krvi. Leptin je protein produkovaný tukovými buňkami a je úzce spojen s různými neuroendokrinními funkcemi včetně příjmu potravy. Snížená hladina leptinu v krvi zvířat zvyšuje přijímání potravy a naopak. Nicméně u potkanů vystavených PFOS úbytek leptinu nezpůsobil vyšší příjem potravy, a to pravděpodobně proto, že došlo k narušení aktivity neurotransmiteru, který reguluje chuť k jídlu. Tyto účinky jsou zřejmě způsobeny zvýšenou akumulací PFOS v hypothalamu. V této části mozku byly při dané dávce nalezené koncentrace PFOS nejméně třikrát vyšší než v ostatních jeho částech. Přítomnost PFOS v mozku rovněž ukazuje na to, že tato sloučenina může překročit hematoencefalickou bariéru.<sup>109</sup>

PFOS dále způsobuje poruchy reprodukčního systému u samic potkanů. Při podávání 1 mg/kg t.hm./den po dobu 14 dní bylo zaznamenáno snížení počtu reprodukčních cyklů. Při desetinásobné dávce se reprodukční cyklus stal dokonce nepravidelným. PFOS se tím zařadil mezi látky interferující s funkcí endokrinního systému (*endocrine disruptors*).<sup>109</sup>

Při opakovaném podávání PFOS opicím na hladinách 1,5 mg/kg t.hm./den a vyšších byla pozorována anorexie, zvracení, průjem, snížená aktivita, vyčerpání, křeče, atrofie slinných žláz a pankreatu, pokles hladiny cholesterolu v krevním séru a úbytek tuku v nadledvinkách. Při podávání 10 mg/kg t.hm./den po dobu tří týdnů nebo 4,5 mg/kg t.hm./den po dobu sedmi týdnů všechna pokusná zvířata uhynula. Naopak žádné účinky nebyly pozorovány v šestiměsíční studii při podávání 0,03 – 0,15 mg/kg t.hm./den.<sup>8</sup>

Testy mutagenity neprokázaly mutagenní účinky PFOS.<sup>8</sup>

V průběhu dvouletých testů prováděných na potkanech za účelem zjištění případného vlivu PFOS na vznik nádorového onemocnění bylo zaznamenáno významné zvýšení rizika incidence adenomů u jaterních buněk. Tento účinek byl pozorován při nejvyšší podávané dávce 20 mg/l PFOS.<sup>8</sup>

Studie výskytu perfluorovaných látek u pracovníků v Decaturu a Antverpách v letech 1995 a 1997 neprokázala u pracovníků s hladinami PFOS v séru pod 6 ng/ml příčinnou souvislost mezi přítomností PFOS a hematologickými, hormonálními a jinými klinickými parametry. Statistickou analýzou dat z obou závodů však byla zjištěna zvýšená hladina

jaterních enzymů a hormonů štítné žlázy (T3) u pracovníků s vyššími nálezy PFOS v séru (1,69 – 10,06 ng/ml).<sup>110</sup>

37 let trvající epidemiologická studie poukázala na významné riziko úmrtí na rakovinu močového měchýře u pracovníků, kteří pracovali nejméně 15 let v závodě na výrobu perfluorovaných látek. Tři úmrtí naznačují na souvislost mezi incidencí rakoviny a expozicí perfluorovaným látkám. Dále bylo zjištěno zvýšené riziko rakoviny gastrointestinálního traktu a prostaty u mužů.<sup>111</sup>

#### 5.4.3.2 PFOA

Na základě subchronických testů provedených na myších a potkanech bylo zjištěno, že se expozice PFOA projeví z celého organismu nejdříve na játrech. Pozorovanými účinky byly v této studii při dávkách 1000 mg/l PFOA u samic potkanů (76,5 mg/kg t.hm./den) a 100 mg/l PFOA u samců (5 mg/kg t.hm./den) jaterní hypertrofie a zvýšená hmotnost jater a ledvin. U opic byl zaznamenán při dávce PFOA 30 mg/kg t.hm./den úbytek tuku v nadledvinkách, nedokonalý vývin morku kostí, mírná atrofie lymfatických uzlin a také smrt. U potkanů, kterým byla podávána PFOA v dávkách 300 mg/l, byla zjištěna zvýšená hmotnost jater a ledvin, hematologické odchylky a poruchy funkce jater. Samcům dále v průběhu testu vzrostla hmotnost varlat (dávky 300 mg/l), u samic byla pozorována hyperplazie vejcovodů (dávky 30 mg/l).<sup>70</sup>

Dále bylo prokázáno, že PFOA má schopnost aktivovat PPAR $\alpha$  receptor<sup>112</sup> (*peroxisome proliferator activated receptor typu  $\alpha$* ), který zahajuje charakteristický sled morfologických a biochemických reakcí v játrech a v menší míře též v ledvinách. Tyto reakce způsobují díky většímu počtu i velikosti peroxisomů hypertrofii jaterních buněk, což má za následek širší rozsah  $\beta$ -oxidace mastných kyselin v peroxisomech.<sup>113</sup> PFOA interferuje nejen s metabolismem mastných kyselin, nýbrž ovlivňuje i syntézu cholesterolu v játrech. U potkanů, jejichž dieta obsahovala 0,02 % PFOA, se hladina cholesterolu v séru snížila o 50 – 70 % během pouhých 24 hodin. Po 7 dnech podávání stejného množství poklesla hladina triacylglycerolů v séru na 60 % oproti kontrolní skupině zvířat.<sup>114</sup>

Testy mutagenity prováděné na bakteriích (*S. Typhimurium*, *E. Coli*), kvasinkách (*S. cerevisiae*) a lidských lymfocytech neprokázaly mutagenní účinky PFOA.<sup>115,116</sup> Také v buňkách vaječníků čínských křečků PFOA nevyvolala statisticky významné zvýšení počtu

zmutovaných kolonií.<sup>117</sup> Mutagenní povaha PFOA se neprojevila ani ve fibroblastech myších embryí a v myším jadérku se.<sup>118</sup>

Dvouleté testy na potkanech za účelem zjištění vlivu PFOA na vznik nádorového onemocnění ukázaly, že PFOA je slabě karcinogenní. Bylo zjištěno, že tato látka způsobuje při expozici 300 mg/l adenom Leydigových buněk u samců a adenom mléčné žlázy u samic. Při této dávce se také projevil vliv PFOA na vývoj rakoviny jater a pankreatu u samců.<sup>119</sup> Z uvedené studie vyplývá, že nádorové onemocnění jater pozorované při chronické expozici potkanů PFOA je důsledek proliferace peroxisomů. Přestože byly navrženy různé mechanismy vzniku nádoru jater u hlodavců v důsledku proliferace peroxisomů<sup>120,121,122</sup>, dosud není tento mechanismus dokonale objasněn. Obvykle však tento proces zahrnuje jednak oxidativní stres vznikající při rozsáhlejší peroxisomální  $\beta$ -oxidaci mastných kyselin, dále nárůst buněčné proliferace, změnu diferenciac buněk a sníženou apoptosu buněk.<sup>123</sup>

## 6 ZÁVĚR

Nejdůležitějšími zástupci skupiny perfluorovaných organických látek jsou perfluorooktansulfonát (PFOS) a jeho soli a perfluorooktanová kyselina (PFOA). PFOS i PFOA mohou být vyráběny průmyslově; jsou však i výslednými produkty degradačního procesu příbuzných perfluorovaných látek.

Perfluorované sloučeniny mají výjimečné fyzikální a chemické vlastnosti, které je činí cennými při použití v různých odvětvích. Jsou to látky chemicky inertní, vysoce tepelně stabilní, hydrofobní, ale i oleofobní povahy. Pro tyto schopnosti jsou používány jako pomocná činidla při výrobě přípravků k ošetření povrchů různých předmětů, při výrobě polovodičů až po aditiva do hasicích pěn. PFOA se také používá jako pomocné činidlo při výrobě polytetrafluorethylenu známého spíše pod názvy Teflon, Gore-Tex nebo Scotchgard. Konečné produkty obvykle obsahují méně než 1 % perfluorovaných látek.

Perfluorované látky penetrují do životního prostředí z míst jejich průmyslové výroby, v průběhu používání výrobků, které tyto látky obsahují, a dále ze skládek odpadů. Nachází se též v hasičských výcvikových prostorech, kde se používají hasicí pěny s obsahem těchto látek. Po průniku do prostředí se perfluorované látky mohou adsorbovat na organické částice přítomné v prostředí, což umožňuje jejich transport v atmosféře, případně mohou být deponovány do říčních a mořských sedimentů. Současně může probíhat jejich částečná degradace až na PFOS či PFOA.

Vlastnosti, pro které jsou tak užitečné ve výše zmíněných oborech, jsou zároveň důvodem, proč jsou tyto látky tak nebezpečné pro životní prostředí. V běžných podmínkách nepodléhá perfluorovaný řetězec fotolýze, hydrolýze ani biodegradaci. PFOS a PFOA jsou konečnými produkty pouze částečné degradace ostatních perfluorovaných látek. V životním prostředí jsou obě tyto látky velmi perzistentní, nicméně PFOS má na rozdíl od PFOA vysoký bioakumulační potenciál. Jejich unikátní fyzikální vlastnosti také způsobují, že se neakumulují v tukové tkáni jako obdobné halogenované perzistentní kontaminanty, nýbrž se váží na proteinovou složku tkání.

Přítomnost PFOS byla zjištěna v játrech, krvi, svalovině, ledvinách i mozku řady živočichů od bezobratlých přes ryby, obojživelníky, ptáky, savce až po člověka po celém světě. Alarmující je, že vysoké koncentrace PFOS byly nalezeny i ve tkáních zvířat z arktických oblastí, daleko od antropogenních zdrojů. Jejich vyšší hladiny pak byly

pozorovány spíše v průmyslových a obydlených oblastech. V krvi profesionálně exponovaných osob byly koncentrace PFOS a PFOA dokonce 50 – 250krát vyšší než je tomu u průměrné populace. Ostatní perfluorované sloučeniny byly detekovány v mnohem menší míře.

U člověka byl určen poločas vyloučení PFOS z těla přibližně na 9 let. Kontinuální expozice perfluorovaným látkám však znamená, že během lidského života je nepravděpodobné, že by byly z těla plně eliminovány.

Toxicita PFOS byla studována na vodních i suchozemských druhích. Mezi škodlivé účinky patří hepatotoxicita, negativní vliv na gastrointestinální trakt, úbytek tělesné váhy, křeče, dále vliv na reprodukční cyklus a poruchy vývoje plodu až smrt. Epidemiologické studie naznačují souvislost mezi expozicí a incidencí rakoviny močového měchýře u lidí exponovaných PFOS. Nicméně testy dosud nejsou ukončeny a Mezinárodní úřad pro výzkum rakoviny (IARC) zatím žádnou z perfluorovaných látek neklasifikoval.

Přestože v současné době neexistují limity pro používání perfluorovaných látek, projevuje se tendence postupně eliminovat jejich používání a nahrazovat je jinými substancemi, které jsou lépe odbouratelné a nemají vliv na životní prostředí.

## 7 POUŽITÉ ZKRATKY

6:2 FTA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktylakrylát
6:2 FTMA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktylmethakrylát
6:2 FTOH	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktanol
8:2 FTA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodekylakrylát
8:2 FTMA	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodekylmethakrylát
8:2 FTOH	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodekanol
BAF	Bioakumulační faktor
DDA	Dodecyldimethylammonium
EC <sub>50</sub>	Concentration that Causes an Effect for 50 % of the Tested Organisms (koncentrace, která je účinná pro 50 % testovaných organismů)
ECF	Elektrochemická fluorace
EL <sub>50</sub>	Level that Causes an Effect for 50 % of the Tested Organisms (hladina, která je účinná pro 50 % testovaných organismů)
EU	Evropská unie
IARC	International Agency for Research on Cancer (Mezinárodní úřad pro výzkum rakoviny)
LC <sub>50</sub>	Concentration that is Lethal for 50 % of the Tested Organisms (koncentrace, při níž zahyne 50 % testovaných organismů)
LD <sub>50</sub>	Dosis that is Lethal for 50 % of the Tested Organisms (dávka, při níž zahyne 50 % testovaných organismů)
LL <sub>50</sub>	Level that is Lethal for 50 % of the Tested Organisms (hladina, při které zahyne 50 % testovaných organismů)
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level (nejnižší dávka s pozorovatelným nepříznivým účinkem)
LOD	Detekční limit
N-EtFOSA	N-Ethylperfluorooktansulfonamid
N-EtFOSAA	N-Ethylperfluorooktansulfonamidacetát
N-EtFOSE	N-Ethylperfluorooktansulfonamidoethanol
N-EtFOSEA	N-Ethylperfluorooktansulfonamidoethylakrylát
N-EtFOSEMA	N-Ethylperfluorooktansulfonamidoethyl methakrylát
N-MeFOSA	N-Methylperfluorooktansulfonamid
N-MeFOSE	N-Methylperfluorooktansulfonamidoethanol
N-MeFOSEA	N-Methylperfluorooktansulfonamidoethylakrylát

NOAEL	No Observed Adverse Effect Level (nejvyšší dávka bez pozorovatelného nepříznivého účinku)
NOEC	No Observed Effect Concentration (koncentrace bez pozorovatelného účinku)
PCB	Polychlorované bifenyly
PFAS	Perfluoroalkylované sloučeniny
PFBS	Perfluorobutansulfonát
PFDS	Perfluorodekansulfonát
PFHxS	Perfluorohexansulfonát
PFOA	Perfluorooktanová kyselina
PFOS	Perfluorooktansulfonát a jeho soli, kyselina perfluorooktansulfonová
PFOSA	Perfluorooktansulfonamid
PPAR $\alpha$	Aktivovaný receptor $\alpha$ pro proliferaci peroxisomů
POSF	Perfluorooktansulfonylfluorid
PTFE	Polytetrafluorethylen
Ref.	Reference
TFE	Tetrafluorethylen
t. hm.	Tělesná hmotnost

## 8 LITERATURA

---

- 1 F. M. Hekster, P. de Voogt: Perfluoroalkylated substances – Aquatic environmental assessment. RIKZ and University of Amsterdam. Report RIKZ/2002.043, **2002**.
- 2 J. A. Culbertson, J. M. Prins, E. P. Grimsrud, R. A. Rasmussen, M. A. K. Khalil, M. J. Shearer: Observed Trends for CF<sub>3</sub>-containing compounds in background air at Cape Meares, Oregon, Point Barrow, Alaska, and Palmer Station, Antarctica. *Chemosphere*, **2004**, 55 (8), 1109-1119.
- 3 W.-T. Tsai, H.-P. Chen, W.-Y. Hsien: A review of uses, environmental hazards and recovery/recycle technologies of perfluorocarbons (PFCs) emissions from the semiconductor manufacturing processes. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **2002**, 15 (2), 65-75.
- 4 NCEHS, National Centre for Ecotoxicology & Hazardous Substances: Review of occurrence and hazards of perfluoroalkylated substances in the UK, Environment Agency, Wallingford, United Kingdom, **2001**.
- 5 K. Kannan, J. Newsted, R. S. Halbrook, J. P. Giesy: Perfluorooctanoate and related fluorinated hydrocarbons in mink and river otters from the United States. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36, 2566-2571.
- 6 Swedish Chemicals Inspectorate and Swedish EPA: Perfluorooctane sulfonate, Dossier prepared in support for a nomination of PFOS to the UN-ECE LRTAP Protocol and the Stockholm Convention, **2004**.
- 7 3M: The 18-day aerobic biodegradation study of perfluorooctanesulfonyl-based chemistries, Pace Analytical Services Inc. Minneapolis, Minnesota, USA, **2001**.
- 8 OECD: Co-operation on Existing Chemicals – Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts, Environment Directorate Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Organisation for Economic Co-operation and Development, **2002**.
- 9 ChemFinder, **2004**  
<http://chemfinder.cambridgesoft.com/>.
- 10 3M: US Patent 2,519,983, **2002**  
<http://cms.3m.com/cms/DK/da/1-20/zzirEY/view.jhtml>.
- 11 Y. W. Alsmeyer, W. V. Childs, R. M. Flynn, G. G. I. Moore, J. C. Smeltzer: Electrochemical fluorination and its applications. *Organofluorine Chemistry: principles and commercial applications*, Chapter 27B, **1994**, Plenum Press, New York, USA. ISBN: 0-30644-610-3.
- 12 3M: Fluorochemical use, distribution and release overview, company sanitized version, St. Paul, Minnesota, USA, **1999**.
- 13 E. Kissa: Fluorinated surfactants and repellents, 2nd edition, revised and expanded, **2001**, Marcel Dekker, Inc. New York, USA, ISBN: 0-82470-472-X.
- 14 R. E. Kirk, D. F. Othmer: Encyclopedia of chemical technology, **1954**, The Interscience encyclopedia, Inc. New York, USA.
- 15 C. Wakselman, A. Lanz: Perfluoroalkyl bromides and iodides. *Organofluorine Chemistry: principles and commercial applications*, Chapter 8, **1994**, Plenum Press, New York, USA. ISBN: 0-30644-610-3.



- 16 C. A. Moody, J. A. Field: Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 3864-3870.
- 17 UK Stage 4 Final Report, Perfluorooctane Sulphonate: Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks, RPA in association with BRE Environment, **2004**.
- 18 S. Fields: Another fast-food fear. *Environ. Health Perspect.*, **2003**, *111* (16), A872.
- 19 3M: Sulfonated Perfluorochemicals in the Environment: Sources, Dispersion, Fate and Effects (AR226-0545). 3M Company, St. Paul, Minnesota, USA, **2000**.
- 20 Swedish EPA, Environmental Assessment Department, **2004**. Slutligt PM för screening av perfluorerade ämnen.
- 21 C. A. Moody, G. N. Hebert, S. H. Strauss, J. A. Field: Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *J. Environ. Monit.*, **2003**, *5*, 341-345.
- 22 S. Taniyasu, K. Kannan, Y. Horii, N. Yamashita: The first environmental survey of perfluorooctane sulphonate (PFOS) and related compounds in Japan. *Organohalogen Compounds*, **2002**, *59*, 311-314.
- 23 J. W. Martin, D. C. G. Muir, C. A. Moody, D. A. Ellis, W. C. Kwan, K. R. Solomon, S. A. Mabury: Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 584-590.
- 24 N. L. Stock, F. K. Lau, D. A. Ellis, J. W. Martin, D. C. G. Muir, S. A. Mabury: Polyfluorinated telomer alcohols and sulfonamides in the North American troposphere. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38*, 991-996.
- 25 J. W. Martin, M. M. Smithwick, B. M. Braune, P. F. Hoekstra, D. C. G. Muir, S. A. Mabury: Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38*, 373-380.
- 26 K. Kannan, J. P. Giesy: Global distribution and bioaccumulation of perfluorinated hydrocarbons. *Organohalogen Compounds*, **2002**, *59*, 267-270.
- 27 3M: Environmental and Health Assessment of Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts. Prepared by 3M Company, with J. Moore (Hollyhouse Inc.), J. Rodericks and D. Turnbull (Environ. Corp.) and W. Warren-Hicks and Colleagues (The Cadmus Group, Inc.), **2003**.
- 28 J. P. Giesy, K. Kannan: Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in fish tissues. Prepared for 3M, St. Paul, Minnesota, **2001**. In US EPA Administrative Record AR226-1030A.
- 29 J. P. Giesy, K. Kannan: Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in fish-eating water birds. Prepared for 3M, St. Paul, Minnesota, **2001**. In US EPA Administrative Record AR226-1030A.
- 30 J. P. Giesy, K. Kannan: Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in mink and river otters. Prepared for 3M, St. Paul, Minnesota, **2001**. In US EPA Administrative Record AR226-1030A.
- 31 J. P. Giesy, K. Kannan: Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in oyster, *Crassostrea virginica*, from the Gulf of Mexico and Chesapeake Bay. Prepared for 3M, St. Paul, Minnesota, **2001**. In US EPA Administrative Record AR226-1030A.

- 32 J. P. Giesy, J. L. Newsted: Selected fluorochemicals in the Decatur, Alabama Area. Prepared for 3M, St. Paul, Minnesota, **2001**. In US EPA Administrative Record AR226-1030A.
- 33 K. Kannan, J.-W. Choi, N. Iseki, K. Senthikumar, D. H. Kim, S. Masunaga, J. P. Giesy: Concentrations of perfluorinated acids in livers of birds from Japan and Korea. *Chemosphere*, **2002**, *49*, 225-231.
- 34 J. P. Giesy, K. Kannan: Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*, 1339-1342.
- 35 R. Kallenborn, U. Berger, U. Järnberg: Perfluorinated alkylates substances (PFAS) in the Nordic environment, **2004**. Unpublished data.
- 36 K. Kannan, J. C. Franson, W. W. Bowerman, K. J. Hansen, P. D. Jones, J. P. Giesy: Perfluorooctane sulfonate in fish-eating water birds including bald eagles and albatrosses. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35* (15), 3065-3070.
- 37 K. Kannan, J. Koistinen, K. Beckmen, T. Evans, J. F. Gorzelany, K. J. Hansen, P. D. Jones, E. Helle, M. Nyman, J. P. Giesy: Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35* (8), 1593-1598.
- 38 K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Oehme, S. Focardi, J. P. Giesy: Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean seas. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36* (15), 3210-3216.
- 39 K. Kannan, J. Newsted, R. S. Halbrook, J. P. Giesy: Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in mink and river otters from the United States. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36* (12), 2566-2571.
- 40 S. Taniyasu, K. Kannan, Y. Horii, N. Hanari, N. Yamashita: A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, *37* (12), 2634-2639.
- 41 K. I. Van de Vijver, P. T. Hoff, K. Das, W. van Dongen, E. L. Esmans, T. Jauniaux, J.-M. Bouqueneau, R. Blust, W. de Coen: Perfluorinated chemicals infiltrate ocean waters: Link between exposure levels and stable isotope ratios in marine mammals. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, *37* (24), 5545-5550.
- 42 K. Kannan, K. J. Hansen, T. L. Wade, J. P. Giesy: Perfluorooctane sulfonate in oysters, *Crassostrea virginica*, from the Gulf of Mexico and the Chesapeake Bay, USA. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2002**, *42*, 313-318.
- 43 P. T. Hoff, J. Scheirs, K. Van de Vijver, W. Van Dongen, E. L. Esmans, R. Blust, W. De Coen: Biochemical effect evaluation of perfluorooctane sulfonic acid-contaminated wood mice (*Apodemus sylvaticus*). *Environ. Health Perspect.*, **2004**, *112* (6), 681-686.
- 44 K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Fillmann, K. S. Kumar, B. G. Loganathan, M. Ali Mohd, J. Olivero, N. Van Wouwe, J. H. Yang, K. M. Aldous: Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38* (17), 4489-4495.
- 45 G. W. Olsen, J. M. Burris, M. M. Burlew, J. H. Mandel: Epidemiological assessment of worker serum perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) concentrations and medical surveillance examinations. *J. Occup. Environ. Med.*, **2003**, *45*, 260-270.

- 46 D. J. Luebker, K. J. Hansen, N. M. Bass, J. L. Butenhoff, A. M. Seacat: Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein. *Toxicology*, **2002**, *176*, 175-185.
- 47 G. W. Olsen, T. R. Church, E. B. Larson, G. Van Belle, J. K. Lundberg, K. J. Hansen, J. M. Burris, J. H. Mandel, L. R. Zobel: Serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in an elderly population from Seattle, Washington. *Chemosphere*, **2004**, *54*, 1599-1611.
- 48 K. Inoue, F. Okada, R. Ito, S. Kato, S. Sasaki, S. Nakajima, A. Uno, Y. Saijo, F. Sata, Y. Yoshimura, R. Kishi, H. Nakazawa: Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related perfluorinated compounds in human maternal and cord blood samples: Assessment of PFOS exposure in a susceptible population during pregnancy. *Environ. Health Perspect.*, **2004**, *112* (11), 1204-1207.
- 49 G. W. Olsen, T. R. Church, J. P. Miller, J. M. Burris, K. J. Hansen, J. K. Lundberg, J. B. Armitage, R. M. Herron, Z. Medhdizadehkashi, J. B. Nobiletti, E. M. O'Neill, J. H. Mandel, L. R. Zobel: Perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in the serum of American Red Cross adult blood donors. *Environ. Health Perspect.*, **2003**, *111* (16), 1892-1901.
- 50 K. Smith: Analysis of PFOS, FOSA and PFOA from various food matrices using HPLC Electrospray/Mass Spectrometry. Analytical Report of Centre Analytical Laboratories for 3M, State College, PA, USA, **2001**.
- 51 C. J. Van Leeuwen, J. L. M. Hermens: Risk assessment of chemicals. An Introduction. Kluwer Academic Press, **1995**, Amsterdam, The Netherlands. ISBN: 0-79233-740-9.
- 52 A. Sabljic, H. Güsten, H. Verhaar, J. Hermens: QSAR modelling of soil sorption. Improvement and systematics of Log K<sub>OC</sub> vs. Log K<sub>OW</sub> correlations. *Chemosphere*, **1995**, *31*, 4489-4514.
- 53 B. D. Key, R. D. Howell, C. S. Criddle: Fluorinated organics in the biosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, *31* (9), 2445-2454.
- 54 3M: Comments of 3M on OECD's September 2001'draft assessment of perfluorooctane sulfonate and its salts', 3M, St. Paul, Minnesota, USA, **2001**.
- 55 3M: Soil adsorption/desorption study of potassium perfluorooctanesulfonate (PFOS), 3M Environmental laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, **2001**.
- 56 G. W. Olsen, J. M. Burris, J. H. Mandel, L. R. Zobel: Serum perfluorooctane sulfonate and hepatic and clinical chemistry tests in fluorochemical production employees. *J. Occup. Environ. Med.*, **1999**, *41*, 799-806.
- 57 B. E. Smart: Characteristics of C-F systems. *Organofluorine Chemistry: principles and commercial applications*, Chapter 3, **1994**, Plenum Press, New York, USA. ISBN: 0-30644-610-3.
- 58 3M: The aerobic biodegradation of N-EtFOSE alcohol by the microbial activity present in municipal wastewater treatment sludge, Pace Analytical Services Inc. Minneapolis, Minnesota, USA, **2000**.
- 59 3M: Voluntary use and exposure information profile perfluorooctanesulfonyl fluoride (POSF), St. Paul, Minnesota, USA, **2000**.
- 60 3M: Microbial metabolism (Biodegradation). Studies of perfluorooctane sulfonate (PFOS). IV. Pure culture study, Springborn Laboratories, Inc., Wareham, Massachusetts, USA, **2000**.
- 61 3M: Environmental Monitoring – Multi-City Study. Water, Sludge, Sediment, POTW Effluent and Landfill Leachate Samples. Executive Summary, 3M Environmental Laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, **2001**.

- 62 3M: FC-95, Photolysis study using simulated sunlight, 3M, St. Paul, Minnesota, USA, **1979**.
- 63 3M: Screening studies on the aqueous photolytic degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS), 3M Environmental Laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, **2001**.
- 64 3M: FC-143, Photolysis study using simulated sunlight, 3M, St. Paul, Minnesota, USA, **1979**.
- 65 3M: Screening studies on the aqueous photolytic degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA), 3M Environmental Laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, **2001**.
- 66 3M: FM 3422, Photolysis study using simulated sunlight, 3M, St. Paul, Minnesota, USA, **1981**.
- 67 3M: Study of the stability of MeFOSEA in aqueous buffers using gas chromatography with atomic emission detection, 3M Environmental Laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, **1999**.
- 68 3M: Determination of physico-chemical properties of sample D-1 (English version), Mitsubishi Chemical Safety Institute, Ltd. , Yokohama, Japan, **1996**.
- 69 C. A. Moody, J. W. Martin, W. C. Kwan, D. C. G. Muir, S. A. Mabury: Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke creek. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36* (4), 545-551.
- 70 US EPA: Draft hazard assessment of perfluorooctanoic acid and its salts, **2002**, Washington, D. C., USA.
- 71 J. Berthiaume, K. B. Wallace: Perfluorooctanoate, perfluorooctanesulfonate and N-ethyl perfluorooctanesulfonamide ethanol; peroxisome proliferation and mitochondrial biogenesis. *Toxicol. Lett.*, **2002**, *129*, 23-32.
- 72 W. Hu, P. D. Jones, B. L. Upham, J. E. Trosko, C. Lou, J. P. Giesy: Comparisons among perfluorinated compounds of effects on gap junctional intercellular communication. *Toxicol. Sci.*, **2002**, *68*, 429-436.
- 73 D. L. Luebker, J. L. Butenhoff, N. Bass, K. J. Hansen, A. M. Seacat: Interactions of perfluoroalkylsulfonamides with L-FABP and BSA in vitro. *Toxicology*, **2002**, *176*, 175-185.
- 74 A. Starkov, K. B. Wallace: Structural determinants of fluorochemical-induced mitochondrial dysfunction. *Toxicol. Sci.*, **2002**, *66*, 244-252.
- 75 D. F. Hagen, J. Belisle, J. D. Johnson, P. Venkateswarlu: Characterization of fluorinated metabolites by a gas chromatographic-helium microwave-plasma detector – The biotransformation of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanol to perfluorooctanoate. *Anal. Biochem.*, **1981**, *118*, 336-343.
- 76 J. P. Van Rijn, N. M. Van Straalen, J. Willems: Handboek bestrijdingsmiddelen, gebruik en milieueffecten, VU Uitgeverij, Amsterdam, The Netherlands, **1995**.
- 77 3M: PFOS: a 96-hour static acute toxicity test with the freshwater alga (*Selenastrum capricornutum*), Wildlife International Ltd., Easton, Maryland, USA, **2000**.
- 78 3M: PFOS: a 96-hour toxicity test with the freshwater alga (*Anabaena flos-aquae*), Wildlife International Ltd., Easton, Maryland, USA, **2001**.
- 79 3M: Multi-phase exposure/Recovery Algal assay test method, 3M Environmental Laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, **1981**.

- 80 3M: PFOS: a 96-hour toxicity test with the freshwater diatom (*Navicula peliculosa*), Wildlife International Ltd., Easton, Maryland, USA, **2001**.
- 81 3M: PFOS: a 7-day toxicity test with duckweed (*Lemna gibba* g3), Wildlife International Ltd., Easton, Maryland, USA, **2001**.
- 82 3M: PFOS: a 48-hour static acute toxicity test with the cladoceran (*Daphnia magna*), Wildlife International Ltd., Easton, Maryland, USA, **2000**.
- 83 3M: PFOS: a 96-hour static acute toxicity test with the freshwater mussel (*Unio complamatus*), Wildlife International Ltd., Easton, Maryland, USA, **2000**.
- 84 Panarctic oil, Potential for environmental impact of AFA-6 surfactant, Beak consultants Ltd., Mississauga, Ontario, Canada, **1986**.
- 85 3M: Effect of Potassium Perfluorooctane sulfonate on survival, 3M Environmental Laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, **1984**.
- 86 3M: PFOS: a semi-static life-cycle toxicity test with the cladoceran (*Daphnia magna*), Wildlife International Ltd., Easton, Maryland, USA, **2000**.
- 87 3M: PFOS: an early life-stage toxicity test with the fathead minnow (*Pimephales promelas*), EG&G, Wareham, Massachusetts, USA, **1978**.
- 88 3M: The effects of continuous aqueous exposure to 14C-78.02 on hatchability of eggs and growth and survival of fry of Fathead minnow (*Pimephales promelas*), EG&G, Wareham, Massachusetts, USA, **1978**.
- 89 3M: Perfluorooctane sulfonate, potassium salt (PFOS): A flow-through bioconcentration test with Bluegill (*Lepomis macrochirus*), Wildlife International Ltd., Easton, Maryland, USA, **2001**.
- 90 3M: Acute toxicity testing: FC-143, 3M Environmental Laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, **1980**.
- 91 3M: 96h acute static toxicity of FC-1210 to Fathead minnow (*Pimephales promelas*), 3M Environmental Laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, **1987**.
- 92 3M: 96h acute static toxicity of FX-1001 to Fathead minnow (*Pimephales promelas*), 3M Environmental Laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, **1985**.
- 93 3M: Acute toxicity of N-2803-4 to the Daphnid (*Daphnia magna*), T. R. Wilbury laboratories Inc., Marblehead, Massachusetts, USA, **1995**.
- 94 3M: Growth and Reproduction Toxicity Test with N-2803-4 and the Freshwater Alga, *Selenastrum capricornutum*, T. R. Wilbury laboratories Inc., Marblehead, Massachusetts, USA, **1996**.
- 95 3M: Microbics microtox test with FC-126, 3M Environmental Laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, **1987**.
- 96 3M: Microbics microtox test with FC-143, 3M Environmental Laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, **1996**.
- 97 3M: The effects of continuous aqueous exposure to 78.03 on hatchability of eggs and growth and survival of fry of Fathead minnow (*Pimephales promelas*), EG&G, Wareham, Massachusetts, USA, **1978**.
- 98 3M: Acute toxicity of U1464 to *Daphnia magna*, Ascl corporation, Duluth, Minnesota, USA, **1998**.

- 99 3M, Acute toxicity of U1464 to larval Fathead minnow (*Pimephales promelas*), Ascl corporation, Duluth, Minnesota, USA, **1998**.
- 100 OECD: Draft assessment of perfluorooctane sulfonate and its salts, ENV/JM/EXCH(2002)8, Paris, France.
- 101 3M: PFOS: a flow-through life-cycle toxicity test with the saltwater mysid (*Mysidopsis bahia*), Wildlife International Ltd., Easton, Maryland, USA, **2001**.
- 102 J. P. Vanden Heuvel, B. I. Kuslikis, R. E. Peterson: Covalent binding of perfluorinated fatty acids to proteins in the plasma, liver and testes of rats. *Chem.-Biol. Interact.*, **1992**, 82, 317-328.
- 103 J. M. Burris, J. K. Lundberg, G. Olsen, C. Simpson, J. Mandel: Interim report No. 2, Determination of serum half-lives of several fluorochemicals. St. Paul (MN), 3M Company, **2002**. U. S. EPA Public Docket AR-226.
- 104 J. P. Vanden Heuvel, J. Davis, R. Sommers, R. Peterson: Renal excretion of perfluorooctanoic acid in male rats: Inhibitory effect of testosterone. *Biochem Toxicol.*, **1992**, 7, 31-36.
- 105 N. Kudo, M. Katakura, Y. Sato, Y. Kawashima: Sex hormone-regulated renal transport of perfluorooctanoic acid. *Chem. Biol. Interact.*, **2002**, 139, 301-316.
- 106 DuPont Company: Excretion and disposition of 14-C-ammonium perfluorooctanoate in male and female rats, mice, hamsters, and rabbits. Haskell Laboratory unpublished report, **1982**. Newark, DE.
- 107 H. Hanhijärvi: A proposed species difference in the renal excretion of perfluorooctanoic acid in the beagle dog and rat. *New developments in biosciences: Their implications for laboratory animal science*, **1988**, 404-412. A. C. Beynen and H. A. Solleveld, Dordrecht: Martinus Nijhoff.
- 108 N. Kudo, E. Suzuki, M. Katakura, K. Ohmori, R. Noshiro, Y. Kawashima: Comparison of the elimination between perfluorinated fatty acids with different carbon chain length in rats. *Chem.-Biol. Interact.*, **2001**, 134, 203-216.
- 109 M. E. Austin, B. S. Kasturi, M. Barber, K. Kannan, P. S. MohanKumar, S. M. J. MohanKumar: Neuroendocrine effects of perfluorooctane sulfonate in rats. *Environ. Health Perspect.*, **2003**, 111 (12), 1485-1489.
- 110 G. W. Olsen, J. M. Burris, M. M. Burlew, J. H. Mandel: Plasma cholecystokinin and hepatic enzymes, cholesterol and lipoproteins in ammonium perfluorooctanoate production workers. *Drug. Chem. Toxicol.*, **2000**, 23, 603-620.
- 111 F. D. Gilliland, J. S. Mandel: Mortality among employees of a perfluorooctanoic acid production plant. *J. Occup. Med.*, **1993**, 35, 950-954.
- 112 E. K. Maloney, D. J. Waxman: Trans-activation of PPAR $\alpha$  and PPAR $\gamma$  by structurally diverse environmental chemicals. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **1999**, 161, 209-218.
- 113 J. Berthiaume, K. B. Wallace: Perfluorooctanoate, perfluorooctanesulfonate, and N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol; peroxisome proliferation and mitochondrial biogenesis. *Toxicol. Lett.*, **2002**, 129, 23-32.
- 114 B. Haughom, O. Spydevold: The mechanism underlying the hypolipemic effect of perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulphonic acid (PFOSA) and clofibrilic acid. *Biochim. Biophys. Acta*, **1992**, 1128, 65-72.

- 
- 115 Hazleton, Inc.: Mutagenicity test with T-6342 the *Salmonella-E. coli*/mammalian microsomal reverse mutation assay. Corning Hazleton, Inc. Final Report CHV Study No. 17073-0-409, **1995**. U.S. EPA Public Docket AR-226-0435, Washington, DC.
- 116 Hazleton, Inc.: Mutagenicity test with T-6564 in the *Salmonella-E. coli*/mammalian microsomal reverse mutation assay with a confirmatory assay. Corning Hazleton, Inc. Final Report CHV Study No. 17750-0-409R, **1996**. U.S. EPA Public Docket AR-226-0435, Washington, DC.
- 117 Toxicon: CHO/HGPRT Forward mutation assay-ISO Toxicon Final Report: 01-7019-GI, **2002**. U.S. EPA Public Docket AR-226-0435, Washington, DC.
- 118 Hazleton, Inc.: Mutagenicity test with T-6564 in an in vivo mouse micronucleus assay. Corning Hazleton, Inc. Final Report CHV Study No. 17750-0-455, **1996**. U.S. EPA Public Docket AR-226-0435, Washington, DC.
- 119 L. B. Biegel, M. E. Hurtt, S. R. Frame, J. C. O'Connor, J. C. Cook: Mechanisms of extrahepatic tumor induction by peroxisome proliferators in male CD rats. *Toxicol. Sci.*, **2001**, *60*, 44-55.
- 120 J. Ashby, A. Brady, C. R. Elcombe, B. M. Elliott, J. Ishmael, J. Odum, J. D. Tugwood, S. Kettle, I. F. H. Purchase: Mechanistically-based human hazard assessment of peroxisome proliferator-induced hepatocarcinogenesis. *Hum. Exp. Toxicol.*, **1994**, *13* (suppl. 2), S1-S117.
- 121 IARC: Peroxisome proliferation and its role in carcinogenesis. World Health Organization, IARC Technical Report No. 24, **1995**, Lyon, France.
- 122 J. K. Reddy, M. S. Rao: Postulated mechanisms of carcinogenicity mediated by peroxisome proliferators. IARC Technical Report No. 24, **1995**, 41-53, Lyon, France.
- 123 J. P. Vanden Heuvel: Peroxisome proliferator-activated receptors (PPARs) and carcinogenesis. *Toxicol. Sci.*, **1999**, *47*, 1-8.