



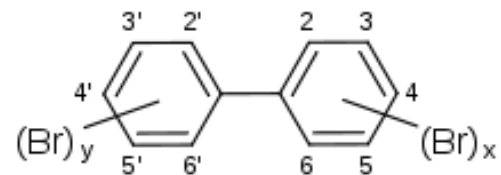
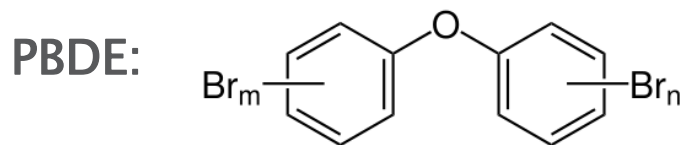
# Perzistentní organické polutanty (POPs) ve vodách, zeminách a v odpadních materiálech

Václav Šístek, Eva Hudečková, Radek Vyhnánek, Jaroslav Jurenka

Right Solutions • Right Partner  
[www.alsglobal.cz](http://www.alsglobal.cz)



- Environmentální divize analytických laboratoří ALS Czech Republic se specializuje na monitoring a rozborů složek životního prostředí v širokém rozsahu typů vzorků.
- Naše služby poskytujeme po celém území České republiky.
- V našich laboratořích provádíme chemické, fyzikální, anorganické, organické, radiologické, mikrobiologické a toxikologické analýzy dle příslušné aktuální legislativy ČR i požadavků zákazníka.



- PBDE i PBB jsou skupiny teoreticky tvořené 209 strukturně podobnými bromovanými organickými látkami
- Nehořlavé, využití našly jako samozhášecí prostředky do:
  - polyuretanových pěn (nábytek, čalounění) – cca 1%
  - pevných umělých hmot (automobily a elektrické spotřebiče)
- Rizika:
  - Perzistentní, schopnost bioakumulace, transportu v ŽP
  - Mohou způsobit poškození jater, štítné žlázy; jsou teratogenní; karcinogenní–nejednoznačné údaje, zvyšují pravděpodobnost vzniku rakoviny jater u zvířat.

- Jedná se o látky málo těkavé, téměř nerozpustné ve vodě, rozpustné v organických rozpouštědlech
- Nacházejí se nesorbované na pevných částicích půdy, prachu, v tukové tkáni organismů
- Ve vodě především na pevných částicích, kalu
- V odpadech, které souvisejí s výrobou a použitím polyuretanové pěny, plastů, elektroniky; z výrob před r. 2000
- Přes 90% obsahu PBDE tvoří kongenery 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209; ostatní kongenery zcela minoritní zastoupení
- U komerčních směsí PBB převažují kongenery 153 a 209–stejně zastoupení je v ŽP

- Od r. 2009 patří mezi regulované chemické látky dle Stockholmské úmluvy
- *RoHS – Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU*
  - Limit pro PBDE a PBB v elektrických a elektronických zařízeních 1000 ppm  
(suma všech PBDE resp. PBB)
- *Integrovaný registr znečištění*
  - Ohlašovací práh 1 kg/rok – voda, půda  
(suma penta-, okta- a deka-BDE)
- *Nařízení vlády 401/2015*
  - Norma environmentální kvality pro povrchové vody – NPK 0,14 µg/l
  - Norma environmentální kvality pro pevné matrice (biota) – celoroční prům. hodnota 0,0085 µg/kg  
(suma BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154)
- *Nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. 850/2004 (ve znění pozdějších změn)*
  - 10 mg/kg ve výrobcích, 0,1 % hm. výrobky z recyklovaných materiálů (každý z tetra-BDE, penta-BDE, hexa-BDE, hepta-BDE)
  - 1000 mg/kg v odpadech (suma tetra-BDE až hepta-BDE)
  - 10 000 mg/kg v odpadech z tepelných procesů, stavebních odpadech (suma tetra-BDE až hepta-BDE)

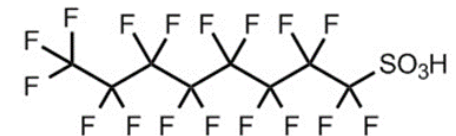
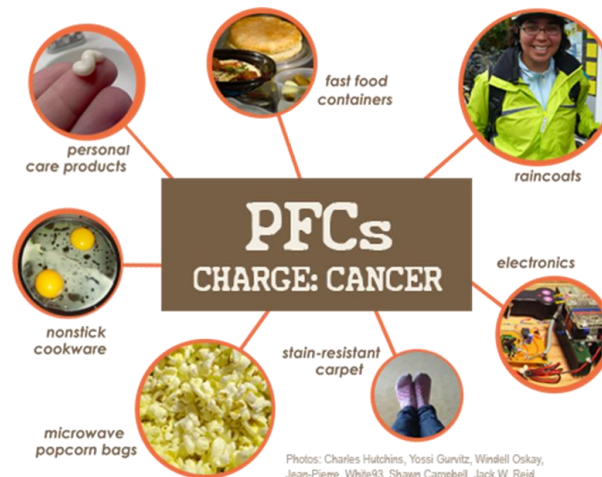
- Nabízíme stanovení PBDE a PBB v matricích:
  - Voda
  - Zemina
  - Potraviny, krmiva, biologické materiály apod.
  - Odpady
  - Vybrané plasty
- Stanovení PBDE a PBB v rozsahu:
  - PBDE:
    - Sumy všech PBDE mono- až deka-
    - Kongenery PBDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209
  - PBB:
    - Sumy všech PBB mono- až deka-
    - Kongenery PBB 3, 15, 18, 52, 101, 153, 180, 194, 206, 209

- Instrumentace: GC/HRMS
- Kvantitativní analýza metodou izotopově značených  $^{13}\text{C}$  standardů
- Splňujeme kritéria dle US EPA 1614, ČSN EN 16377, ČSN EN ISO 22032
- Standardní doba analýzy 10 pracovních dnů,
- Možnost expresního stanovení za příplatek: 3, 4 a 5 pracovních dnů

Polyfluorované látky – sloučeniny obsahující hydrofilní část a hydrofobní alkylový řetězec (zpravidla C4 – C18) zcela nebo zčásti fluorovaný

Perfluorované sloučeniny (PFCs) – mají alkylový řetězec zcela fluorovaný

- ochrana spotřebních a obalových produktů (koberce, tkaniny, kůže, papír...)
- výroba a aditiva nátěrových hmot
- výroba čistících prostředků
- kosmetické výrobky, farmacie
- výroba pesticidů a insekticidů
- hasící pěny
- hydraulické tekutiny
- fotografický průmysl
- potravinářství – obaly
- impregnace tkanin – oděvů
- polymery (teflon)





- adsorpce na proteiny – nejsou klasické POPs
- akumulace – játra, ledviny, mozek, slezina
- tolerovatelný denní příjem (EFSA – 2008):
  - PFOS 0,15 µg/kg tělesné váhy
  - PFOA 1,5 µg/kg tělesné váhy
- Legislativní požadavky – v Evropské legislativě prozatím nezařazeny, ale jsou v plánu na zařazení v roce 2018 – 2021
- Předpokládaný limit ve vodách – 0,6 ng/L pro PFOS a PFOA

- *Integrovaný registr znečištění*
  - V IRZ se v současné době nesleduje
  - Budoucí stav v IRZ: Sledování by mělo být prováděno v únicích do půdy, do vody a u přenosů (v odpadních vodách) s prahovými hodnotami 0,5 kg/rok.

- Nabízíme stanovení PFASs v matricích:

- Voda
- Zemina
- Hasicí pěny

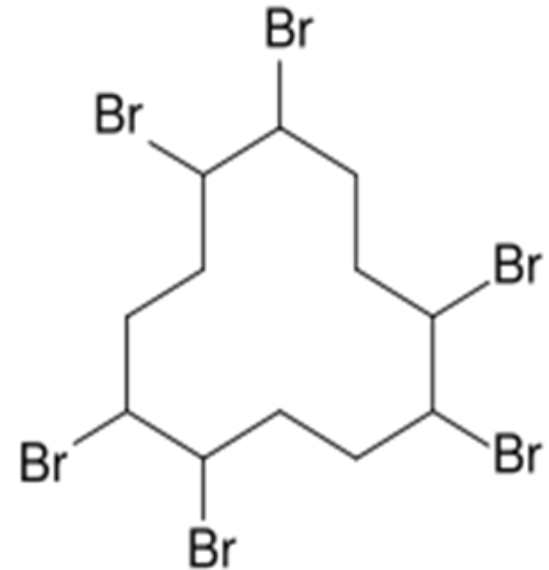
- V rozsahu:

- 35 PFASs

<i>Perfluoroalkylcarboxylic acids</i>	$CH_3(CF_2)_nCOOH$ $n = 0 - 20$	Perfluorobutanoic acid (PFBA)
		Perfluoropentanoic acid (PFPeA)
		Perfluorohexanoic acid (PFHxA)
		Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)
		Perfluorooctanoic acid (PFOA)
		Perfluorononanoic acid (PFNA)
		Perfluorodecanoic acid (PFDA)
		Perfluoroundecanoic acid (PFUnDA)
		Perfluorododecanoic acid (PFDoDA)
		Perfluorotridecanoic acid (PFTrDA)
		Perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA)
		perfluorohexadecanoic acid (PFHxDA)
		perfluorooctadecanoic acid (PFOCDA)
<i>Perfluoroalkylsulfonic acids</i>	$CH_3(CF_2)_nSO_3^-$ $n = 0 - 20$	Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS)
		Perfluoropentane sulfonic acid (PFPeS)
		Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS)
		Perfluoroheptane sulfonic acid (PFHpS)
		Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS)
		Perfluorononane sulfonic acid (PFNS)
		Perfluorodecane sulfonic acid (PFDS)
Perfluorododecane sulfonic acid (PFDoDS)		
<i>Fluorinated telomer sulfonates</i>	$CH_3(CF_2)_nCH_2SO_3^-$ $n = 0 - 15$	4:2 Fluorotelomer sulfonic acid (4:2 FTS)
		6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS)
		8:2 Fluorotelomer sulfonic acid (8:2 FTS)
		10:2 Fluorotelomer sulfonic acid (10:2 FTS)
<i>Perfluorinated sulfonamides</i>	$CH_3(CF_2)_nSO_2NRR'$ $R = Me \text{ or } Et; R' = H$ $n = 7$	Perfluorooctane sulfonamide (FOSA)
		N-Methyl perfluorooctane sulfonamide (MeFOSA)
		N-Ethyl perfluorooctane sulfonamide (EtFOSA)
<i>Perfluorinated sulfonamidoethanols</i>	$CH_3(CF_2)_7SO_2NRR'$ $R = CH_2CH_2OH; R' = Me \text{ or } Et$	N-Methyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (MeFOSE)
		N-Ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (EtFOSE)
<i>Perfluorinated sulfonamidoacetic acids</i>	$CH_3(CF_2)_7SO_2NRR'$ $R = CH_2CH_2OH$ $R' = H \text{ or } Me \text{ or } Et$	Perfluorooctane sulfonamidoacetic acid (FOSAA)
		N-Methyl perfluorooctane sulfonamidoacetic acid (MeFOSAA)
		N-Ethyl perfluorooctane sulfonamidoacetic acid (EtFOSAA)
<i>Other</i>		7H-perfluoroheptanoic acid (HPFHpA)
		Perfluoro-3,7-dimethyloctanoic acid (P37DMOA)

- Instrumentace: LC/MS–MS
- Kvantitativní analýza metodou externí kalibrace s korekcí na výtěžnost izotopově značených standardů
- Splňujeme kritéria dle US EPA 537
- Standardní doba analýzy 7–10 pracovních dnů,
- Možnost expresního stanovení za příplatek
- Limit kvantifikace od 0,3 ng/L a 0,5 µg/Kg DW

- látky ze skupiny bromované zhášedce hoření (BFR), které jsou přidávány do polymerů, plastických hmot, textilií, elektroniky atd.
- stejnou metodou analyzujeme i Tetrabrombisfenol–A (TBBP–A)
- v komerčně vyráběných směsích se vyskytuje ve třech diastereomerech: alfa, beta a gama



- negativní dopady používání těchto látek na životní prostředí
- testy na laboratorních zvířatech byl prokázán jeho negativní účinek, neexistují však žádné podrobnosti o jeho působení v lidském organismu.
- bioakumuluje se v životním prostředí, v sedimentech a organismech

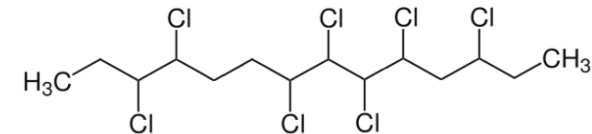
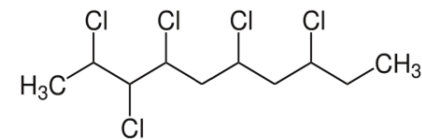
- instrumentace: LC/MS–MS
- kvantitativní analýza metodou externí kalibrace s korekcí na výtěžnost izotopově značených standardů
- standardní doba analýzy 7–10 pracovních dnů,
- limit kvantifikace od 1,0 ng/L a 1,0 µg/kg DW
- pitné, podzemní a povrchové vody
- zeminy, sedimenty,
- metoda na stavební materiály se vyvíjí

- *Integrovaný registr znečištění*
  - V IRZ se v současné době nesleduje
  - Budoucí stav v IRZ: Sledování by mělo být prováděno v totožných typech úniků (tj. do půdy a do vody) a přenosů (v odpadních vodách a odpadech) se stejnými prahovými hodnotami jako je tomu u PBDE kongenerů již zahrnutých v IRZ.






Polychlorované látky – sloučeniny obsahující nevětvený alkylový řetězec (sledují se krátké řetězce (SCCP) v rozsahu  $C_{10}$ – $C_{13}$  a střední řetězce v rozsahu  $C_{14}$ – $C_{17}$ ), který je chlorovaný na obsah chloru 30% – 70% (m/m)

- SCCP – okolo 8000 kongenerů – příklad
- MCCP – zhruba 20000 kongenerů – příklad



- použití:
  - zpomalovače hoření (nábytek, čalounění, textil, elektronika)
  - změkčovadla (plasty – zejména PVC, pryže, kožedělné výrobky)
  - průmyslové kapaliny (řezné a vrtací oleje, hydraulika)
  - těsnění na bázi pryže – tzv. sealanty

- perzistentní ( $\log K_{ow} \sim 4,4$  až 8)
- Toxické pro vodní prostředí 
- karcinogen třídy 2B dle IARC 
- SCCP zařazeny v příloze A Stockholmské úmluvy 
- legislativa SCCP – maximálně 0,15% (m/m) jako příměs v produktech, obsahujících MCCP
- MCCP prozatím legální – uvažuje se rovněž o zákazu

- Instrumentace: NCI–GC/MS
- matrice: voda, pevné materiály (speciálně odpadní stavební materiály)
- akreditováno (dle ISO 17025; ČIA)
- norma: ČSN EN ISO 12010
- voda: LOR 0,4 µg/L; NM 30%
- pevný materiál: LOR 100 mg/kg; NM 40%
- Standardní doba analýzy 7–10 pracovních dnů

# Děkuji Vám za pozornost

