

ZHÁŠEČE HOŘENÍ, JEJICH VÝSKYT V PROSTŘEDÍ A METODY MĚŘENÍ

**TOMÁŠ OCELKA^a, JIŘÍ OCEÁNSKÝ^a,
ROMANA KURKOVÁ^b, TOMÁŠ MIČANÍK^b
a PETR KAČER^c**

^a E&H Services, a.s., Žitná 1633/47, 110 00 Praha 1,

^b Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.Masaryka, v.v.i.,
Podbabská 2582/30, 160 00 Praha 6, ^c Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Petr.Kacer@vscht.cz

Došlo 5.12.16, přijato 16.1.17.

Klíčová slova: zhášecí hoření, životní prostředí, kontaminace, pasivní vzorkovače, bromované zhášecí, organofosfátové zhášecí

Obsah

1. Úvod
2. Bromované zhášecí ve složkách životního prostředí
 - 2.1. Bromované zhášecí v ovzduší
 - 2.2. Bromované zhášecí ve vodním prostředí
 - 2.2.1. Bromované zhášecí v povrchové vodě
 - 2.2.2. Bromované zhášecí v říčním sedimentu, kales a plaveninách
 - 2.2.3. Bromované zhášecí v biotických vzorcích
 - 2.3. Bromované zhášecí v humánních vzorcích
 - 2.3.1. Mateřské mléko
 - 2.3.2. Tuková tkáň
 - 2.4. Metody analýzy bromovaných zhášecí
3. Organofosfátové zhášecí
 - 3.1. Metody analýzy organofosfátových zhášecí
4. Závěr

1. Úvod

Zhášecí hoření jsou látky přidávané do materiálů za účelem zpomalení jejich hoření nebo předcházení vznícení. Někdy jsou označovány též jako retardéry nebo zpomalovače hoření a používají se pro ně zkratka FR (fire retardants). K nejsledovanějším zhášecím z hlediska kontaminace životního prostředí patří bromované zhášecí (BFR) a organické látky, jejichž struktura obsahuje fosfor, tzv. organofosfáty (PFR). Zhášecí snižují hořlavost v předmětech každodenní potřeby. Jsou obsaženy v plastech, textiliích, elektronice, stavebních materiálech a v dalších průmyslových výrobcích¹. Tyto látky často tvoří značnou část

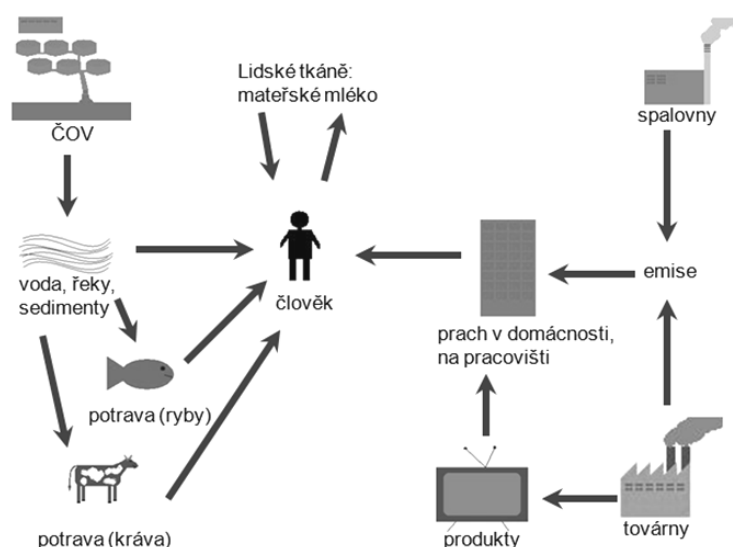
hmotnosti výrobku, například plasty mohou obsahovat až 15 % polybromovaných difenyletherů (PBDE) a polyuretanové pěny až 30 % PBDE (cit.²).

Referát o různých druzích zhášecí hoření, jejich použití, vlivu na prostředí a nahrazování klasických sloučenin novými byl v Chemických listech publikován v roce 2015 (cit.³). Současný referát se zaměřuje na bromované zhášecí hoření (BFR), jako na nejpoužívanější skupinu zhášecí, které lze stanovit stopovou analýzou emergentních kontaminantů v životním prostředí, zejména GC-HRMS a LC-HRMS případně alternativními technikami s nižším, ale stále dostatečným rozlišením, např. GC-MS/MS, LC-MS/MS.

Stejnou metodou lze měřit koncentrace organofosforových zhášecí, jimž je věnována třetí kapitola. V tomto příspěvku je provedeno shrnutí již uskutečněných měření v ČR v různých složkách životního prostředí (ŽP), porovnání výsledků a dále metody vzorkování a analýzy.

Zhášecí mají sloužit jako prevence vzniku požáru nebo ke zpomalení jeho šíření a tím ochránit zdraví osob a zabránit škodám na majetku. V literatuře se uvádí, že na začátku tohoto tisíciletí bylo komerčně využíváno více než 75 různých druhů bromovaných zhášecí hoření⁴. Vzhledem k perzistentním vlastnostem, možné toxicitě a schopnosti kumulace v lidském těle je po celém světě prováděna řada měření ve všech složkách životního prostředí⁵. Již v 80. letech byla zdokumentována kontaminace životního prostředí polybromovanými zhášecí. PBDE byly detegovány prakticky ve všech složkách životního prostředí, jak v abiotických vzorcích (ve vzduchu, prachu, sedimentech řek, kales), tak i v biotických vzorcích (ryby, savci, ptáci). PBDE se také prokázalo v lidské tukové tkáni, mateřském mléce a krvi. Předpokládá se, že hlavním zdrojem PBDE a zhášecí pro člověka je inhalace prachu v domácnostech, na pracovištích nebo v autech a konzumace ryb a dalších masných výrobků⁶.

Mezi nejčastěji používané bromované zhášecí hoření patří polybromované difenylethery (PBDE), polybromované bifenylly (PBB), hexabromcyklododekan a jeho isomery (HBCDD) a tetrabrombisfenol-A (TBBPA). Celosvětová produkce těchto látek se pohybuje v řádech desítek tisíc tun ročně. BFR jsou známy pro své toxikologické účinky (endokrinní disruptory, neurologické poruchy), mají lipofilní charakter, jsou perzistentní ve složkách ŽP, a tím mají i vysoký potenciál vedoucí k bioakumulaci v živých organismech, např. v rybách, mateřském mléce a tucích. Uvolňují se do životního prostředí při výrobě, během svého životního cyklu a při likvidaci. V České republice nebyly nikdy komerčně zhášecí vyráběny, proto se v ČR jejich zdrojem stávají pouze dovážené výrobky. V Stockholmské úmluvě o perzistentních organických látkách z roku 2001, jako pro ČR závazné dohodě, jsou mezi látkami vybranými



Obr. 1. Nejčastější zdroje expozice bromovanými zhašeči

mi na seznamu sledovaných látek HBCDD, hexabrombenzen (HBB) a tetra-okta-BDE (cit.⁷).

Podle použití můžeme BRF rozdělené do pěti hlavních skupin:

- polybromovaných difenylethery (PBDE) – plasty, textilie, elektronické odlitky, obvody,
- hexabromcyklododekany (HBCDDs) – tepelná izolace ve stavebnictví,
- tetrabrombisfenol (TBBPA) a jiné fenoly – desky s plošnými spoji, termoplasty (zejména televizory),
- polybromované bifenyly (PBB) – spotřební elektronika, textil, plastové pěny,
- ostatní bromované zpomalovače hoření.

V posledních letech jsou tyto klasické látky nahrazovány novými bromovanými sloučeninami, jichž existuje velké množství. Například v práci⁸ bylo analyzováno celkem čtyřicet vzorků moderních textilních a obalových materiálů. Nejvyšší koncentrace nových BFR byly nalezeny v textilních materiálech používaných jako čalounění. Nejvyšší koncentrace nejhorněji zastoupených látek DBDPE (dekabromdifenylethan) a DP (Dechloran Plus) se pohybovaly v řádu mikrogramů, resp. desítek nanogramů na gram materiálu. Toxicita těchto látek a jejich chování v ŽP je předmětem výzkumu.

Legislativa

Podle Směrnice Evropského parlamentu a rady 2002/95/ES o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních by od 1. července 2011 neměla nová elektrická a elektronická zařízení uváděná na trh obsahovat některé těžké kovy, polybromované bifenyly (PBB) a polybromovaný difeny-

lether (PBDE). Maximální tolerovaná hodnota koncentrace PBDE je tak stanovena na 0,1 % hmotnosti v homogenních materiálech. Přestože je v rámci Evropské unie používání některých bromovaných zpomalovačů hoření zakázáno nebo omezeno, tyto látky již v používaných výrobcích existují a mohou se dostávat do ŽP také při likvidaci.

Seznam látek vzbuzujících mimořádné obavy, podléhajících povolení k dovozu, výrobě či užívání je pravidelně aktualizován a doplňován v příloze XIV podle nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek (REACH). V databázi REACH je od roku 2010 registrován Dekabromdifenylether a HBCDD. O problematice HBCDD v životním prostředí a jeho toxicitě referuje v Chemických listech článek z roku 2012 (cit.⁹). TBBPA se v databázi REACH nachází, ale není z důvodů nízkých rizik veden na seznamu látek vzbuzujících mimořádné obavy, které podléhají povolení. Další zhašeče na seznamu uvedeny nejsou¹⁰.

Toxicita

Vzhledem ke strukturální podobnosti PBDE (zejména u tetra- a penta-kongenerů) a jejich hydroxylovaných derivátů s hormony štítné žlázy tyroxinem a trijodtyroninem působí PBDE jako endokrinní disruptory a neurotoxiny. PBDE způsobují poškození reprodukčních funkcí a růstu u vodních organismů. Expozice BFR je spojována s únavou, bolestí hlavy, závratí a podrážděností, tyto příznaky jsou často doprovázeny gastrointestinálními problémy, jako je nechutenství, úbytek tělesné hmotnosti, průjem a bolest břicha¹¹.

2. Bromované zlášeče ve složkách životního prostředí

V rozsáhlé studii z ČR¹² je pro nejužívanější BFR (látky PBDE, HBCDD a TBBPA) popisována toxicita, průmyslové využití, včetně světových výrobců a výskyt v životním prostředí. V experimentální části citované práce je pak uvedeno stanovení PBDE a HBCDD v mateřském mléce a ve vzorcích ryb. V další kapitole bude pojednáno o výskytu a měření BFR v ČR v jednotlivých složkách životního prostředí a v biotických vzorcích.

2.1. Bromované zlášeče v ovzduší

Koncentrace bromovaných zlášečů ve vnitřním ovzduší jsou obecně vyšší než ve venkovním vzduchu. Například pro PBDE to prokázaly studie po celém světě, rozdíl je až padesátinásobný¹³. Z tohoto důvodu a z důvodu, že většina obyvatelstva tráví pouze malou část dne mimo vnitřní prostory, průměrně pouze 2 až 3 hodiny denně, je věnována měření ve vnitřním ovzduší zvýšená pozornost. Stanovení koncentrace PBDE ve vnitřním vzduchu domácností, pracovišť a interiérů aut byly provedeny v mnoha studiích pomocí odběrů aktivních i pasivních a dále přímým odběrem prachu. Podrobný přehled koncentrací PBDE, jak pro vnitřní, tak pro vnější ovzduší, je proveden v další studii¹⁴. Sloučeninami HBCDD a TBBPA se zabývala například studie¹⁵.

Pro zvolení metody odběru je podstatná informace, že většina zkoumaných látek se v ovzduší nalézá na prachových částicích, a nikoliv jako volný plyn. Například při vzorkování venkovního ovzduší v Brně v roce 2012 byla převážná část PBDE nalezena na částicích větších než 1,5 μm (cit.¹⁶).

Pro zjištění koncentrace PBDE ve vzorcích prachu byla v roce 2008 v České republice provedena studie, ve které se odebíral prach v českých domácnostech a v interiérech aut. Koncentrace sumy 16 kongenerů PBDE se pohybovala v rozmezí od 100 do 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$, pouze jeden vzorek prachu v bytě překročil 5000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a u 4 vzorků z interiéru byla koncentrace větší než 10 000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (cit.¹⁷).

Mezi významné zdroje expozice PBDE patří automobily. A to i přesto, že průměrná doba strávená v automobilech je výrazně nižší než čas strávený na pracovišti či v domácnosti. Ve další studii¹⁸ bylo zjištěno, že koncentrace BDE-209 v prachu měřených automobilů jsou přibližně 20× vyšší než v domácnostech. Příspěvek tohoto kongeneru tvořil až 66 % z celkové sumy PBDE. Kromě PBDE byly měřeny i TBBPA a HBCDD. Ve studii v ČR¹⁹ byly detegovány v prachu z interiéru aut sloučeniny PBDE, HBCDD a nové bromované zlášeče DBDPE a OBIND. Ze všech měřených BFR byly ve všech vzorcích naměřeny nejvyšší koncentrace PBDE, taktéž s nejvyšším zastoupením kongeneru BDE-209. Maximální koncentrace součtu všech BFR ve vzorku byla 34 000 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

2.2. Bromované zlášeče ve vodním prostředí

Legislativa z hlediska ochrany vod

BFR jsou látky značně lipofilní, což názorně deklarují vysoké hodnoty rozdělovacího koeficientu oktanol-voda ($\log K_{ow} = 5$ až 10). Ve vodě jsou málo rozpustné, nicméně jejich rozpustnost v jednotkách nanogramů až desítkách mikrogramů na litr většinou výrazně překračuje zákonné limity pro vodní prostředí. Proto byly Evropskou komisí označeny jako prioritní nebezpečné látky pro vodní prostředí směrnicí 2008/105/ES (PBDE) a směrnicí 2013/39/EU (PBDE, HBCDD). Tyto směrnice byly transponovány do národní legislativy nařízením vlády č. 61/2003 Sb., které bylo naposledy novelizováno na konci roku 2015, vydáním nového právního předpisu, nařízení vlády č. 401/2015 Sb (cit.²⁰).

Tímto nařízením jsou stanoveny limitní hodnoty pro PBDE:

- 1) pro povrchovou vodu – jako nejvyšší přípustná koncentrace (NEK-NPK) 0,14 $\mu\text{g l}^{-1}$,
- 2) pro biotu – jako celoroční průměrná hodnota (NEK-RP) 0,0085 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

V obou případech jsou limitní hodnoty stanoveny pro sumu 6 kongenerů PBDE (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 a BDE-154).

Limity jsou stanoveny i pro HBCDD:

- 1) pro povrchovou vodu
 - a) jako celoroční průměrná hodnota (NEK-RP) 0,0016 $\mu\text{g l}^{-1}$,
 - b) jako nejvyšší přípustná koncentrace (NEK-NPK) 0,5 $\mu\text{g l}^{-1}$,
- 2) pro biotu – jako celoroční průměrná hodnota (NEK-RP) 167 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Všechny výše uvedené limity pro HBCDD nabydou platnosti od 22. 12. 2018 a jsou stanoveny pro sumu 5 látek: 1,3,5,7,9,11-hexabromcyklododekan, 1,2,5,6,9,10-hexabromcyklododekan a tři isomerů α , β a γ -hexabromcyklododekanu.

Rámcová směrnice pro vodní politiku Společenství 2000/60/ES v článku 16 stanovuje politiku postupného omezování prioritních nebezpečných látek, do kterých BFR patří.

2.2.1. Bromované zlášeče v povrchové vodě

Kontrola jakosti povrchových vod je v ČR realizována ČHMÚ podle každoročně aktualizovaného Rámcového programu monitoringu, např.²¹, legislativně vycházejícího z požadavků vyhlášky č. 98/2011 Sb. za účelem hodnocení stavu útvarů povrchových vod. Například, v období 2010 až 2012 byly PBDE monitorovány přibližně ve dvou desítkách říčních profilů. Přestože jde o látky lipofilní, díky rozpustnosti ve vodě do desítek μg na litr byly v povrchových vodách nalezeny s poměrně vysokou četností (až v 50 % profilů). Počet profilů s pozitivním nálezem PBDE postupně narůstá se zvyšující se citlivostí analytického stanovení. Mez stanovitelnosti se v průběhu monitoringu měnil z 0,01 $\mu\text{g l}^{-1}$ (2010) na 0,0001 $\mu\text{g l}^{-1}$ (2012).

ČHMÚ již také od roku 2003 provádí monitoring perzistentních látek pomocí pasivních vzorkovačů. Ke sledování PBDE používá semipermeabilních membrán (SPMD), které se používají pro sledování nepolárních látek. Pasivní vzorkovače²² jsou v tomto případě doplněním a částečně i alternativou měření v pevných matricích i ve vodách. Jednou z výhod tohoto přístupu je, že kontaminaci lze hodnotit k danému místu, kde jsou aplikovány. Eliminuje se prvek transportu matrice, resp. migrace organismů. Další předností je i jednoznačněji definované vzorkovací prostředí. Nevýhodou je jejich nedostatečná odezva na náhlé nebo krátkodobě působící znečištění nebo možnost zcizení. Vždy je třeba dbát na určení vhodné doby vzorkování s ohledem na sorpční kapacitu vzorkovače a možnost tvorby nárůstu biofilmu na jeho povrchu.

2.2.2. Bromované zlášeče v říčním sedimentu

Monitoring sedimentů a plavenin je realizován ČHMÚ od r. 2007 v rámci monitoringu pevných matric vodního prostředí s četností vzorkování dvakrát ročně (jarní a podzimní kampaň). Pro analýzu je používána frakce o zrnitosti <2 mm (cit.²³). Z dat poskytnutých ČHMÚ Brno za období 2010–2013 vyplývá, že pro značnou lipofilitu PBDE nedochází k významnějšímu zachytu těchto látek v říčním sedimentu ani v plaveninách. Pozitivní nálezy jsou pouze ojedinělé. Pro sedimenty jsou koncentrace sumy PBDE do 30 $\mu\text{g kg}^{-1}$ sušiny.

Ucelená studie „Živá voda“ se zabývala výskytem zlášečů ve vzorcích ryb a sedimentů na vybraných profilech českých a moravských řek²⁴. V rámci projektu bylo odebráno a analyzováno celkem 32 vzorků sedimentů z českých řek a potoků. Ze zlášečů byly ověřovány HBCDD (α, β, γ), PBDE a TBBPA. Nejvyšší hladiny PBDE vykazovaly toky Labe, Lužická Nisa a sedimentační nádrž Lampertice, kde byly hodnoty PBDE stokrát až dvěstěkrát vyšší než v ostatních lokalitách (stovky $\mu\text{g kg}^{-1}$). Naměřené obsahy HBCDD v sedimentech jsou cca stokrát nižší, než v případě PBDE. Obsahy TBBPA se pohybovaly v rozmezí 3,2–17,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ sušiny.

Cílem projektu BIOBROM bylo analyzovat vzorky PBDE a HBCDD říčních sedimentů a odpadních kalů z čistíren odpadních vod pro posouzení zátěže vodního ekosystému České republiky na obsah BFR²⁵. V rámci studie byly odebrány vzorky sedimentů pod výtokem z ČOV a odvodněný kal z ČOV před stabilizací. Největší koncentrace dominantního kongeneru BDE-209 se pohybovala řádově v stovkách ng g^{-1} . Koncentrace HBCDD v čistírenských kalech od roku 2006 narůstá a pohybuje se v řádech stovek $\mu\text{g kg}^{-1}$ sušiny kalu²⁶.

Studie zabývající se obsahem zlášečů v odpadních vodách z komunálních odpadních vod jsou málo časté, pozornost se zaměřuje hlavně na kal, kde se tyto látky koncentrují. Bromované zlášeče se objevují v odpadních vodách z průmyslových odvětví, kde jsou běžně používány, tzn. zejména v textilním, plastikářském a elektrotechnickém průmyslu.

2.2.3. Bromované zlášeče v biotických vzorcích

Měření ČHMÚ v biotických vzorcích ve vodním prostředí pro PBDE probíhá v bentosu, v mlžích, v rybím plůdku a v rybí svalovině²³. Pro hodnocení bentosu se používají organismy: *Gammarus sp.* (blešivec, korýš), *Erpobdella sp.* (hltanovka, piavice), *Hydropsyche sp.* (chrostík) a *Ephemeroptera* (jepice). V období 2010–2013 z dat ČHMÚ Praha byly naměřeny pozitivní nálezy PBDE v 35 říčních profilech. Pro hodnocení mlžů byla ze zástupců vybrána slávička mnohotvárná (*Dreissena polymorpha*), na stejných místech jako pro bentos bylo PBDE zjištěno ve 24 říčních profilech. V rybím plůdku byly potvrzeny pozitivní nálezy ve všech 42 profilech. Koncentrace PBDE v rybím plůdku vztažená na čerstvou hmotnost je nejvyšší ze všech monitorovaných druhů vodních organismů. Znečištění v daném období vykazuje snižující se trend. K nejvíce kontaminovaným řekám v ČR z hlediska obsahu PBDE v rybím plůdku náleží řeky Labe, Bílina a Lužická Nisa. Pozitivní nálezy PBDE v rybí svalovině byly potvrzeny ve všech 33 říčních profilech. Zastoupení jednotlivých kongenerů PBDE v rybí svalovině je identické nebo velmi podobné jako jejich zastoupení v plůdku ryb.

Studie „Živá voda“ se také zabývala výskytem zlášečů HBCDD (α, β, γ), PBDE a TBBPA ve 32 vzorcích ryb a sedimentů na vybraných profilech českých a moravských řek a potoků²⁴. Nejčastěji odloveným druhem ryb byl cejn velký. Maximální obsah PBDE vykazovala rybí svalovina z Labe v lokalitě Štětí, a to 15 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Ve více než 50 % vzorků ryb byly detegovány především isomery HBCDD alfa a gama. Maximální obsah HBCDD vykazovala rybí svalovina z lokality Štětí pod zdrojem (Labe), a to 7 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Nejvyšší obsah TBBPA v rybí svalovině byl nalezen v Labi v lokalitě Pardubice pod zdrojem, a to 4 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

V nedávné době bylo provedeno několik dalších studií zabývajících se výskytem PBDE a HBCDD v rybách v řekách ČR. V pracích²⁷ z roku 2007 je studován obsah PBDE a HBCDD u tří druhů sladkovodních ryb z Vltavy a Labe. Za monitorované druhy byly vybrány jelec tloušť (*Leuciscus cephalus*), cejn velký (*Abramis brama*) a okoun říční (*Perca fluviatilis*). Z výsledků je patrné, že hladina PBDE je závislá na druhu ryb, což souvisí s rozdílným druhem potravy a habitatem mezi jednotlivými druhy rybí osádky. Z výsledků studie je možné konstatovat, že ryby (zejména s vyšším obsahem tuků) jsou vhodným bioindikátorem pro monitoring výskytu BFR ve vodním ekosystému. Úroveň kontaminace testovaných ryb ze vzorkovacích lokalit Labe a Vltava je srovnatelná s výsledky ostatních evropských studií provedených v průmyslových oblastech. Zdrojem znečištění jsou pravděpodobně technické PBDE směsi s významným podílem penta-kongenerů.

I výsledky ČHMÚ potvrzují jako nejcitlivější marker znečištění PBDE biotu, především pak rybí plůdek a rybí svalovinu, které obsahují lipidy, ve kterých jsou přednostně bromované organické látky kumulovány.

2.3. Bromované zhášeče v humánních vzorcích

2.3.1. Mateřské mléko

V roce 2004 byla zveřejněna studie o výskytu BFR v mateřském mléce českých žen²⁸. Dominantním kongenem u všech vzorků podrobených analýze na přítomnost PBDE byl kongener BDE-47, který představoval 30–70 % všech PBDE. Kromě BDE-47 byly ve všech vzorcích mateřského mléka identifikovány i kongenery BDE-99, 100 a 153. Identifikace a kvantifikace jednotlivých kongenerů BDE byla provedena technikou GC/MS/NCI.

Státní zdravotní ústav v rámci biologického monitoringu v roce 2013 v uchovaných vzorcích zamražených mateřských mlék z let 2006, 2010 a 2011 stanovil 33 vybraných BFR a jejich deriváty. Pouze analyty BDE-47, BDE-99 a BDE-100 měly hodnoty nad mezí stanovitelnosti u většího počtu vzorků, jejich koncentrace se pohybovaly v řádu desetin ng g^{-1} tuku²⁹.

V roce 2014 bylo v rámci biologického monitoringu analyzováno 16 kongenerů PBDE a u žádného nebyl výsledek vyšší než mez stanovitelnosti ($0,1\text{--}1 \text{ ng g}^{-1}$ tuku). Nejčastěji byl detegován kongener BDE-47, BDE-153 a BDE-99. V žádném vzorku nebylo pro kongener BDE-99 dosaženo mezní hodnoty, biomonitoringového ekvivalentu, jehož hodnota je stanovena na 520 ng g^{-1} tuku³⁰.

2.3.2. Tuková tkáň

V ČR byly BFR stanovovány v 98 vzorcích tukové tkáně³¹ pacientů, kteří podstoupili liposukci. Ve vzorcích s největším obsahem PBDE se koncentrace pohybovaly v řádu desítek ng g^{-1} hmotnosti tuku. Nejvíce zastoupenými kongenery byly BDE-138, BDE-153 a BDE-180.

2.4. Metody analýzy bromovaných zhášečů

Analýza BFR závisí na druhu vzorku životního prostředí. Všeobecně se dá říct, že se při zpracování BFR využívá extrakce organickými rozpouštědly. Následuje příklad možného analytického postupu. K extrakci je použita směs hexan:aceton v poměru 3:1. Vzorky se „spikují“ značenými C13 standardy PBDE, PBB, HBB před extrakcí nebo následně poté. Extrahované vzorky se alikvotně přečišťují přes kyselá a bazická kolony naplněné silikagelem, aluminou a uhlím. Konečný objem po zakoncentrování se pohybuje od $40\text{--}100 \mu\text{l}$ nonanu. Takto připravené vzorky se následně měří na GC-HRMS nebo GC-ITQ (iontová pasta).

3. Organofosfátové zhášeče

Zhášeče hoření obsahující fosfor (PFR) jsou používané více než 150 let a představují vhodnou alternativu BFR. Fosfor je v porovnání s bromem účinnějším zhášečem a bylo prokázáno, že použití jeho sloučenin je rovněž šetrnější k životnímu prostředí³². Výskyt PFR byl studován v ovzduší, vodách, sedimentech i biologických materiá-

lech, kde byly detegovány tyto látky: trifenylofosfát (TPhP), trikresylofosfát (TCP), tris (2-chlorethyl)fosfát (TCEP), tris (chlorpropyl)fosfát (TCPP), tris(1,3-di-chlor-2-propyl)fosfát (TDCPP), a tetrakis(2-chlorethyl)dichlorisopentyldifosfát. Ve všech těchto složkách ŽP převládá výskyt TCPP. Koncentrace PFR detegované v prachu z vnitřního prostředí v některých případech převyšovaly i koncentrace BFR. U PFR, které ve své struktuře obsahují chlor, byly prokázány karcinogenní vlastnosti. Trifenylofosfát, difenylkresylofosfát a trikresylofosfát jsou považovány za toxické pro vodní organismy. Z hlediska ochrany životního prostředí se jako nejšetrnější látky jeví resorcinolové-bis(bifenylo)fosfáty (RDP) a bisfenol-A difenylofosfát (BADP). Jako zhášeče hoření se používají především halogenované PFR, zatímco nehalogenované PFR se používají především jako změkčovačla.

3.1. Metody analýzy organofosfátových zhášečů

Analýza PFR závisí na druhu vzorku životního prostředí. Všeobecně se dá říct, že se při zpracování PFR využívá extrakce organickými rozpouštědly. Následuje příklad možného analytického postupu. K extrakci je použita směs hexan:aceton v poměru 3:1. Alikvotní podíly se značenými C13 TBBA, deuterovaným gama HBCDD, deuterovaným TBP se po společné extrakci s BFR přečišťují přes silikagelovou kolonu selucí hexanem a ethylacetátu a zakoncentrování na konečný objem $200 \mu\text{l}$ methanolu. Takto připravené vzorky se následně měří na LC-MS/MS či LC-HRMS.

4. Závěr

Zhášeče hoření jsou průmyslově vyráběné látky, které se přidávají do plastů, pryskyřic, textilií a stavebních materiálů za účelem zabránění vzniku nebo zpomalení rozšiřování požáru. Část těchto látek je z důvodu rizika poškození zdraví, zejména díky jejich vlivu na plodnost, vzniku zhoubných nádorů a dalších závažných onemocnění v současnosti zakázána Evropskou legislativou. Další látky jsou doporučeny k přezkoumání v rámci nařízení č. 1907/2006/ES o REACH. Přestože se řada z nich již v EU nevyrábí, mohou se nadále šířit do životního prostředí z výrobků, které se stále používají nebo druhotně zpracovávají. Vzhledem k vlastnostem těchto látek může docházet k největšímu úniku do prostředí při likvidaci výrobků po skončení jejich životního cyklu, což může vést k zvýšení jejich výskytu v rozličných složkách ŽP i desítky let po jejich výrobě.

V současné době se dříve hojně používané bromované a organofosfátové zhášeče, jako je PBDE, HBCDD a TBPPA, nahrazují novými. K posouzení vhodnosti nahrazení je potřeba znát nejen toxicitu dané látky, ale také její příjem a schopnost akumulace v lidském těle. Z toho vyplývá, že k rozhodnutí o volbě přidávaného zhášeče je potřeba mít zmapované množství v minulosti vyráběných zhášečů v ŽP. Výsledky jsou pak využity k objasnění ex-

poziční cesty těchto látek do lidského organismu a k zjištění velikosti příjmu inhalací a ingescí, případně přechodem přes kůži. Monitoring v ČR, ke kterému se mimo jiné zavázala v rámci plnění závazků plynoucích ze Stockholmské úmluvy, jenž bude následovat, bude sledovat nejen vývoj kontaminace těmito „klasickými“ zhášeci, ale i jejich náhradami.

Poděkování projektu „Zhášecí hoření ve výrobcích a ve vnitřním prostředí v ČR“ – TB030MZP003 podpořeného TA ČR v rámci programu BETA. Autoři by rádi poděkovali za finanční podporu Národnímu programu udržitelnosti I číslo LO-1215 (MŠMT - 34870/2013).

Seznam zkratk

FR	zhášecí hoření (fire retardants)
BFR	bromované zhášecí
PFR	organofosfátové zhášecí
PBDE	polybromované difenyletery
GC-HRMS	plynová chromatografie s hmotnostním detektorem o vysokém rozlišení
LC-HRMS	kapalinová chromatografie s hmotnostním detektorem o vysokém rozlišení
GC-MS/MS	plynová chromatografie s hmotnostní detekcí
LC-MS/MS	kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí
ŽP	životní prostředí
PBB	polybromované bifenyly
HBCDD	hexabromcyklododekan
TBBPA	tetrabrombisfenol-A
HBB	hexabrombenzen
DBDPE	dekabromdifenylethan
DP	Dechloran Plus
K_{ow}	rozdělovací koeficient oktanol-voda
SPMD	semipermeabilní membránové zařízení (semi permeable membrane device)
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
ČOV	čistička odpadních vod
TPhP	trifenylfosfát
OBIND	oktabrom-1-fenyl-1,3,3-trimethylindan
TCP	trikresylfosfát
TCEP	tris(2-chlorethyl)fosfát
TCPP	tris(chlorpropyl)fosfát
TDCPP	tris(1,3-di-chlor-2-propyl)fosfát
RDP	resorcinolové-bis(bifenyl)fosfáty
BADP	bisfenol-A difenylfosfát
REACH	registrace, evaluace, autorizace a omezování chemických látek

LITERATURA

- de Wit C. A.: Chemosphere 46, 583 (2002).
- <http://www.cefic-efra.com>, staženo 5. 12. 2016.
- Petrová Š., Soudek P., Vaněk T.: Chem. Listy 109, 679 (2015).
- Alaee M., Arias P., Sjödin A., Bergman A.: Environ. Int. 29, 683 (2003).
- Hites R. A.: Environ. Sci. Technol. 38, 945 (2004).
- Cequier E., Marcé R. M., Becher G., Thomsen C.: Environ. Int. 74, 54 (2015).
- www.pops.int, staženo 6. 12. 2016.
- Tobišková J.: *Diplomová práce*. Masarykova Univerzita, Brno 2013.
- Kočí V.: Chem. Listy 106, 1116 (2012).
- www.echa.europa.eu, staženo 5. 12. 2016.
- Kharlyngdoh J. B., Pradhan A., Solomon A., Walstad A., Olsson P.: Environ. Int. 74, 60 (2015).
- Poustka J., Kazda R.: *Bromované retardátory hoření: environmentální xenoestrogeny*. Výzkumný ústav rostlinné výroby pro Vědecký výbor fytosanitární a životní prostředí (2005).
- Wilford B. H., Shoeib M., Harner T., Zhu J., Jones K. C.: Environ. Sci. Technol. 39, 7027 (2005).
- Besis A., Katsoyiannis A., Botsaropoulou E., Samara C.: Environ. Pollut. 188, 64 (2014).
- Abdallah M. A., Harrad S., Covaci A.: Environ. Sci. Technol. 42, 6855 (2008).
- Melymuk L., Bohlin-Nizzetto P., Prokeš R., Kukučka P., Klánová J.: Environ. Pollut. 97, 6855 (2016).
- Kalachová K., Hrádková P., Lanková D., Hajšlová J., Pulkrabová J.: Sci. Total Environ. 441, 182 (2012).
- Harrad S., Abdallah A. E.: Chemosphere 82, 1240 (2011).
- Stavělová M., Kalachová K., Pulkrabová J., Hrádková P., Kovář M., Hajšlová J.: Organohalogen Comp. 72, 1187 (2010).
- Nářízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.
- Ministerstvo životního prostředí, Ministerstvo zemědělství: Rámcový program monitoringu, Český hydrometeorologický ústav, Úsek hydrologie, schváleno ke dni 31.1.2013, 28 (2013).
- Kočí V.: *Pitná voda 2008*, 89-94. W&ET Team, Č. Budějovice 2008.
- Český hydrometeorologický ústav, Úsek hydrologie: *Monitoring pevných matric pro rok 2013*, Praha, duben 2013, 27 (2013).
- Projekt Živá voda, závěrečná zpráva*: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Ústav chemie a analýzy potravin, 49 s (2011).
- Stiborová H., Zlámáliková J., Pulkrabová J., Macková M., Hajšlová J., Demnerová K.: *Book of Proceedings - 4th Symposium on Biosorption and Bioremediation*, str. 149. Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Praha 2007.
- Stavělová M., Pulkrabová J., Hrádková P., Poustka J., Poláček V., Hajšlová J.: *Odpadové fórum 2009*, sborník (Pešková K., ed.).
- Hajšlová J., Pulkrabová J., Poustka J., Čajka T., Ran-

- dák T.: *Chemosphere* 69, 1195 (2007).
28. Kazda R., Hajšlová J., Poustka J., Čajka T.: *Anal. Chim. Acta* 520, 237 (2004).
 29. http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/biomonitoring/Odborna_biolmon_13.pdf, staženo 7. 12. 2016.
 30. http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/biomonitoring/Odborna_biolmon_2014_def.pdf, staženo 7. 12. 2016.
 31. Pulkrabová J., Hrádková P., Hajšlová J., Poustka J., Nápravníková M., Poláček V.: *Environ. Int.* 35, 63 (2009).
 32. van der Veen I., de Boer J.: *Chemosphere* 88, 1119 (2012).

T. Ocelka^a, J. Oceánský^a, R. Kurková^b, T. Mičanik^b, and P. Kačer^c (^a*E&H Services, a.s., Prague*, ^b*T. G. Masaryk Water Research Institute, Prague*, ^c*Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Fire Retardants, their Occurrence in Environment and Methods of Measurement**

The paper describes the occurrence, possible routes of the exposure and analyses of the flame retardants in various components of the environment, focusing on the most frequently occurring types based on brominated and organophosphate compounds and mapping their presence in the country. Czech Republic is committed to do the monitoring within the frames of the obligations under the Stockholm Convention. Although these compounds are produced and incorporated into products for decades and are present in all components of the environment, not all mechanisms of their migration are fully explained. A quantitative detection of them is necessary to identify all the human exposure pathways and to make a qualified decision of how to substitute them by new substances.