

## WSZECHOBECNE ZWIĄZKI PERFLUOROWANE

### UBIQUITOUS PERFLUORINATED COMPOUNDS

*Agnieszka Kucharska, Katarzyna Góralczyk, Katarzyna Czaja, Paweł Struciński, Agnieszka Hernik, Wojciech Korcz, Tomasz Snopczyński, Jan K. Ludwicki*

Zakład Toksykologii Środowiskowej  
Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, Warszawa

**Słowa kluczowe:** *związki perfluorowane, PFOA, PFOS, ocena narażenia*

**Key words:** *perfluorinated compounds, PFOA, PFOS, risk assessment*

#### STRESZCZENIE

Związki perfluorowane są pochodnymi węglowodorów, w których wszystkie bądź część atomów wodoru zostały zastąpione atomami fluoru. Ze względu na ich właściwości, są one powszechnie wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu. Związki perfluorowane znalazły się w centrum zainteresowania z powodu licznych doniesień na temat ich toksyczności i niekorzystnego wpływu na zdrowie człowieka, jak również wielu sprzecznych doniesień na temat ich kancerogenności. Znajdują się one w wielu powszechnie stosowanych produktach codziennego użytku, między innymi w takich handlowych produktach jak Gore-Tex®, Teflon®, Stainmaster®. Najbardziej prawdopodobnymi sposobami przedostawania się związków perfluorowanych do organizmu człowieka jest droga pokarmowa, inhalacyjna i w mniejszym stopniu kontakt ze skórą. Perfluorooktanosulfonian (PFOS) został wpisany na listę Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych (TZO).

#### ABSTRACT

Perfluorinated compounds are derivatives of hydrocarbons, in which all or most of hydrogen atoms are substituted by fluorine atoms. These compounds are commonly used in many branches of industry. Perfluorinated compounds are in the limelight because of numerous reports concerning their toxicity and negative effects on human health as well as contradictory information about their cancerogenic effect. The above compounds are used in production of many commonly used products including such brand names as Gore-Tex®, Teflon®, Stainmaster®. The most common ways of penetrating these compounds into a human organism are: via food, inhalation and skin contact. Perfluorooctanesulfonate (PFOS) has been added to the list of Persistent Organic Pollutants (POPs)

#### WSTĘP

Perfluorowane związki alifatyczne (PFAS) są pochodnymi węglowodorów, w których wszystkie atomy wodoru lub tylko ich część są zastąpione atomami fluoru. Do tej grupy związków należą pochodne karboksylowe (np. kwas perfluorooktanowy – PFOA), sulfoniany (perfluorooktanosulfonian – PFOS), jak również sulfonamidy (np. perfluorooktanosulfonamid – PFOSA) i ich sole, estry. Perfluorowane związki alifatyczne w ostatnim czasie stały się tematem wielu dyskusji, są też źródłem sprzecznych doniesień głównie na temat ich kancerogenności, dlatego też zainteresowanie tymi związkami wciąż rośnie, a konieczność prowadzenia badań jest oczywista [1, 33, 37].

#### OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI

Pierwszej syntezy związków perfluorowanych dokonano na potrzeby badań prowadzonych w ramach projektu Manhattan, a więc w czasie II wojny światowej. Związki te służyły wówczas do produkcji materiałów do przechowywania  $UF_6$  – sześćfluorku uranu – stosowanego do produkcji bomby atomowej [37].

Obecnie, PFAS są najczęściej syntetyzowane na drodze polimeryzacji z monomerów zawierających fluor, fluorowania elektrochemicznego, bezpośredniego fluorowania, jak również telomeryzacji.

Konsekwencją podstawienia atomów wodoru w łańcuchu alifatycznym, około 20 razy cięższymi atomami fluoru są charakterystyczne właściwości związków perfluorowanych, takie jak np. [47]:

**Adres do korespondencji:** Agnieszka Kucharska, Zakład Toksykologii Środowiskowej, Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, 00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24, tel. 22 5421 370, fax 22 849 74 41, e-mail: akucharska@pzh.gov.pl

- znacznie większa sztywność łańcucha związków fluorowanych niż ich odpowiednich związków nie-fluorowanych – jest to następstwo większej objętości grup  $CF_3$  i  $CF_2$  niż odpowiednio  $CH_3$  i  $CH_2$  (jest to dość ważna cecha, mająca znaczenie w przypadku polimerów);
- energia wiązania C-F rośnie ze wzrostem liczby podstawników fluorowych. Wiązanie C-F jest bardzo silnym wiązaniem, co spowodowane jest wysoką elektroujemnością fluoru (3,98 - najwyższa w skali Paulinga). Następstwem tego jest termiczna i chemiczna stabilność związków perfluorowanych, dlatego też związki te są słabo biodegradowalne w środowisku naturalnym;
- większa gęstość (około 2 razy większa niż wody);
- większa hydrofobowość w porównaniu do odpowiednich związków nie fluorowanych.

Ze względu na długość łańcucha alifatycznego związki perfluorowane dzieli się na [47] :

- 1) związki o krótkich łańcuchach, gazowe fluorowęglowodory (FCHC – powszechnie znane jako freony) i fluorowęglowodory (FHC) z 1-4 atomami węgla w łańcuchu;
- 2) fluorowane związki organiczne z 4-14 atomami węgla. W grupie tej znajdują się perfluorowane kwasy karboksylowe oraz perfluorowane kwasy sulfonowe, wśród których najlepiej znane są perfluorooktanosulfonian (ang.: *perfluorooctanoic sulfonate* - PFOS) i kwas perfluorooktanowy (ang.: *perfluorooctanoic acid* - PFOA). Są to związki najczęściej wykrywane w środowisku. Do grupy tej należą również fluorowane alkohole telomerowe (FTOH czyli dłuższe bądź krótsze polimery zakończone na dwóch końcach grupami hydroksylowymi zdolnymi do dalszej polimeryzacji);
- 3) długołańcuchowe stałe polimery fluorowe. Najlepiej znanym w tej grupie jest politetrafluoroetylen (PTFE).

## ZASTOSOWANIE

Związki perfluorowane, ze względu na swoje właściwości są powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu i gospodarki. Zastąpienie wodoru fluorem powoduje, iż związki perfluorowane mogą być stosowane w warunkach, w których odpowiadające im związki niefluorowane mogłyby ulec rozkładowi. Najczęściej znalazły one zastosowanie jako [26, 28, 36, 38, 43, 46]:

- wysokosprawne piany gaśnicze;
- hydrożele aplikowane na otwarte rany, kremy ochronne;
- czynniki kontrastujące w prześwietleniach rentgenowskich;
- emulgatory w produkcji kosmetyków;

- czynniki oleofobowe;
- środki poślizgowe w metalurgii;
- impregnaty do tkanin;
- izolatory do drutów i kabli elektrycznych;
- zastosowania analityczne (np. w chromatografii par jonowych i elektroforezie, jako modyfikatory faz ruchomych);
- powierzchnie ochronne zapobiegające przywieraniu (np. PFOA - uwalniany jest podczas smażenia z powierzchni teflonowych pokrywających patelnie).

Związki perfluorowane są również powszechnie stosowane jako składniki opakowań do żywności (takiej jak prażona kukurydza, pizza) odpornych na tłuszcz, a także w szerokiej gamie produktów do czyszczenia i produktach higieny osobistej, w tym w szamponach, niciach i innych środkach dentystycznych, pastach do podłóg, woskach, impregnatkach do obuwia i odzieży. Np. odzież wykonana z Gore-Tex'u® ciesząca się obecnie dużą popularnością głównie ze względu na nieprzemakalność, zawiera związki perfluorowane. Przykładami innych licznych nazw handlowych produktów, które zawierają związki perfluorowane są np.: Zonyl®, Crypton Greek®, Stainmaster®, Nano-Tex® [36].

PFOS stosowano do 2002 roku w firmie 3M w środku o nazwie handlowej Scotchgard® wykorzystywanym w produkcji dywanów, mebli i ubrań. PFOA występuje również w produktach teflonowych (np. w patelniach i garnkach powszechnie stosowanych w gospodarstwach domowych).

## ZAGROŻENIA

Związki perfluorowane są związkami bardzo trwałymi. Nawet jeśli ich produkcja byłaby zakończona już dziś, to i tak poziomy tych związków w środowisku wzrastałby przez wiele lat [36]. Jest to związane z tym, iż przedmioty codziennego użytku niejednokrotnie wykorzystywane są w gospodarstwach domowych przez długi czas, a sam proces uwalniania jest bardzo powolny.

W badaniach zwraca się szczególną uwagę na toksyczność PFAS, a w konsekwencji na realne zagrożenia dla zdrowia człowieka, a także na ich wpływ na rozwój chorób nowotworowych, jak również zdolności kumulowania się związków perfluorowanych w organizmie człowieka oraz mechanizmy ich wydalania. Prowadzone obecnie badania toksykologiczne najczęściej dotyczą perfluorowanych kwasów karboksylowych o 8 i 10 atomach węgla, ponieważ są to związki najczęściej wykorzystywane w przemyśle.

Jak dotąd nie poznano dokładnie dróg przedostawania się PFAS do organizmu człowieka, wiele badań dowodzi jednak, iż oprócz drogi pokarmowej najbardziej prawdopodobne jest ich wchłanianie poprzez układ

oddechowy, jak również przez skórę [17, 21, 31]. Związki te nie są metabolizowane w organizmie człowieka, a miejscem najczęstszej ich kumulacji jest wątroba. Spośród całej tej grupy związków PFOA należy do najczęściej wykrywanych we krwi człowieka. Jak do tej pory układ moczowy jest jedyną zidentyfikowaną drogą wydalania omawianych związków, ale sam mechanizm nie jest jeszcze do końca poznany. Wiadomo jednak, że łatwość i szybkość ich wydalania są zdeterminowane długością łańcucha alkilowego, im krótszy łańcuch tym szybciej związki te są wydalane z organizmu [17, 21].

Badania *in vitro* prowadzone na zwierzętach doświadczalnych, głównie myszach i szczurach sugerują, że najpoważniejszymi skutkami kumulacji PFAS w organizmach żywych mogą być: powiększenie wątroby, nieprawidłowości w funkcjonowaniu łańcucha oddechowego w błonie mitochondrialnej hepatocytów, jak również jej nieprawidłowa gospodarka lipidowa [22]. Ponadto, w piśmiennictwie najczęściej omawiane są zaburzenia w gospodarce tłuszczowej, zmiany aktywności różnych enzymów pod wpływem związków perfluorowanych, jak również nieprawidłowości w metabolizmie białek u gryzoni. U człowieka udowodniono, że kwas perfluorodekanowy wywołuje zaburzenia metabolizmu lipidów, a także nieprawidłowości w innych procesach metabolicznych [7].

W przypadku ludzi jest też wiele sprzecznych doniesień, mówiących o nowotworowym działaniu PFAS. Natomiast w przypadku zwierząt laboratoryjnych wykazano, że związki te powodowały raka wątroby, trzustki, jąder i gruczołu piersiowego. U szczurów PFOS wywoływało także raka tarczycy [47]. Nowotwórcze działanie kwasu perfluorooktanowego u szczurów najprawdopodobniej spowodowane było inhibicją apoptozy. Udowodniono również, że stosowanie niewielkich stężeń PFOA, rzędu ułamków milimoli, powoduje znaczący wzrost stężenia jonów nadtlenkowych pochodzących z  $H_2O_2$ , odgrywających zasadniczą rolę w oddychaniu komórkowym w czasie indukowania apoptozy [5].

Najczęściej opisywanymi skutkami narażenia na związki perfluorowane są:

- wzrost aktywności enzymów powodujący wzrost produkcji fosfolipidów [20];
- zmniejszenie wydalania lipoprotein o niskiej gęstości, spowodowane dysocjacją apolipoproteiny B [34];
- zmiany transportu i metabolizmu kwasów tłuszczowych [18, 19];
- powiększenie wątroby – hepatomegalia [12];
- obniżenie poziomu hormonów tarczycy w osoczu krwi [13];
- obniżenie aktywności transferazy glutationowej [30];
- inhibicja apoptozy oraz zaburzenie cyklu komórkowego [5, 40];

- zmniejszenie odporności immunologicznej spowodowane proliferacją peroksyosomów [51];
- powstawanie nowotworów nie tylko wątroby u gryzoni [6, 11, 12].

Mimo wielu doniesień świadczących o niekorzystnym wpływie związków perfluorowanych na środowisko naturalne, nadal nieliczne są prace, w których poświęca się uwagę ich chemicznej czy fotochemicznej degradacji w fazie wodnej. Wiadomo jednak, że kwasy perfluorowane mogą ulegać degradacji w roztworach kwaśnych dwutlenku tytanu pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, tworząc wówczas  $CO_2$  i jony fluorkowe. Warto jednak podkreślić, że w tego typu degradacji osiąga się niskie wydajności, ponadto wymagane są silnie kwaśne warunki tego procesu, zatem jest to nie najlepszy sposób degradacji w procesach technicznych, o ile miałyby one mieć znaczenie praktyczne.

## OZNACZANIE ZWIĄZKÓW PERFLUOROWANYCH PRZY ZASTOSOWANIU RÓŻNYCH TECHNIK

Początkowo metody analityczne oznaczania fluoru organicznego polegały głównie na przemianie fluoru organicznego w rozpuszczalne fluorki [35].

Obecnie, istnieje już wiele opracowanych metod, dzięki którym można oznaczać związki perfluorowane w próbkach biologicznych jak i środowiskowych. Najczęściej wykorzystywane są techniki chromatograficzne (zarówno cieczowe jak i gazowe) sprzężone z różnymi rodzajami detekcji. W większości przypadków rozdzielanie i ilościowe oznaczenie PFAS poprzedza etap ekstrakcji bądź też zateżania do fazy stałej. Wynika to z konieczności oznaczania tych związków w bardzo skomplikowanych matrycach różnych próbek środowiskowych, jak również występowania ich w środowisku na bardzo niskich poziomach, rzędu – około ng/kg [50].

### *Chromatografia gazowa (GC)*

Chromatografia gazowa może być wykorzystywana do oznaczania obojętnych, lotnych związków perfluorowanych, włączając w to również szereg prekursorów PFOA i PFOS takich jak połączenia sulfonianowe, olefinowe, alkohole fluorotelomerowe. Związki te posiadają wysoką prężność par, zazwyczaj kilkaset Pa [24]. Perfluorowane kwasy karboksylowe aby mogły być oznaczane za pomocą analizy GC, początkowo muszą być poddane derywatyzacji, warto zaznaczyć jednak, że wydajność reakcji derywatyzacji może nie być powtarzalna [14].

Oznaczanie obojętnych PFAS zazwyczaj przeprowadzane jest za pomocą GC/MS zarówno z wykorzystaniem jonizacji elektronowej (EI) jak i chemicznej (CI).



EI ma zaletę minimalnej fragmentacji próbki podczas jonizacji, jak również możliwości oznaczania dużych cząsteczek, podczas gdy CI jest łagodniejszą i bardziej selektywną techniką jonizacji częściej pokazującą tzw. jon pseudomolekularny  $[M+H]^+$  lub  $[M-H]^-$  [35].

#### *Chromatografia cieczowa (LC)*

Do rozdzielania perfluorozwiązków wykorzystywana jest również chromatografia cieczowa sprzężona z różnymi detektorami. Do oznaczeń można wykorzystać detekcję konduktometryczną [35] jak również detekcję fluoroscencyjną (LC-FLD), ten jednak rodzaj detekcji wymaga wcześniejszej derywatywacji (wykorzystuje się do tego celu zazwyczaj 3-bromoacetylo-7-metoksykumarynę). Konieczność zastosowania derywatywacji wynika z faktu braku fluoroforów w PFAS [32].

Rozwój chromatografii cieczowej połączonej ze spektrometrią mas z jonizacją z elektrorozpylaczem (LC-ESI-MS) oraz LC-MS/MS umożliwiło istotną poprawę metod oznaczania omawianych związków. LC-MS, a zwłaszcza LC-MS/MS mogą być uważane za tzw. metody z wyboru wykorzystywane w analizie związków perfluorowanych. LC z pojedynczym kwadrupolem MS pomimo, że jest to technika charakteryzująca się relatywnie wysoką czułością, wymaga dokładnego oczyszczenia próbki w celu usunięcia interferencji, z uwagi na jej stosunkowo małą selektywność [35]. Z większości spotykanych w piśmiennictwie raportów z badań wynika, że metodą analityczną z wyboru najczęściej wykorzystywaną w badaniach związków perfluorowanych jest LC-ESI-MS/MS.

Obecnie spektrometr mas z analizatorem czasu przelotu (Q-TOF)-MS mimo mniejszej czułości niż analizator MS/MS/MS z potrójnym kwadrupolem wydaje się być jednak bardziej odpowiedni do identyfikacji PFAS w próbkach środowiskowych.

Berger i wsp. [3] porównali trzy różne techniki spektrometrii mas sprzężone z LC: spektrometrię mas z pułapką jonową, spektrometrię mas z potrójnym kwadrupolem oraz spektrometrię mas z analizatorem czasu przelotu. Zastosowanym sposobem jonizacji była jonizacja z elektrorozpylaniem jako najodpowiedniejsza dla omawianych technik. W przypadku oznaczeń jakościowych i identyfikacji rozgałęzionych izomerów najbardziej odpowiednią była technika spektrometrii mas z pułapką jonową. MS-MS-MS z potrójnym kwadrupolem jest dobrą metodą do oznaczeń ilościowych alkoholi telomerowych, posiada niską granicę wykrywalności na poziomie pikogramów (pg), z typową granicą wykrywalności dla innych perfluorozwiązków od 10 do 100 pg. W badaniach tych wykazano, że spektrometria mas z analizatorem czasu przelotu jest optymalną metodą do oznaczeń ilościowych łącząc w sobie zarówno wysoką selektywność jak i wysoką czułość (2-10 pg) [35].

Ponadto, technikami również wykorzystywanymi przy oznaczaniu PFAS jest spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego  $^{19}\text{F}$  NMR, czy chromatografia jonowa z systemem spalania (ang.: *combustion ion chromatography* - CIC). CIC jest metodą wykorzystywaną do jednoczesnego oznaczania halogenków lub siarki. Właśnie ta metoda wykorzystana została przez Miyake i wsp. [25] do oznaczania całkowitego fluoru w próbkach krwi.

Moody i wsp. [27] oznaczyli kilka pochodnych kwasów perfluorokarboksylowych i polimerów kwasów sulfonowych poprzez uprzednie zastosowanie ekstrakcji do fazy stałej SPE i LC/(-)ESI-MS/MS. Zastosowanie LC/MS/MS spowodowało spadek granicy oznaczalności do 9-17 ng/l, zaś do oznaczania całkowitego stężenia związków fluorowych wykorzystano właśnie NMR, w tej metodzie jednak granica oznaczalności była relatywnie wysoka 10 000 ng/l.

## WYSTĘPOWANIE I OCENA NARAŻENIA

Obecność związków perfluorowanych (w szczególności PFOA i PFOS oraz ich soli) potwierdzono w powietrzu, w ściekach przemysłowych, ale także w wodach powierzchniowych, jak również w próbkach kurzu, a co najważniejsze w próbkach tkanek zwierzęcych i materiale pochodzącym od człowieka [42]. Związki perfluorowane wykryto w próbkach pochodzących z różnych regionów świata, z obszarów o różnym stopniu zaludnienia oraz uprzemysłowienia. USA oraz Kanada są krajami, w których przeprowadzono największą liczbę badań w celu kontroli obecności omawianych związków w różnych elementach środowiska.

Na podstawie badań żywności przeprowadzonych w Wielkiej Brytanii oszacowano średnie dzienne spożycie związków perfluorowanych przyjmowanych wraz z dietą. W roku 2007 dawka ta wynosiła 0,1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  m.c. zarówno dla PFOS jak i PFOA, podczas gdy tolerowane dzienne pobranie (TDI) w przypadku omawianych związków ustalone przez Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności - EFSA (ang.: *The European Food Safety Authority*) wynosi 0,15  $\mu\text{g}/\text{kg}$  m.c. dla PFOS i 1,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  m.c. dla PFOA. Panel naukowy ds. zanieczyszczeń w łańcuchu żywnościowym EFSA ustalił, że NOAEL (ang.: *no observable adverse effect level* – poziom nie wywołujący dających się zaobserwować szkodliwych skutków) dla PFOS wynosi 0,03  $\text{mg}/\text{kg}$  m.c.  $\times$  dzień $^{-1}$ , a dla PFOA 0,06  $\text{mg}/\text{kg}$  m.c.  $\times$  dzień $^{-1}$  [35].

W ocenie narażenia człowieka na PFOS i PFOA prowadzonej przez EFSA brana jest pod uwagę głównie żywność, przy czym ryby i produkty rybne, uważane są za najbardziej prawdopodobne źródła narażenia. Na podstawie dostępnych wyników badań ryb i produk-

tów rybnych podano, iż dzienne narażenie człowieka z dietą na PFOS wynosi 60 ng/kg m.c.  $\times$  dzień<sup>-1</sup> dla przeciętnego konsumenta ryb, zaś 200 ng/kg m.c.  $\times$  dzień<sup>-1</sup> dla konsumenta często spożywającego ryby. W ostatnich jednak badaniach okazało się, że narażenie człowieka spożywającego dietę bogatą w ryby jest znacznie mniejsze, co jednocześnie wskazuje na dużą niepewność tej oceny. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, iż istnieje jeszcze wiele niezidentyfikowanych źródeł, które mogą mieć istotny wpływ na narażenie człowieka. Dzielne narażenie człowieka z dietą w przypadku PFOA wynosi odpowiednio 2 ng/kg m.c.  $\times$  dzień<sup>-1</sup> oraz 6 ng/kg m.c.  $\times$  dzień<sup>-1</sup>.

PFOS i PFOA mają większą zdolność do wiązania się z białkami niż z tłuszczami, mają także zdolność do biokumulacji w łańcuchu pokarmowym, a eliminacja tych związków z organizmu trwa bardzo długo [10]. Warto zaznaczyć, że narażenie człowieka na PFOS z tzw. nieżywnościowych produktów zmniejsza się wraz z wiekiem, a więc najbardziej narażone na PFOS są dzieci [35]. Jest to spowodowane głównie tym, że małe dzieci raczkują po dywanach, wykładzinach, wkładają do ust zabawki, itp.

Pomimo, iż w wielu badaniach potwierdzono obecność PFOS i PFOA we krwi i wątrobie ryb, to poziomy te są stosunkowo niskie, aczkolwiek fakt wykrywania tych związków powinien być już sygnałem do podjęcia odpowiednich kroków, związanych z wprowadzeniem regulacji prawnych w tym obszarze [10], podobnie jak ma to miejsce np. w przypadku dioksyn i związków dioksynopodobnych.

Oprócz ryb i produktów rybnych PFOS wykrywano w mleku, mielonym mięsie wołowym, jajkach i produktach ziemniaczanych. Natomiast PFOA stwierdzono w jajkach, pieczywie, jabłkach i fasoli, produktach ziemniaczanych jak również w opakowaniach na prażoną kukurydzę. Zarówno PFOS jak i PFOA stwierdzono także w mleku ludzkim. Na przykład obecność PFOS, PFOA i innych związków perfluorowanych odnotowana była podczas badań zwierząt z gospodarstw wiejskich w Japonii, szczególnie w próbkach wątroby bydła, świń i kurcząt [4, 8, 23, 41, 49].

Przy ocenie narażenia należy dodatkowo uwzględnić powszechne stosowanie materiałów do kontaktu z żywnością. W tym przypadku, związki perfluorowane są stosowane najczęściej jako:

- substancje wyjściowe do produkcji PTFE (politetrafluoroetylen, Teflon®) stosowanego jako zapobiegająca przywieraniu powłoka naczyń kuchennych;
- dodatki do papierowych opakowań na żywność odpornych na wilgoć i tłuszcz.

Niestety jak dotąd istnieje niewiele badań na temat poziomów migracji omawianych związków do żywności, będącej w kontakcie z takimi materiałami. Liczba wyników badań zawartości związków perfluorowanych

jest niewystarczająca, głównie ze względu na ograniczenia metod analitycznych. Możliwości oznaczenia tych związków na odpowiednio niskim poziomie daje dopiero dokonany w ostatnim czasie rozwój LC/MS [35].

Begley i wsp. [2], dowiedli że PTFE zawiera pozostałości PFOA w niskim zakresie stężeń, rzędu ng/g PTFE. Dane analityczne wskazują, że substancja która wykorzystywana jest przy produkcji PTFE jako substancja pomocnicza (PFOA), nie jest wykrywana w produkcie finalnym przy granicy wykrywalności równej 20 ng/g. Jeden z przypadków migracji oszacowany przez Panel Naukowy ds. Dodatków do Żywności, Aromatów, Substancji Pomagających w Przetwarzaniu i Materiałów Przeznaczonych do Kontaktowania z Żywnością EFSA (ang.: *Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials In Contact with Food* – ang.: *AFC Panel*) wynosił 17 ng PFOA/g produktu żywnościowego [2].

W tych samych badaniach, Begley i wsp. wykryli PFOA i inne związki perfluorowane w różnych opakowaniach papierowych. Stężenie PFOA w torbach papierowych na prażoną kukurydzę (używanych również do podgrzewania w kuchenkach mikrofalowych) wynosiło 300 ng PFOA/g papieru. Podczas przygotowywania prażonej kukurydzy w kuchence mikrofalowej w torbie papierowej odpornej na tłuszcz, do oleju pokrywającego „ziarna” prażonej kukurydzy uwalniają się śladowe ilości PFOA, ponieważ temperatura, która w procesie prażenia przekracza 200 °C znacznie zwiększa zdolność migracji PFOA z papieru [2].

PFOA i PFOS występuje również w kilku różnych produktach przeznaczonych do stosowania w gospodarstwach domowych. W duńskich badaniach *Vejrup* i *Lindblom* [48] poddali analizie 21 takich produktów tj.: pasty i woski do podłóg oraz impregnaty do butów i ubrań. Woski i impregnaty rozcieńczano metanolem, dichlorometanem lub acetonem, a do analizy wykorzystano LC/MS/MS. W przypadku 3 z 21 przebadanych produktów wykryto PFOS. Jeden z produktów zawierał sulfonian perfluorodekanowy na poziomie 212 µg/ml produktu, a w innym środku impregnującym wykryto sulfonamid perfluorooktanowy w stężeniu 3,5 µg/ml produktu. Jeden z wosków do podłóg zawierał pochodną perfluorooktanosulfonamidową alkoholu etylowego - 9 µg/ml produktu.

Głównymi drogami narażenia człowieka na związki perfluorowane jest układ pokarmowy, kontakt ze skórą oraz droga inhalacyjna. Na wielkość narażenia mogą wpływać różne czynniki, takie jak miejsce pobytu, wiek, jak również właściwości fizyko-chemiczne związków perfluorowanych. Żywność wydaje się być głównym źródłem narażenia na PFAS. Warto jednak podkreślić, że nie miały udział w pobraniu ma też kurz domowy. Według danych kanadyjskich, związki pochodzące z dywanów i ubrań mają ok. 40% udział w całkowitym

narażeniu człowieka na PFAS [35, 44]. Grupą charakteryzującą się szczególnie wysokim narażeniem są małe dzieci, które raczkując biorą do ust różne przedmioty. Grupa ta jest więc szczególnie narażona na tzw. „nieżywnościowe” źródła tych związków.

W 2002 r. Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (ang.: *The Organization for Economic Cooperation and Development - OECD*) podjęła międzynarodową inicjatywę oceny ryzyka związanego z narażeniem człowieka na związki perfluorowane, na którą odpowiedziało jedynie 10 spośród 30 państw członkowskich (Australia, Belgia, Finlandia, Węgry, Włochy, Japonia, Wielka Brytania, Szwecja, Stany Zjednoczone, a także Polska). Dane jakie uzyskano, potwierdziły, iż w tych krajach PFOS nadal jest produkowany bądź też importowany i wykorzystywany w produkcji różnych artykułów codziennego użytku. Kraje te podjęły się prowadzenia negocjacji z koncernami produkującymi PFOS w celu sukcesywnej eliminacji tych związków. Jak dotąd spadek ich zużycia odnotowano jedynie w Australii, a w pozostałych krajach zobowiązano się do stopniowej, rozłożonej w czasie eliminacji PFOS [29].

W tabeli 1 przedstawiono zestawienie najistotniejszych czynników mających udział w narażeniu na PFOS i PFOA.

## PODSUMOWANIE

PFOS został wpisany na listę związków tzw. „Priority Action” Konwencji dla Ochrony Środowiska

Wodnego Północno-Wschodniego Atlantyku (ang.: *OSPAR*), jak również włączony do listy Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych - TZO (ang.: *Persistent Organic Pollutants - POPs*). Obecnie realizowane są prace, mające na celu włączenie PFOS do tzw. Indeksu A (całkowita eliminacja) Konwencji Sztokholmskiej o Trwałych Zanieczyszczeniach Organicznych [16, 35].

Z kolei Agencja Ochrony Środowiska (ang. *United States Environmental Protection Agency - EPA*) wydała rozporządzenie SNURs (ang. *Significant New Use Rules*) zakazujące produkcji PFOS przez nowych producentów [51], nie zabraniając jednak ich importu do zastosowań technicznie niezbędnych. EPA w roku 2006 ogłosiła dobrowolny długoterminowy program, mający na celu ograniczenie emisji o 95% do 2010 roku, tym samym zmierzając do całkowitej eliminacji PFOS z użycia do 2015 r.

W Europie regulacje prawne obejmują jedynie PFOS, decyzję taką podjął Parlament Europejski i Rada, a uregulowania te zawarte są w rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 552/2009 z dnia 22 czerwca 2009 r., uchylające dyrektywę 2006/122/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. [9]. Uregulowania te dotyczą określenia granic dopuszczalnej zawartości PFOS w masie substancji bądź preparatu, jak również w półproduktach i gotowych produktach oraz dopuszczalnej gęstości powierzchniowej w artykułach włókienniczych i innych materiałach powlekanych. W ciągu 54 miesięcy od wejścia w życie tego rozporządzenia, całkowicie wycofane powinny być także piany gaśnicze, zawierające PFOS, zaś Państwa Członkowskie zostały zobowiązane do podjęcia działań, zapobiegających

Tabela 1. Zestawienie najistotniejszych czynników mających udział w narażeniu na PFOS i PFOA  
Data sheet of the most important factors for exposure to PFOS and PFOA

Źródła narażenia	Poziomy uwzględniane w ocenie narażenia*		Piśmiennictwo
Ryby i produkty rybne	52,7 ng/g m.m. <sup>1</sup> dla PFOS 2,10 ng/g m.m. dla PFOA		[34]
Mięso	0,5-2,7 ng/g m.m. dla PFOS		[43]
Jaja kurze	45,0-86,9 ng/g m.m. dla PFOS		[48]
Ziemniaki i produkty ziemniaczane	10,0 ng/g m.m. dla PFOS		[10]
Prażona kukurydza	0,98 ng/g m.m. dla PFOS		[43]
Woda	4,33 ng/l dla PFOS 9,37 ng/l dla PFOA	do picia	2,99 ng/l dla PFOS** 1,54 ng/l dla PFOA**
		powierzchniowa	8,45 ng/l dla PFOS** 7,48 ng/l dla PFOA**
Kurz domowy	440 ng/g dla PFOS 380 ng/g dla PFOA		[34]
Powietrze	0,022 ng/m <sup>3</sup> dla PFOS 0,019 ng/m <sup>3</sup> dla PFOA		[34]
Torby papierowe przeznaczone do kontaktu z żywnością	300 ng/g papieru dla PFOA		[2]
Woski i impregnaty do podłóg	212 µg/ml produktu dla PFOS		[2]
PTFE (Teflon®)	migracja – 17 ng PFOA/g produktu żywnościowego		[2, 34]

\* Stwierdzone zawartości wymagają odpowiedniego modelowania w celu oszacowania narażenia

\*\* Wyniki oszacowane tylko dla Europy

<sup>1)</sup> m.m. - mokra masa



dalszej emisji PFOS do środowiska, w okresie dopuszczonego używania tych pian. W Unii Europejskiej, ze względu na brak alternatywnych środków, zastosowanie PFOS jest dopuszczane w przemyśle fotograficznym, galwanicznym, w płynach hydraulicznych, w produkcji półprzewodników i w drobniejszych zastosowaniach (np. w szamponach). W przypadku PFOA i substancji pochodnych, Komisja Europejska monitoruje działania podejmowane w zakresie oceny ryzyka oraz dostępność bezpieczniejszych substancji lub technologii alternatywnych. Proponuje również niezbędne środki, zmniejszające zidentyfikowane ryzyko – w tym również ograniczenia we wprowadzaniu do obrotu tych związków i stosowania, zwłaszcza jeśli dostępne są bezpieczniejsze i alternatywne technologie [9, 39]

## PIŚMIENNICTWO

1. *Altewier H.B.*: Fluorinated surfactants. Properties-Manufacture-Applications. *Chim. Oggi* 1999, 17, 76-82.
2. *Begley T.H., White K., Honigfort P., Twaroski M.L., Neches R., Walker R.A.*: Perfluorochemicals: potential sources of and migration from food packaging. *Food Addit. Contam.* 2005, 22, 1023-1031.
3. *Berger U., Langlois I., Oehme M., Kallenborn R.*: Comparison of three types of mass spectrometers for HPLC/MS analysis of perfluoroalkylated substances and fluorotelomer alcohols. *Eur. J. Mass Spectrom.* 2004, 10, 579-588.
4. *Bernsmann T., Fürst P.*: Determination of perfluorinated compounds in human milk. *Organohalogen Compd.* 2008, 70, 718-721.
5. *Bieri F., Bentley P., Waechter F., Staubli W.*: Use of primary cultures of adult rat hepatocytes to investigate mechanism of action of nafenopin, a hepatocarcinogenic peroxisome proliferators. *Carcinogenesis* 1984, 5, 1033-1039.
6. *Cattley R.C., Deluca J., Elcombe C., i wsp.*: Do peroxisome proliferating compounds pose a hepatocarcinogenic hazard to humans? *Regul. Toxicol. Pharm.* 1998, 27, 47-60.
7. *Cimini A., Cristiano L., Bernardo A., Farioli-Vecchiolo S., Stefani S., Ceru M.P.*: Presence and inducibility of peroxisomes in human glioblastoma cell line, *Biochim. Biophys. Acta.* 2000, 1474, 397-409.
8. *de Voogt P., van der Wielen F. W. M., Westerveld J., D'Hollander W., Bervoets L.*: Determination of perfluorinated organic compounds in food and dust. *Organohalogen Compd.* 2008, 70, 714-717.
9. Dyrektywa 2006/122/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r., zmieniająca po raz trzydziesty dyrektywę Rady 76/769/WE w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych państw członkowskich odnoszących się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych (sulfonianów perfluorooktanów), *Dz. Urz. EU* z 27.12.2006 r., L 372/32.
10. Food Survey Information Sheet, Survey of Fluorinated Chemicals in Food, Food Standard Agency 05/09 October 2009.
11. *Gelman L., Fruchart J. C., Auwerx J.*: An update on the mechanism of action of the peroxisome proliferators-activator receptors (PPARs) and their roles in inflammation and cancer. *Cell. Mol. Life Sci.* 1999, 55, 923-943.
12. *Gonzalez F.J., Peters J.M., Cattley R.C.*: Mechanism of action of the non-genotoxic peroxisome proliferators: role of the peroxisome proliferators – activator receptor alpha, *J. Natl. Cancer Inst.* 1998, 90, 1702-1709.
13. *Gutshall D.M., Pilcher G.D., Langley A.E.*: Mechanism of the serum thyroid hormone lowering effect of perfluoro-n-decanoic acid (PFCA) in rats. *J. Toxicol. Environ. Health* 1989, 28, 53-65.
14. *Hekster F.M., de Voogt P., Pijnenburg A. C.M., Laane R.W.P.M.*: Perfluoroalkylated substances — aquatic environmental assessment. Report RIKZ/2002.043. Prepared at the University of Amsterdam and RIKZ (The State Institute for Coast and Sea) July 1, 2002, 99
15. *Hori H., Hayakawa E., Yamashita N., Taniyasu S., Nakata F., Kobayashi Y.*: High performance liquid chromatography with conductimetric detection of perfluorocarboxylic acids and perfluorosulfonates. *Chemosphere* 2004, 57, 273-282.
16. Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych, sporządzona w Sztokholmie dnia 22 maja 2001 r., *Dz. U.* z 2009 r., nr 14, poz. 76.
17. *Kudo N., Katakura M., Sato Y., Kawashima Y.*: Sex hormone-regulated renal transport of perfluorooctanoic acid. *Chem. Biol. Interact.* 2002, 139, 301-316.
18. *Kudo N., Kawashima Y.*: Effect of perfluorooctanoic acid on the synthesis of phospholipids in the liver of mice fed a dietary soybean oil, perilla oil or fish oil. *J. Health Sci.* 2001, 47, 168-174.
19. *Kudo N., Kawashima Y.*: Fish oil – feeding prevents perfluorooctanoic acid – induced fatty liver in mice. *Toxicol. Appl. Pharm.* 1997, 145, 285-293.
20. *Kudo N., Mizuguchi H., Yamamoto A., Kawashima Y.*: Alterations by perfluorooctanoic acid of glycerolipid metabolism in rat liver. *Chem. Biol. Interact.* 1999, 118, 69-83.
21. *Kudo N., Suzuki E., Katakura M., Ohmori K., Noshiro R., Kawashima Y.*: Comparison of the elimination between perfluorinated fatty acids with different carbon chain length in rats. *Chem. Biol. Interact.* 2002, 139, 301-316.
22. *Longley A.*: Effect of perfluoro-n-decanoic acid on the respiratory activity of isolated rat liver mitochondria. *J. Toxicol. Environ. Health*, 1990, 29, 329-336.
23. 3M (2001). Analysis of PFOS, FOSA and PFOA from various food matrices using HPLC Electrospray Mass Spectrometry. Centre Study Number 023-057, [www.ewg.org/reports/pfcworld/pdf/food\\_full.pdf](http://www.ewg.org/reports/pfcworld/pdf/food_full.pdf)
24. *Martin J.W., Muir D.C.G., Kwan W.C., Moody C.A., Solomon K.R. and Mabury S.A.*: Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography-chemical ionisation-mass spectrometry. *Anal. Chem.* 2002, 74, 584-590.

25. Miyake Y., Yamashita N., So M.K., Rostkowski P., Taniyasu S., Lam P.K.S., Kannan K.: Trace analysis of total fluorine in human blood using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach for the determination of known and unknown organofluorine compounds. *J. Chromatogr. A* 2007, 1154, 214-221.
26. Moody C.A., Field A.: Perfluorinated surfactants and environmental implications of their use in fire fighting foams. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 3864-3870.
27. Moody C.A., Kwan W.C., Martin J.W., Muir D.C.G., Mabury S.A.: Determination of perfluorinated surfactants in surface water samples by two independent analytical techniques B liquid chromatography/tandem mass spectrometry and <sup>19</sup>F NMR. *Anal. Chem.* 73 2001, 2200.
28. News, LC/MS tool help military characterize fluorinated surfactants. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 372 A.
29. 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.
30. Oguro T., Hayashi M., Nakajo S., Numazawa S., Yoshida T.: The expression of heme oxygenase-1 gene responded to oxidative stress produced by phorone, a glutathione depletor, in the rat liver; the relevance to activation of c-jun N-terminal kinase. *J. Pharm. Exp. Ther.* 1998, 287, 773-778.
31. Ohmori K., Kudo N., Katayama Y., Kawashima Y.: Comparison of the toxicokinetics between perfluorocarboxylic acids with different carbon chain length. *Toxicology* 2003, 184, 135-140.
32. Ohya T., Kudo N., Suzuki E. and Kawashima Y.: Determination of perfluorinated carboxylic acids in biological samples by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.* 1998, 710, 1-7.
33. Ohya T., Kudo N., Suzuki E., Kawashima Y.: Determination of perfluorinated carboxylic acids in biological samples by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. B* 1998, 720 1-7.
34. Okochi E., Nishimaki-Mogami T., Suzuki K., Takahashi A.: Perfluorooctanoic acid, a peroxisome – proliferating hypolipidemic agent, dissociates apolipoprotein B48 from lipoprotein particles and decreases secretion of very low density lipoproteins by cultured rat hepatocytes. *Biochim. Biophys. Acta* 1999, 1437, 393-401.
35. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on Perfluorooctane sulfonate (PFOS), Perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. *The EFSA Journal* 2008, 653, 1-131.
36. Perfluorinated Compounds – Pollution in people: <http://www.pollutioninpeople.org/toxics/pfes>.
37. Pilarek M., Szewczyk K.W.: Zastosowanie perfluorozwiązków jako ciekłych nośników gazów oddechowych w medycynie i biotechnologii. *Biotechnologia* 2005, 69 (2), 125-150.
38. Riess J.G., Krafft M.P.: Fluorinated materials for in vivo oxygen transport (blood substitutes), diagnosis and drug delivery. *Biomaterials* 1998, 19, 1529-1539.
39. Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 552/2009 z dnia 22 czerwca 2009 r., zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) w odniesieniu do załącznika XVII., Dz. Urz. UE z 26.06.2009 r., L 164/7.
40. Shabalina I.G., Panaretakis T., Bergstrand A., DePierre J.W.: Effect of the rodent peroxisome proliferators and hepatocarcinogen, perfluorooctanoic acid, on apoptosis in human hepatoma HepG2 cells. *Carcinogenesis* 1999, 20, 2237-2246.
41. So M. K.: Monitoring of perfluorinated compounds in human breast milk from Zhoushan, China. *International Symposium on Fluorinated Alkyl Organics in the Environment*, Toronto, Canada, August 19-20, 2005.
42. Struciński P., Góralczyk K., Ludwicki J.K., Czaja K., Hernik A., Korcz W.: Poziomy wybranych bifenyli, ftalanów i perfluorowanych związków alifatycznych we krwi – Badanie WWF Polska, Roczn. PZH 2006, 57, 99-112.
43. Szonyi S., Watzke H.J., Cambon A.: Highly fluorinated surfactants in liposome technology. *Thin Solid Films* 1996, 284, 769-771.
44. Tittlemier S. A. i wsp.: Dietary exposure of Canadians to perfluorinated carboxylates and perfluorooctane sulfonate via consumption of meat, fish, fast foods and food items prepared in their packaging. *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 3203-3210.
45. Tommy G., Budakowski W.R., Halldorson T., Tittlemier S.A., Stern G.A., Helm P.: Fluorinated organic compounds in an eastern Arctic marine food web. *Organohalogen Compd.* 2003, 62, 323-326.
46. Ueda M.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho: patent JP 54131094 1979.
47. Umwelt Bundes Amt for Humanity and Environment–Perfluorinated Compounds: False alarm or justified concern?, 02, 2007.
48. Vejrup K.V., Lindblom B.: Analysis of perfluorooctane-sulfonate compounds in impregnating agents, wax and floor polish products. *National Environmental Research Institute, Denmark Department of Environmental Chemistry, Survey no. 17, 2002.*
49. Wang Y. i wsp.: Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related fluorochemicals in chicken egg in China. *Chin. Sci. Bull.* 2008, 53, 501-507.
50. Wójcik L.M.: Zastosowanie HPLC i elektroforezy kapilarnej do rozdzielania i oznaczania fluorowanych detergentów. Praca doktorska, Warszawa 2006.
51. [www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfas.html](http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfas.html)

Otrzymano: 17.08.2010

Zaakceptowano do druku: 17.02.2011