

‘NOVÉ’ ORGANOHALOGENOVANÉ KONTAMINANTY VE VODNÍM EKOSYSTÉMU

Marek Papež, Ondřej Lacina, Darina Lanková, Jana Pulkrabová, Jana Hajšlová

Ústav chemie a analýzy potravin, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28, Praha 6

E-mail: marek018@seznam.cz

Úvod

Bromované retardátory hoření (BFR) a perfluorované sloučeniny (PFC) patří mezi perzistentní halogenované kontaminanty, které jsou v současnosti hojně sledovány jak v životním prostředí, tak v potravinách. Tyto látky vznikají antropogenní činností. BFR se používají k prevenci vzniku požárů. Jedná se o poměrně pestré skupině látek, vyznačující se vysokou stabilitou a bioakumulačním potenciálem¹. PFC se využívají např. při výrobě pokovovaných předmětů, ve fotografickém průmyslu, nebo jako aditiva do hasících pěn a hydraulických kapalin. Jedná se chemicky inertní látky rezistentní hydrolyze, fotolýze a biodegradaci. PFC jsou povrchově aktivní látky, zároveň oleofobní i hydrofobní. Díky vyšší polaritě se váží zejména na proteiny a kumulují se především v krevní plazmě a v játrech². Hlavním zdrojem expozice člověka BFR i PFC je dietární příjem (ryby, tučné potraviny), dále inhalací a dermálním příjmem^{2,3}. V poslední době jsou tyto látky v centru pozornosti nejen v Evropě, ale i USA a Kanadě. Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA) vydal v minulém roce doporučení sledovat výskyt PFC i BFR, včetně jejich metabolitů v potravinách pro získání informací o expozici člověka.

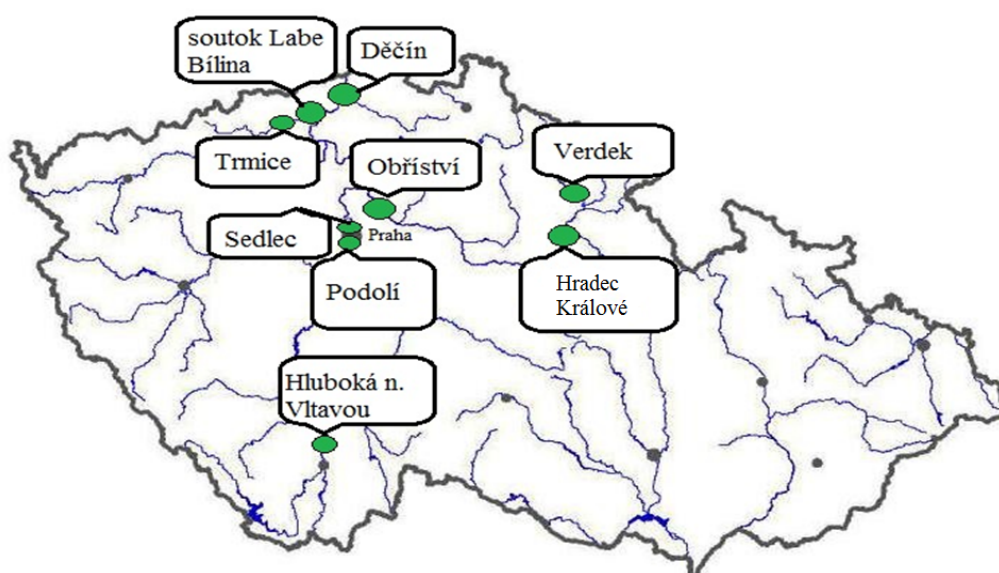
Cílem této studie bylo zjistit kontaminaci vodního ekosystému České republiky vybranými zástupci obou skupin, tj. BFR a PFC, kdy jako vhodný bioindikátor znečištění byly využity různé druhy ryb. Pro stanovení organohalogenovaných polutantů ve svalovině ryb byla použita nově vyvinutá analytická metoda založená na modifikovaném extrakčním postupu QuEChERS (akronym z Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe). Přednosti metody jsou rychlost, nízké náklady na přípravu vzorku a především současné stanovení obou skupin analytů s detekčními limity na hladině jednotek až desítek ng/kg. K dosažení takto nízkých detekčních limitů je rovněž nutná nejmodernější instrumentace zahrnující ultra účinnou

kapalinovou chromatografií (UHPLC) ve spojení s novou generací hmotnostních spektrometrů na principu trojitý kvadrupól (MS/MS).

Experimentální část

Analyzované vzorky

V rámci této studie byly odloveny různé duhy ryb ve vybraných oblastech na 2 největších řekách ČR, sledováno bylo 5 lokalit na řece Labe a 3 lokality na Vltavě. Dále byla vzorkována lokalita Trmice (Bílina), kde byla již v předchozích letech zjištěna vyšší hladina PFOS (viz **obr. 1**). Celkem bylo analyzováno 59 vzorků rybí svaloviny. Nejčastěji vyskytující se rybí druh byl jelec tloušť (25 vzorků), cejn velký (23), dále bolen dravý (4), plotice obecná (3), karas obecný (2), kapr obecný (1), ostroretka stěhovavá (1).



Obrázek 1 Přehled vzorkovaných lokalit

Sledované látky

V průběhu této práce bylo sledováno celkem 32 analytů, 25 ze skupiny PFC a 7 BFR (viz **tab. I**)

Tabulka I Přehled sledovaných analytů

#	Analyt				
1	PFC	PFCA	C4	PFBA	Kyselina perfluorobutanová
2			C5	PFPeA	Kyselina perfluoropentanová
3			C6	PFHxA	Kyselina perfluorohexanová
4			C7	PFHpA	Kyselina perfluoroheptanová
5			C8	PFOA	Kyselina perfluoroktanová
6			C9	PFNA	Kyselina perfluorononanová
7			C10	PFDA	Kyselina perfluorodekanová
8			C11	PFUdA	Kyselina perfluoroundekanová

#	Analyt			
9		C12	PFDaA	Kyselina perfluorododekanová
10			PFTTrDA	Kyselina perfluorotridekanová
11			PFTeDA	Kyselina perfluorotetradekanová
12			PFPeDA	Kyselina perfluoropentadekanová
13			PFODA	Kyselina perfluorooktadekanová
14		C4	PFBS	Perfluorobutansulfonová kyselina
15			PFHxS	Perfluorohexansulfonová kyselina
16			PFOS	Perfluorooktansulfonová kyselina
17			PFDS	Perfluorodekansulfonová kyselina
18			PFHxPA	Kyselina perfluorohexylfosfonová
19		C8	PFOPA	Kyselina perfluorooktylfosfonová
20			PFDPA	Kyselina perfluorodecylfosfonová
21			FOSA	Perfluorooktansulfonamid
22		C8	N-MeFOSA	N-methylperfluoro-1-oktansulfonamid
23			N-EtFOSA	N-ethylperfluoro-1-oktansulfonamid
24			N-MeFOSE	2-(N-methylperfluoro-1-oktansulfonamid)-ethanol
25			N-EtFOSE	2-(N-ethylperfluoro-1-oktansulfonamid)-ethanol
26			bromované fenoly	2,4,6-Tribromfenol
27				2,4-Dibromfenol
28				Pentabromfenol
29				
30		tetra Br OH-BDE	penta Br OH-BDE	# 47, 49, 68
31				# 99
32		BFR	HBCD	Hexabromcyklododekan
			TBBPA	Tetrabrombisfenol A

Analytická metoda

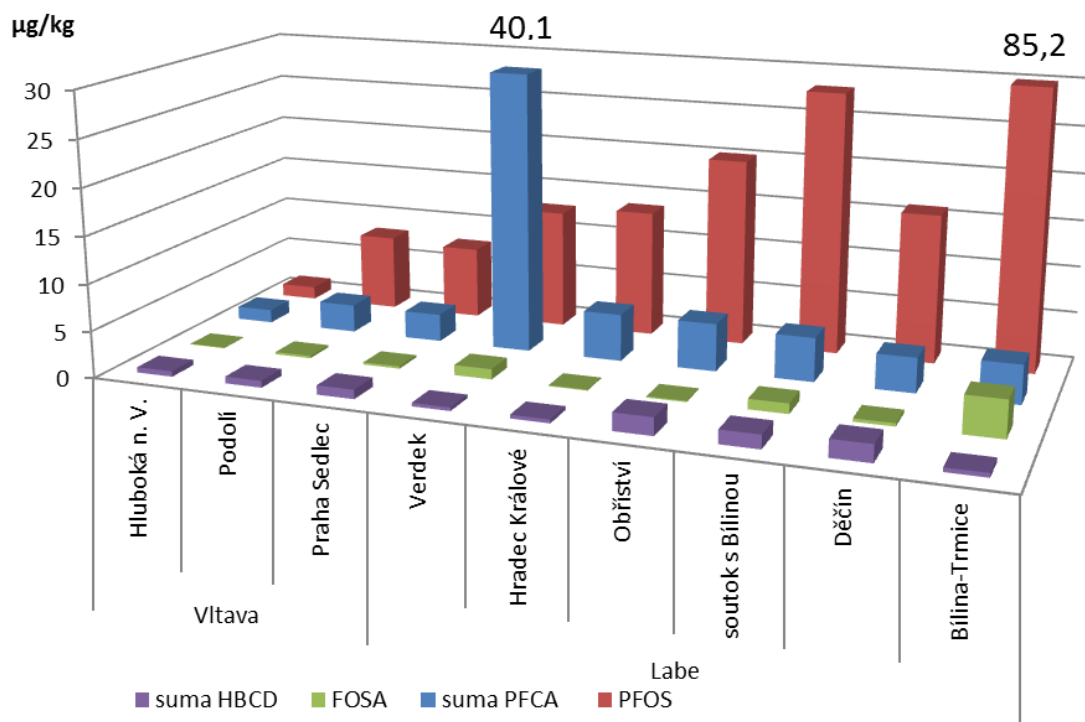
Pro extrakci analytů ze svaloviny ryb byla použita modifikovaná metoda QuEChERS. Extrakce zahrnuje několik kroků spočívajících v izolaci analytů acetonitrem, jejich vysolení do organické fáze po přidavku NaCl a MgSO₄, přečištění extraktu pomocí disperzní SPE s využitím C18 sorbentu a zakoncentrování přečištěného vzorku na rotační vakuové odparce. Po rozpuštění v acetonitrilu a přefiltrování přes mikrofiltr je vzorek připraven na LC-MS analýzu.

Analytická koncovka byla ultra účinná kapalinová chromatografie na přístroji Acquity UPLC™ (Waters, USA) s kolonou Acquity UPLC HSS T3 (100 mm × 2,1 mm × 1,8 μm) ve spojení s hmotnostní detekcí pomocí hmotnostní analyzátoru QTRAP® 5500 Systems, AB Sciex (Kanada) s ionizací elektrosprejem v záporném módu. K eluci analytů byla použita gradientová eluce s mobilní fází 5 mM octan amonný ve vodě a methanol. Následovala hmotnostní detekce

Výsledky a diskuse

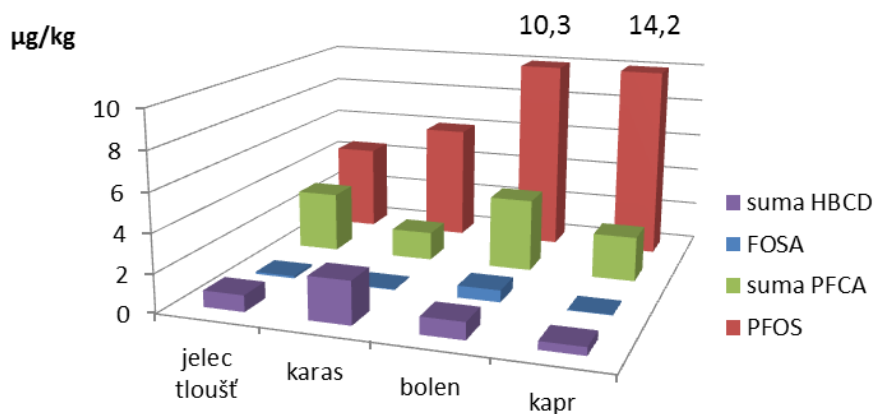
Z celkového počtu 32 sledovaných analytů nebylo detekováno v žádném vzorku 15 analytů (6 BFR a 9 PFC). Ve všech vzorcích byly detekovány C9 – C14 perfluorované karboxylové kyseliny (PFCA), PFOS, FOSA a α -HBCD. PFOS se vyskytoval na výrazně vyšších hladinách (1,4 – 85,3 $\mu\text{g/kg}$) v porovnání s dalšími sledovanými polutanty PFCA (1,4 – 40,2 $\mu\text{g/kg}$), FOSA (0,01 – 4,0 $\mu\text{g/kg}$) a HBCD (0,4 – 1,9 $\mu\text{g/kg}$).

Obr. 2 dokumentuje hladiny nejvíce zastoupených polutantů ve všech 9 monitorovaných lokalitách. Z výsledků vyplývá, že po toku Vltavy koncentrace látek narůstá, naopak v případě Labe obsah polutantů v rybách odebíraných po toku řeky spíše kolísají (s výjimkou PFOS, jehož koncentrace po toku narůstá). Nejméně kontaminovanou lokalitou je dle očekávání Hluboká nad Vltavou (Vltava), která byla vybrána jako kontrolní (čistá) lokalita. Nejvíce zatíženou oblastí byly Trmice (Bílina), které byly potvrzeny vysoké nálezy PFC zjištěné už v předešlých studiích. Především hladiny analytu PFOS byly v této lokalitě vysoké. Vysoká kontaminace perfluorokarboxylovými kyselinami byla zjištěna v první sledované lokalitě na Labi – Verdek. Vzhledem k tomu, že PFC se v ČR nevyráběly, ani nevyrábějí, a ani není přesně známo jejich použití na našem území, nelze zatím přesně určit místo původu / úniku těchto látek, což bude předmětem dalšího výzkumu.



Obrázek 2 Výskyt jednotlivých skupin polutantů ve všech monitorovaných lokalitách na Vltavě a Labi

V průběhu studie nebyla porovnávána pouze kontaminace v jednotlivých lokalitách, ale i v různých druzích ryb, jak je ukázáno na **obr. 3** na příkladu oblasti Praha-Sedlec (Vltava). Z obrázku je patrné, že mezi 4 odlovenými druhy ryb byly velké rozdíly v hladinách všech skupin polutantů, nejvyšší obsah sledovaných látek byl zjištěn v kapru obecném a bolenu dravém.



Obrázek 3 Hladiny jednotlivých skupin polutantů v různých druzích ryb v lokalitě Praha – Sedlec (Vltava)

Závěr

Jedná se o první kompletní studii provedenou v ČR sledující výskyt PFC v tomto rozsahu a rovněž většina BFR byla sledována poprvé. Nejčastěji se vyskytujícím analytem byl PFOS, dále perfluorované karboxylové kyseliny, FOSA a HBCD. Byla potvrzena vysoká kontaminace PFOS v lokalitě Trmice (Bílina) a nově identifikovaná zátěž v lokalitě Verdek (Labe), kde byly zjištěny vysoké hladiny PFCA. V případě HBCD nebyly mezi jednotlivými místy ČR velké rozdíly.

Poděkování

Tato studie byla realizována za podpory česko-norského EMERCON (č. A/CZ0046/2/0026), grantu MSM 604637305 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a EU projektu (7FP) PERFOOD (227525).

Použitá literatura

1. Alaae M., Arias P., Sjodin A., Bergman A.: Environ. Int. 29, 683 (2003).
2. Jensen A. A., Poulsen P. B., Bossi R.: *Survey of Chemical Substances in Consumer Products*, Danish EPA, 99 (2008).
3. Frederiksen M., Vorkamp K., Thomsen M., Knudsen L.E.: Int. J. Hyg. Environ. Health, 212, 109 (2009).