

JERZY FALANDYSZ¹, SACHI TANIYASU², NOBUYOSHI YAMASHITA², LEANDRA JĘCEK¹,
PAWEŁ ROSTKOWSKI¹, ANNA GULKOWSKA¹, ALEKSANDRA MOSTRĄG¹,
BŁAŻEJ WALCZYKIEWICZ¹, ŁUKASZ ZEGAROWSKI¹, JAROMIR FALANDYSZ¹,
KAZIMIERZ ZALEWSKI³

ZWIĄZKI PERFLUOROWANE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM, ŻYWNOŚCI I ORGANIZMIE CZŁOWIEKA

PERFLUORINATED CHEMICALS IN THE ENVIRONMENT, FOOD AND HUMAN BODY

¹Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii
Uniwersytet Gdański

80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18
Kierownik: prof. dr hab. *J. Falandysz*
e-mail: jfalandy@pcb.chem.univ.gda.pl

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
Environmental Pollutants Measurement Group (EMTECH)
Onogawa 16-1, Tsukuba 305-8569, Japan
Kierownik: dr *N. Yamashita*

³Katedra Biochemii, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski,
10-719 Olsztyn, ul. Oczapowskiego 1A
Kierownik: prof. dr hab. *S. Weidner*

Podano niektóre podstawowe dane o otrzymywaniu, budowie, właściwościach, zastosowaniu, toksyczności i analityce związków perfluorowanych zanieczyszczających środowisko przyrodnicze. Przedstawiono wyniki z badań własnych nad występowaniem związków perfluorowanych w wodach powierzchniowych (rzeka Radunia i Zatoka Gdańska), wątrobie bobrów (Warmia i Mazury), krwi dorsza i kaczki edredon (Zatoka Gdańska), krwi młodego bydła (Gmina Stężycza) i krwi ludzi deklarujących duże spożycie ryb bałtyckich (Wyrbrzeże Gdańskie).

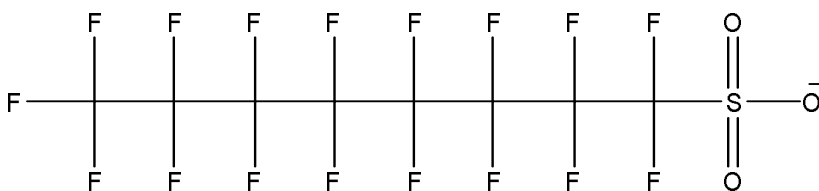
Słowa kluczowe: związki perfluorowane, PFOA, wody powierzchniowe, zwierzęta, człowiek, zanieczyszczenia

Key words: perfluorinated compounds, PFOA, surface water, animals, human, contamination

WSTĘP

Perfluorowane związki chemiczne (PFCs; *perfluorinated compounds*) to syntetyczne ksenobiotyki, których obecność w środowisku przyrodniczym oraz ciele zwierząt i ludzi w różnych miejscach na świecie wykryto około roku 2000, a fakt ten opublikowano niedawno [4].

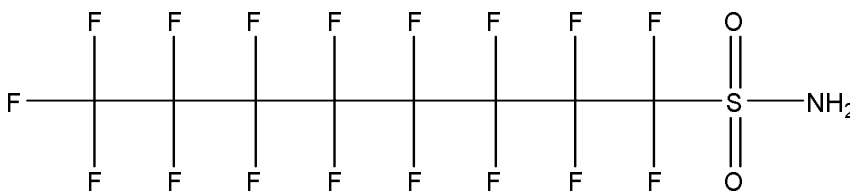
Związki te po części są to perfluorowane analogi niektórych węglowodorów alifatycznych, a głównie kwasów tłuszczowych o od 4 do 12 węglowym łańcuchu, i o od 4 do 12 węglowym łańcuchu fluorotelomerowych alkoholi (FTOHs, *fluorotelomer alcohols*). W cząsteczce perfluorowanego węglowodoru alifatycznego w miejsce atomów wodoru łańcucha węglowego we wszystkich pozycjach przyłączony jest fluor. Przykładem związków perfluorowanych, które można określić jako najsilniej rozpowszechnione w środowisku przyrodniczym są perfluorooktanosulfonian (PFOS, *perfluorooctanosulphonate*; $C_8F_{17}SO_3H$), perfluorooktanosulfonamid (PFOSA, *perfluorooktanosulfonamide*; $C_8F_{17}SO_2NH_2$) i kwas perfluorooktanowy (PFOA, *perfluorooctanoic acid*; $C_7F_{15}COOH$) (Ryc. 1). Kwas ten (PFOA) niezależnie od faktu, że był przedmiotem celowej syntetyzowany przez człowieka najprawdopodobniej także powstaje w środowisku przyrodniczym w wyniku przemian innych per-



PFOS

Nazwa zwyczajowa: perfluorooktanosulfonian (perfluorooctanosulfonate)

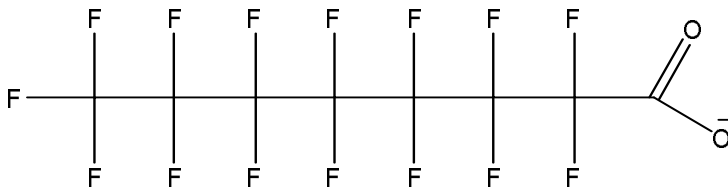
Nazwa IUPAC: kwas 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadekafluorooktano-1-sulfonowy
(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluorooctane-1-sulfonic acid)



PFOSA

Nazwa zwyczajowa: perfluorooktanosulfonamid (perfluorooktanosulfonamide)

Nazwa IUPAC: 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadekafluorooktano-1-sulfonamid
(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluorooctane-1-sulfonamide)

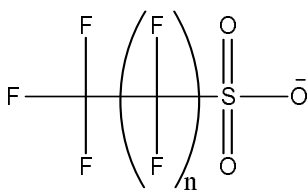


PFOA

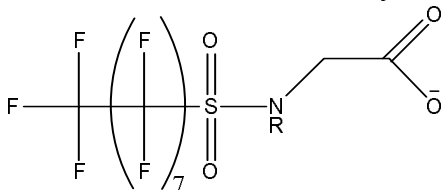
Nazwa zwyczajowa: kwas perfluorooktanowy (perfluorooctanoic acid)

Nazwa IUPAC: kwas 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadekafluorooktanowy
(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctanoic acid)

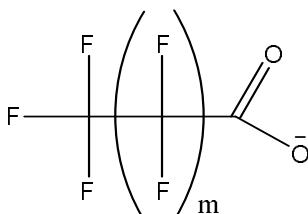
Ryc. 1. Wzory strukturalne i nazewnictwo PFOS, PFOSA i PFOA
Structural formulas and chemical nomenclature of PFOS, PFOSA and PFOA



| | | | |
|-------|-------|--------------------------|------------------------------|
| n = 5 | PFHxS | perfluorohexanesulfonate | (sulfonian perfluoroheksanu) |
| n = 7 | PFOS | perfluorooctanesulfonate | (sulfonian perfluorooktanu) |
| n = 9 | PFDS | perfluorodecanesulfonate | (sulfonian perfluorodekanu) |



| | | | |
|-------------------------------------|-------------------|--|---|
| R = H | FOSAA | perfluorooctanesulfonamidoacetate | (octan perfluorooktanosulfonamidu) |
| R = CH ₃ | <i>N</i> -MeFOSAA | <i>N</i> -methyl perfluorooctanesulfonamidoethanol | (<i>N</i> -metylo perfluorooktanosulfonamidoetanolu) |
| R = CH ₂ CH ₃ | <i>N</i> -EtFOSAA | <i>N</i> -methyl perfluorooctanesulfonamidoacetate | (octan <i>N</i> -metylo perfluorooktanosulfonamidu) |



| | | | |
|--------|--------|-----------------------------|--------------------------------|
| m = 2 | PFBA | perfluorobutanoic acid | (kwas perfluoromasłowy) |
| m = 3 | PFPeA | perfluoropentanoic acid | (kwas perfluoropentanowy) |
| m = 4 | PFHxA | perfluorohexanoic acid | (kwas perfluoroheksanowy) |
| m = 5 | PFHpA | perfluoroheptanoic acid | (kwas perfluoroheptanowy) |
| m = 6 | PFOA | perfluorooctanoic acid | (kwas perfluorooktanowy) |
| m = 7 | PFNA | perfluorononanoic acid | (kwas perfluorononanowy) |
| m = 8 | PFDA | perfluorodecanoic acid | (kwas perfluorodekanowy) |
| m = 9 | PFUnDA | perfluoroundecanoic acid | (kwas perfluoroundekanyowy) |
| m = 10 | PFDoA | perfluorododecanoic acid | (kwas perfluorododekanowy) |
| m = 12 | PFTA | perfluorotetradecanoic acid | (kwas perfluorotetradekanyowy) |

Ryc. 2. Wzory strukturalne uproszczone, akronimy i nazewnictwo niektórych związków perfluorowanych (PFCs)

Simplified structural formulas, acronyms and chemical nomenclature of some perfluorinated compound (PFCs)

fluorowanych chemikaliów (np. alkoholi telomerowych). Niemniej związków perfluorowanych zidentyfikowanych jako zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego jest więcej niż wymienione owe trzy zazwyczaj wykrywane substancje.

Związki perfluorowane przez niektórych badaczy nazywane są, perfluorowanymi kwasami tłuszczowymi (PFFAs, *perfluorinated fatty acids*) – syntetycznymi analogami kwasów tłuszczowych; przede wszystkim są nimi perfluorowane kwasy karboksylowe (PFCAs; *perfluorinated carboxylic acids*).

Spośród związków perfluorowanych jak dotąd najczęściej badane jako ksenobiotyki i zarazem zanieczyszczenia w środowisku przyrodniczym to właśnie perfluorowane kwasy karboksylowe (PFCAs; *perfluorinated carboxylic acids*) oraz perfluorowane: -sulfoniany, -sulfonamidy i -alkohole telomerowe (ryc. 2).

Można przypuszczać, że gros spośród PFCs zidentyfikowanych jako zanieczyszczenia w środowisku przyrodniczym to substancje zastosowane w różnych produktach, tak przemysłowych jak i codziennego użytku. Można przypuszczać też, że mniej trwale i względnie lotne formy związków perfluorowanych, jakimi są alkohole fluorotelomerowe, w środowisku przyrodniczym a być może, że i w organizmach żywych, ulegają przemianom w formy bardziej trwale, tj. w perfluorowane kwasy karboksylowe. Alkohole fluorotelomerowe o łańcuchu ośmiowęglowym, jak wspomniano, miałyby głównie przekształcać się, w PFOA [2, 24]. Związki perfluorowane mogą mieć łańcuch węglowy nierozgałęziony i rozgałęziony, co stwarza możliwość równoległego występowania izomerów określonego związku w badanym materiale i bardziej złożonego szlaku degradacji abiotycznej i bioprzemian.

OTRZYMYWANIE

Związki perfluorowane otrzymuje się głównie dwoma sposobami. Jeden z nich to elektrochemiczna fluoryzacja Simsona (*Simsons electrochemical fluorination*, ECF), a drugi to telomeryzacja. Otrzymywać PFCs można także na drodze bezpośredniej fluoryzacji w fazie płynnej (*liquid-phase direct fluorination*, LPDPF), ale jest to metoda rzadko stosowana [14, 15, 18].

Elektrochemiczna fluoryzacja Simsona

Synteza polega na fluoryzacji łańcuchów węglowodorowych bezwodnym fluorowodorem, a produktem jest fluorek perfluorosulfonianu (*perfluorinated sulfony fluoride*, PFOSF) i fluorek perfluorokarbonianu (*perfluorinated carbonyl fluoride*, PFCF). Proces jest mało selektywny i mało wydajny. Obok PFOSF i PFCF powstaje szereg homologów o parzystej i nieparzystej liczbie atomów węgla i różnej długości łańcucha węglowego – z od 4 do 13 atomami węgla (dominuje ten z 8 atomami węgla), i znaczną liczbą izomerów. Udział izomerów wyrażony proporcją izomerów rozgałęzionych do nierozgałęzionych wynosi od 90:10 do 70:30 [11, 15]. Dalej, z PFOSF i PFCF, na drodze hydrolizy można otrzymać sulfonian i karbonian perfluoroalkilu lub ich kwasy, a następnie też ich różne pochodne [14, 15]. Elektrochemiczną fluoryzację Simsona do otrzymywania PFCs stosowała firma 3M (USA).

Telomeryzacja

Telomeryzacja to główna metoda otrzymywania PFCs w firmie DuPont (USA) [14, 15]. Substratem są jodki perfluoroalkilu (*perfluoroalkyl iodides*) i perfluorowane alkany, (np. tetrafluoroetylen, TFE), a produkt pośredni, jodek pentafluoroetyleny, w reakcji z tetrafluoroetylenem tworzy mieszaninę jodków perfluoroalkanów o parzystej liczbie atomów węgla w nierozgałęzionym łańcuchu węglowym. Dalej, jodki perfluoroalkanów w reakcji z etylenem są przekształcane w jodek perfluoroalkiloetyleny a z nich tworzone są różne inne pochodne – m.in., olefiny, alkohole, tiole czy chlorki, z których następnie są otrzymany

wane finalne produkty (fluoroalkilosilany, -sulfoniany, sulfhydryle-, -akrylany, -metakrylany, -etoksylany czy -fosforany) [15, 18].

WŁAŚCIWOŚCI

Duża różnorodność PFCs a w tym przynależność do tej grupy związków posiadających różne grupy funkcyjne: hydroksylową, alkoholową, aldehydową, sulfonową, sulfanilową lub inną różnicuje je pod względem posiadanych właściwości. Nawet, kiedy łańcuch węglowy stanowiący fragment hydrofobowy substancji jest jednakowy a grupa funkcyjna (część hydrofilowa) inna, to fakt ten może determinować też nieco odmienne właściwości fizykochemiczne albo inne cząsteczki (los w środowisku i ustroju żywym oraz wywierane wpływy). Niemniej związki klasyfikowane w grupie PFCs mają wiele cech wspólnych.

Wprowadzając pierwsze spośród PFCs do praktyki twierdzono, że są to substancje całkowicie nietlote, o znacznej stabilności (mało reaktywne) chemicznej, odporne na wysoką temperaturę, trudno degradowane i nietoksyczne [4, 13, 17, 23]. Wiązanie najbardziej elektropodatnego pierwiastka z węglem (C-F) jest bardzo trwale (energia ok. 450 kJ/mol) [14].

ZASTOSOWANIE

Związki perfluoroorganiczne znalazły duże zastosowanie głównie jako substancje powierzchniowo czynne o właściwościach wyszlizgujących. Impregnowaną PFCs powierzchnię papieru, tektur, tkanin naturalnych i syntetycznych, wykładzin, dywanów, tapicerki, skór naturalnych i syntetycznych materiałów skóropodobnych czy odzieży ochronnej cechuje bardzo mała siła napięcia powierzchniowego. Zatem powierzchnia użytkowa produktu, „uszlachetniona” wprowadzonym związkiem perfluorowanym, nabywa do pewnego stopnia tak wodo- (hydro) odporności przed wodą i roztworami wodnymi jak i olejo- (lipido) odporności przed olejami, tłuszczami, smarami – odpycha substancje lipofilne i hydrofilne. Tym samym trudniej ulega zabrudzeniu, gdyż jest słabo przyczepna dla hydro- lub lipofilnych drobin wody, tłuszczu, kurzu (brudu), itp., i jest łatwiej brud z niej usuwać.

Im dłuższy łańcuch fluorowęglowy i większa liczba wiązań C-F oraz gęstsze ich upakowanie na powierzchni tym lepszy produkt (substancja powierzchniowoczynna), i tym lepsze właściwości powierzchniowoczynne powierzchni zaimpregnowanego PFCs produktu. Przykłady wymienionych zastosowań PFCs to: jednorazowego użytku kubki i inne „stołowe” naczynia papierowe, papierowe torebki, papier opakowaniowy oraz powierzchnie papierowych (tekturowych) pojemników, kartonów czy kontenerów przeznaczonych do kontaktu z żywnością lub paszą, meble, wykładziny podłogowe i tapicerskie, tekstylia, materiały stosowane w kabinach samochodów oraz innych obiektów mechanicznych, itd. Także stosuje się PFCs jako dodatki do farb, past i powłok, które to dzięki tym substancjom mają lepsze właściwości użytkowe (lepsze nakładanie – rozsmarowywanie) [4, 14, 15, 18].

Inny rodzaj zastosowań PFCs a w tym głównie pochodnych PFOS i PFOA, to ich wykorzystywanie jako substancji powierzchniowo czynnych w piankach i innych środkach gaśniczych. Ponadto także jako substancje powlekające w procesie galwanizacji (zabezpieczanie przed korozją podczas kąpieli chromowej lub azotowej), produkcji półprzewodników, w fotografii (klisze, papier), do płynów hydraulicznych w samolotach (inhibitory korozji i uszkodzeń systemów hydraulicznych), jako substancje czyszczące, polerujące, od-

plamiacze w zastosowaniach przemysłowych, płyny czyszczące w stomatologii, dodatki do szamponów czy środki dodawane do innych substancji o właściwościach powierzchniowo czynnych, powłok ochronnych, preparatów użytkowych pestycydów (mrówko-, termito- i chrząszczobójczych), katalizatorów chemicznych, smarów, wosków, klei, płynnych wyładowaczy ciepła, nawozów sztucznych, czynników nawilżających oraz spieniających [4, 14, 15, 16, 18]. Sole potasowe, sodowe i amonowe związków perfluorowanych, ale i niektóre inne, to substancje rozpuszczalne w wodzie.

TOKSYCZNOŚĆ

Związki perfluorowane (PFOS, POSA, PFOA) wprowadzono do praktyki i gospodarki bez wcześniejszego przeprowadzenia stosownych badań toksykologicznych, a w tym także ekotoksykologicznych czy z zakresu chemii i toksykologii środowiskowej tych związków. W pięćdziesiąt lat od wprowadzenia PFCs do gospodarki w kręgu niektórych ich wytwórców po raz pierwszy zasugerowano możliwość zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego przez te ksenobiotyki. Niemniej publikowanie faktu wykrycia PFOS i PFOA w wątrobie niedźwiedzi polarnych na Alasce w roku 2001 [4] zaskoczyło producentów PFCs. Po tym odkryciu decyzja firmy 3M była natychmiastowa – wstrzymać produkcję PFOS i PFOA.

Aktualnie różne związki z grupy PFCs są przedmiotem intensywnych badań tak toksykologicznych jak i epidemiologicznych [8, 13, 17]. Główną cechą „technologiczną” PFCs jest ich aktywność powierzchniowa, i właśnie to ta unikalna zdolność modyfikowania (zmiany) właściwości powierzchniowych innych substancji, łącznie z białkami krwi, zwraca szczególną uwagę badaczy.

Na poziomie komórkowym niektóre spośród PFCs mogą być odpowiedzialne za: zmiany w szlaku transportu i bioprzemian (metabolizmu) substancji lipidowych, upośledzenie transportu przez błony komórkowe i spowolnienie tego procesu, uszkodzenia peroksyzomów (kulistych, otoczonych pojedynczą błoną organeli) prowadzące do zaburzeń w rozpadzie lipidów, indukcji enzymów z rodziny cytochromów P450 oraz zaburzeń reakcji utleniania i redukcji, funkcjonowania mitochondriów czy fosforylacji oksydacyjnej [2, 8, 12, 15, 22-23].

Związki perfluoroorganiczne są zanieczyszczeniami rozprzestrzenionymi na planecie Ziemia w skali całego globu [1,4, 9-11, 19, 22]. Obecność niektórych spośród PFCs wykryto w wodach powierzchniowych rzek, jezior oraz mórz i oceanów tak u wybrzeży jak i daleko od lądów, a także w wodach głębinowych mórz i oceanów [26]. Ryby, ptaki i ssaki związane z wodnym łańcuchem zależności troficznych nagromadzają PFCs w ciele, a sam fakt biokoncentracji, biokumulacji i biomagnifikacji w organizmach żywych jest dużą wadą tych substancji.

Jedną z tajemnic, jak dotąd, dotyczących złożonego i bardzo trudnego w badaniach problemu, co do źródeł, losu i wpływów PFCs w środowisku przyrodniczym są drogi prowadzące do obecności tych substancji w żywności i ciele człowieka.

ANALITYKA

Związki perfluorowane są już od około pięćdziesięciu lat wszędzie wokół nas – jako zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego i żywności, ale także jako substancje w różnej proporcji ilościowo tworzące otaczające człowieka produkty i materiały, łącznie z materiałami stosowanymi w laboratoriach i aparaturze pomiarowej.

W praktyce analizy jakościowej i ilościowej PFCs, niezależnie od konieczności dysponowania systemem pomieszczeń laboratoryjnych o właściwym standardzie – utrzymywanych w ruchu ciągłym i w ultraczystych warunkach, konieczne jest też wyeliminowanie wszelkich pierwotnych źródeł zanieczyszczenia (kontaminacji). Związki perfluorowane dzisiaj są jeszcze niemal zawsze obecne w komponentach produkowanej aparatury pomiarowej – nawet tej najbardziej kosztownej (spektrometry mas) a także w materiałach laboratoryjnych i odczynnikach. Używany sprzęt, materiały i odczynniki muszą być w praktyce niemal wolne od PCFs, gdyż w przeciwnym razie sygnał wysyłany od tła laboratoryjnego uniemożliwia jakąkolwiek realistyczną analizę śladową PFCs. Wymagania analizy ultraśladowej PFCs w wodach powierzchniowych, oceanicznych, wodzie pitnej czy mineralnej – poza ściekami, a także płynach ustrojowych ludzi i zwierząt), zdeterminowane pożądaną granicą oznaczalności metody (poziom ppq; fg/cm³), są z natury rzeczy jeszcze bardziej rygorystyczne [21, 26].

Omówienie metodyk stosowanych obecnie w analizie PFCs w materiałach środowiskowych i żywności przekracza ramy niniejszego opracowania. Pomimo podejmowanych prób opracowania nowych – prostszych i tanich metod, to, poza wspomnianą klasą czystości laboratorium, bezwzględny standardem jest dysponowanie układem pomiarowym składającym się z wysokosprawnego chromatografu cieczonego w sprzężeniu z cieczowym tandemowym spektrometrem mas (LC MS/MS) z elektrorozpraszaniem z jonizacją ujemną [21].

Inny problem to ile i które spośród PFCs mamy albo chcemy oznaczać ilościowo w badanym materiale. Okres, zaczynając niespełna 8 lat temu, że wszystko lub dużo znaczyło określić zawartość tylko PFOS, a potem PFOS i PFOA, już minął [21]. Dzisiaj można oznaczyć w badanym materiale 16 spośród PFCs (Tabela I), a challenge, aby oznaczyć równolegle w określonym rodzaju materiału znacznie więcej, np. 60 różnych PFCs, może mieć kres już w roku 2006. Inny, i nie do końca jeszcze rozwiązany problem analityczny, to możliwość ilościowego oznaczania coraz większej liczby związków perfluorowanych w różnorodnych materiałach, tj. o różnej konsystencji. Zadowalające wyniki (wielkość odzysku, dokładność i precyzja oznaczeń) uzyskano w przypadku metodyk oznaczania niektórych spośród PFCs w materiałach płynnych (woda, krew, ścieki, wątroba – możliwość homogenizacji), ale także opracowano pierwsze metodyki badania PFCs w tkance mięśniowej (po homogenizacji z wodą). Także w mleku i osadach dennych, ale trwają poszukiwania lepszych metod w przypadku tych materiałów.

Jeszcze inny problem, po części już wspomniany, to miarodajność otrzymywanych wyników. Podczas konferencji DIOXIN 2006 w sierpniu w Toronto w Kanadzie przedstawiono raport omawiający wyniki pierwszych międzynarodowych badań kalibracyjnych oznaczeń PFCs. Fakt z wspomnianej interkalibracji to bardzo słabe wyniki sprawdzianu. Duża część laboratoriów w praktyce nie zadała egzaminu i nie uzyskiwały akredytacji (80% laboratoriów biorących udział w teście), przy bardzo dobrych parametrach uzyskanych przez laboratorium nr. 16 (AIST) [12].

Tabela I. Związki perfluorowane w wodzie powierzchniowej, wątrobie bobra oraz krwi dorszy, kaczek edredonów, bydłowej i ludzkiej
 Perfluorochemicals in surface water, beaver's liver and blood of cod, eider duck, young cattle and human

| Substancja | Woda (ng/dm ³) Water (ng/dm ³) | | Narządy (ng/g) Organs (ng/g) | Krew (pg/cm ³) Blood (ng/cm ³) | | | | |
|---------------------|---|---|---------------------------------|---|------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| | Radunia Radunia River n = 13 | Zatoka Gdańska Gulf of Gdańsk n = 2 | | Wątroba bobra Beaver liver n = 10 | Dorsz Cod n = 18 | Edredon Eider duck n = 16 | Młode bydło Young cattle n = 8 | Człowiek Human n = 15 |
| PF ₂ BuS | 1,2 [#] | 0,02-0,12 | < 0,01 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 |
| PFHxS | 1,1 | < 0,25-0,26 | < 0,01 ^(1/10) | 100 | 1100 | 50 | 50 | 1200 |
| PFOS | 5,7 | 0,28-0,95 | 6,6 | 15000 | 22000 | 520 | 520 | 34000 |
| PFOSA | 0,15 ^{(8/13)*} | < 0,06 | < 0,01 ^(2/10) | 5200 | 5000 | < 50 | < 50 | 1100 |
| PFHxA | 0,44 ^(5/13) | 0,14-0,22 | < 0,16 | 160 | < 50 | 50 | 50 | 33 |
| PFHpA | 0,60 ^(8/13) | < 0,06 | 0,01 | 90 | < 50 | < 50 | < 50 | 69 |
| PFOA | 0,69 | 0,36-0,54 | 0,13 | 90 | 100 | < 50-60 ^{(5/8)*} | < 50-60 ^{(5/8)*} | 3700 |
| PFNA | 0,25 ^(8/13) | 0,034-0,089 | 0,23 | 1100 | 400 | < 50-70 ^(3/8) | < 50-70 ^(3/8) | 1600 |
| PFDA | < 0,5 | < 0,01 | 0,13 | 1200 | 1100 | < 50-90 ^(3/8) | < 50-90 ^(3/8) | 480 |
| PFUnDA | < 0,5 | NA | 0,14 | 1500 | 170 | < 50-60 ^(2/8) | < 50-60 ^(2/8) | 340 |
| PFDoDA | < 0,1-0,5 ^(2/13) | < 0,06 | 0,05 | 240 | 30 | < 50 | < 50 | 30 |
| PFTeDA | < 0,5 | < 0,01 | 0,03 | < 0,14 | < 0,14 | < 50 | < 50 | < 0,14 |
| PFHxDA | < 0,5 | < 0,06 | < 0,24 | < 0,14 | < 0,14 | < 50 | < 50 | < 0,14 |
| PFOxDA | 0,21 ^(5/13) | NA | < 0,05 | < 0,14 | < 0,14 | < 50 | < 50 | < 0,14 |
| PFBA | 0,67 ^(8/13) | NA | < 0,21-7,3 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 |
| PFPeA | 0,85 ^(12/13) | 0,40-0,64 | < 0,71 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,01 |
| THPFOS | NA | NA | < 0,04 | < 0,08 | < 0,08 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,08 |
| N-EthylFOSA | NA | NA | 0,03 | < 0,08 | < 0,08 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,08 |
| 10:1 FTOH | NA | NA | < 0,03 | < 0,08 | < 0,08 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,08 |
| 7:1 FTOH | NA | NA | < 0,16 | < 0,04 | < 0,04 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,04 |
| 8:2 FTCA | NA | NA | < 0,79 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 | < 2 |
| 8:2 FTUCA | NA | NA | < 0,03 | < 0,08 | < 0,08 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,08 |

WYSTĘPOWANIE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM W POLSCE

Badania własne nad występowaniem związków perfluorowanych w materiałach abiotycznych (wody powierzchniowe z rejonu Wybrzeża Gdańskiego) oraz organizmach żywych (bobry z Warmii i Mazur; ryby, ptaki wodne, bydło i ludzie z rejonu Wybrzeża Gdańskiego) dotyczą materiałów pobranych w latach 2002-2004. W przypadku ludzi badano krew od dawców z Wybrzeża Gdańskiego (Półwysep Helski, Orłowo) deklarujących duże spożycie ryb (tygodniowo średnio 1100 ± 300 g; 800-1500 g) (Tabela D).

Pierwszymi materiałami środowiskowymi z Polski, które badano w kierunku obecności PFCs to wątroba kilku okazów orla bielika oraz krew pobrana od dawców z Gdańska [10, 11]. Później fundacja Greenpeace także badała PFCs w krwi Polaków [25]. Za jedne z ostatnio najciekawszych uznano wyniki badań nad składem i zawartością PFCs we krwi czterech subpopulacji z Wybrzeża Gdańskiego (dokerzy, rolnicy, osoby deklarujące duże spożycie ryb bałtyckich oraz grupa „zwykłych” mieszkańców Gdańska) w relacji do możliwych źródeł pochodzenia tych ksenobiotyków [3]. Wskazano na ryby bałtyckie jako główne źródło obecności PFCs w ciele badanych mieszkańców Wybrzeża Gdańskiego. Obecnie dostępne są także wyniki badań składu i zawartości PFCs w wodzie powierzchniowej z różnych miejsc w kraju, krwi ryb i ptaków bałtyckich, krwi bydłowej i wątrobie bobrów, a wybrane dane zestawiono w Tabeli I. Metodykę analizy PFCs w zbadanych materiałach dokładnie przedstawiono we wcześniejszych publikacjach [3, 21, 26].

Firma 3M dobrowolnie ograniczyła produkcję PFOS, PFOA i PFOSA w 2001 r, a zaprzestała we wrześniu 2002 r. Polska nie jest wymieniana wśród krajów produkujących PFCs. W opracowaniu OECD podano, że do Polski (niedawno) sporadycznie sprowadzano tylko około kilogramowe partie określonych związków perfluoroorganicznych (przypuszczalnie jako odczynniki) [16]. Autorzy niniejszego opracowania nie mają rozeznania czy w kraju na przestrzeni minionych ponad 50 lat produkowano kiedykolwiek PFCs i które spośród nich, ani które związki i w jakiej ilości importowano – tak w formie substancji macierzystych jak i zawarte w różnych produktach, materiałach, urządzeniach czy obiektach.

Wartości stężeń niektórych spośród PFCs wykazane dotąd w krwi Polaków kształtują się na ogół w rejonie górnych wartości wykrywanych na świecie [3,10]. Poza rybami bałtycki-

Objaśnienia do tab. I:

#Wartość średniej arytmetycznej; PFBuS (perfluorobutanosulfonian, $C_4F_9SO_3$; mała wielkość odzysku wzorca dla tej substancji), PFHxS (perfluoroheksanosulfonian ($C_6F_{13}SO_3$), PFOSA perfluorooctanosulfonamid, $C_8F_{17}SO_2NH_2$); PFNA (kwas perfluorononanowy, $C_8F_{17}COOH$); PFDA kwas perfluorodekanonowy, $C_9F_{19}COOH$); PFUnDA (kwas perfluoroundekany, $C_{10}F_{21}COOH$); PFDoDA (kwas perfluorododekanowy, $C_{11}F_{23}COOH$); związki perfluorowane na ogół nie wykryte w badanych materiałach to: PFTeDA (kwas perfluorotetradekany, $C_{13}F_{27}COOH$); PFHxDA (kwas perfluoroheksadekany, $C_{15}F_{31}COOH$); PFOcDA (kwas perfluorooktadekany, $C_{17}F_{35}COOH$); PFBA (kwas perfluorobutanowy; -perfluoromasłowy); PFPeA (kwas perfluoropentanowy); Net-FOSA (N-etyloperfluorooktanosulfonamid; $C_8F_{16}SO_2NHC_2H_5$); 7:1FTOH (7:1 alkohol fluorotelomerowy; $CF_3(CF_2)_6CH_2OH$); 10:1FTOH (10:1 alkohol fluorotelomerowy, $CF_3(CF_2)_9CH_2OH$); 8:2FTCA (8:2 kwas fluorotelomerowy); $CF_3(CF_2)_7CH_2COOH$); 8:2FTUCA (8:2 nienasycony kwas fluorotelomerowy, $CF_3(CF_2)_6CF=CHCOOH$);

*liczba wyników dodatnich/liczba próbek;

NA – nie analizowano.

mi, rybami z innych mórz oraz oceanów, wodnym ptactwem łownym czy mięsem (wołowina) dla Polaków źródłem PFCs są przypuszczalnie także i inne produkty spożywcze.

W Japonii poza bydłem obecność PFOS wykryto w wątrobie kurczaków (39000-92000 pg/g; n = 14); wieprzowej (44000-66000 pg/g; n = 6) i końskiej (290-870 pg/g; n = 12) [6]. W wątrobie karibu w Kanadzie wykryto obecność PFOA (do 12000 pg/g), PFNA (do 26000 pg/g), PFOS (do 24000 pg/g) i PFDA (do 15000 ng/g) [22]. Obecność fluorowanych alkoholi telomerowych (4:2 FTOH; 6:2 FTOH; 8:2 FTOH i 10:2 FTOH) zidentyfikowano w kurzu w pomieszczeniach biurowych [19].

Poza żywnością zawierającą PFCs jako zanieczyszczenia biokoncentrowane, bioakumulowane i biomagnifikowane w łańcuchach zależności troficznych funkcjonujących w środowisku przyrodniczym czy wspomnianym kurzem dla człowieka przypuszczalnie istnieją i inne źródła pobrania tych substancji – woda pitna; możliwość migracji z opakowań i maszyn bezpośrednio do środków spożywczych itp.

Podziękowanie

Badania w części wsparte finansowo przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (projekty: DS/8025-4-0092-05, 5FP EU EVK1-CT-2002-00129 i 2PO4G09726).

J. Falandysz, S. Taniyasu, N. Yamashita, L. Jęcek, P. Rostkowski,
A. Gulkowska, A. Mostrąg, B. Walczykiewicz, L. Zegarowski,
J. Falandysz, K. Zalewski

PERFLUORINATED CHEMICALS IN THE ENVIRONMENT, FOOD AND HUMAN BODY

Summary

Some data on production, toxicity, properties, uses, analytics as well as an environmental occurrence of PFCs in Poland are reviewed. In total 16 fluorochemicals were detected in surface water (Radunia River and Gulf of Gdańsk), beaver's liver (Warmia and Mazury region), cod and eider duck blood (Gulf of Gdańsk), young cattle blood (County of Stężyca) and human blood (Gdańsk Coast; donors which declared elevated Baltic fish intake) in Poland. In blood of the Gdańsk Coast inhabitants PFHxS, PFOS, PFOSA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA and PFDoDA were found. In surface water for the first time were found fluorochemicals such as PFBuS, PFOcDA, PFBA and PFPeA, while in beavers' liver also PFTeA and N-Ethyl FOSA.

PIŚMIENNICTWO

1. Berger U., Järnberg U., Kallenbom R.: Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the European Nordic environment. *Organohalogen Compd.* 2005, 66, 3996-4002.
2. Dinglasan M.J.A., Ye Y., Edwards E.A., Mabury S.A.: Florotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 2957-2864.
3. Falandysz J., Taniyasu S., Gulkowska A., Yamashita N., Schulte-Oehlmann U.: Is fish a major source of fluorinated surfactants and repellents in humans living on the Baltic coast? *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, w druku.

4. Giesy J.P., Kannan K.: Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 1339-1345.
5. Guruge K.S., Taniyasu S., Miyazaki S., Yamanaka N., Yamashita N.: Age dependent accumulation of perfluorinated chemicals in beef cattle. *Organohalogen Compd.* 2004, 66, 4029-4034.
6. Guruge K.S., Manager P.M., Miyazaki S., Yamanaka N., Taniyasu S., Hanari N., Yamashita N.: Species-specific accumulation of perfluorinated compounds in farm animals from Japan. *Organohalogen Compd.* 2004, 67, 823-826.
7. Harada K., Sato N., Sasaki K., Inoue K., Koizumi A.: Perfluorooctane sulfonate contamination of drinking water in the tama River, Japan: Estimated effects on resident serum levels. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2003, 71, 31-36.
8. Hu W., Jones P.D., Celius T., Giesy J.P. Identification of genes responsive to PFOS using gene expression profiling. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2005, 19, 57-70.
9. Inoue K., Okada F., Ito R., Kato S., Sasaki S., Nakajima S., Uno Y., Sata F., Yoshimura Y., Kishi R., Nakazawa H. 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, 1204-1207.
10. Kannan K., Corsolini S., Falandysz J., Fillmann G., Kumar K.S., Loganathan B.G., Mohd M.A., Olivero J., Van Wouwe N., Yang J.H., Aldous K.M.: Perfluorooctane-sulfonate and related fluorochlorinated chemicals in human blood from several countries. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4489-4495.
11. Kannan K., Corsolini S., Falandysz J., Oehme G., Focardi S., Giesy J.P.: Perfluoro-octanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coast of the Balic Sea and the Mediterranean Sea. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 3210-3216.
12. Kärman A., van Bavel B., van Leeuwe, S., de Boer J., Lindström G.: Perfluorinated compounds in human blood and plasma. 1st Worldwide interlaboratory study. *Organohalogen Compound*, 2005, 67, 805-808.
13. Kennedy G.L., Butenhoff J.L., Olsen G.W., O'Connor J.C., Seacat A., Perkins R., Biegel L., Murphy S., Farrar D.: The toxicology of perfluorooctanoate. *Crit Rev. Toxicol.* 2004, 34, 351-384.
14. Kissa E.: Fluorinated surfactants and repellents. 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc. New York 2005.
15. Lehmler H-J.: Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants – a review. *Chemosphere*, 2005, 58, 1471-1496.
16. OECD. Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management No. 19. Results of survey on production and use of PFOS, PFAS and PFOA, related substances and products/ mixtures containing these substances. ENV/JM/MONO(2005)1 (2004).
17. Olsen G.W., Huang H-Y., Hezisoer K.J., Hansen K.J., Butenhof J.L., Mandel J.H.: Historical comparison of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctane and other fluorochlorinated chemicals in human blood. *Environ. Health. Perspect.* 2005, 113, 539-545.
18. Prevedouros K., Cousins I.T., Buck R.C., Korzeniowski S.R.: Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 32-44.
19. Sheeib M., Harner T., Wilford B., Zhu J.: Polyfluorinated telomer alcohols (FTOHs) in indoor dust. *Organohalogen Compd.* 2005, 67, 801-804.
20. Taniyasu S., Kannan K., Horii Y., Hanari N., Yamashita N.: A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 2634-2639.
21. Taniyasu S., Kannan K., So M.K., Gulkowska A., Sinclair E., Okazawa T., Yamashita N.: Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer AIGS, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota. *J. Chromatogr A*, 2005, 1099, 89-97.
22. Tittlemier S., Pepper K., Tony G., Chan L.: Estimation of dietary exposure to polyfluorinated compounds via consumption of traditional foods. *Organohalogen Compd.* 2005, 67, 1794-1796.
23. U.S. EPA. Preliminary risk assessment of the developmental toxicity associated with exposure to

- perfluorooctane acid and its salts. Office of Pollution Prevention and Toxics, Risk Assessment Division, 2003.
24. *Wallington T.J., Hurley M.D., Xia J., Wuebbles D.J., Sillman S., Ito A., Penner J.E., Ellis D.A., Martin J., Mabury S.A., Nielsen O.J., Sulbaek Andersen M.P.*: Formation of C₇F₁₅COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40 (w druku).
 25. WWF Detox Campaign. Toxic chemicals a threat to wildlife and humans.
 26. *Yamashita N., Kannan K., Taniyasu S., Horii Y., Petrick G., Gamo T.*: A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Mar. Pollut. Bull.* 2005, 51, 658-668.

Otrzymano: 2006.01.23