

Bromované difenylethery

další názvy	Bromkal 70, Bromkal 70 DE, Great Lakes DE71, Pentabromprop, Saytex 115, Tardex 50, PBDE
číslo CAS*	32534-81-9 (pentabromdifenylether) 32536-52-0 (oktabromdifenylether) 1163-19-5 (dekabromdifenylether)
chemický vzorec*	$C_{12}H_5Br_5O$ (pentabromdifenylether) $C_{12}H_2Br_8O$ (oktabromdifenylether) $C_{12}Br_{10}O$ (dekabromdifenylether)
ohlašovací práh pro emise a přenosy	
do ovzduší (kg/rok)	-
do vody (kg/rok)	1
do půdy (kg/rok)	1
ohlašovací práh mimo provozovnu (kg/rok)	5
rizikové složky životního prostředí	půda, voda
věty R*	
R48/21/22 (pentabromdifenylether)	Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici stykem s kůží a požíváním
R40 (dekabromdifenylether)	Možné nebezpečí nevratných účinků
R41 (dekabromdifenylether)	Nebezpečí vážného poškození očí
R53 (dekabromdifenylether)	Může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí
R50/53 (pentabromdifenylether)	Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.
R61 (oktabromdifenylether)	Může poškodit plod v těle matky.
R62 (oktabromdifenylether)	Možné nebezpečí poškození reprodukční schopnosti.
R64 (pentabromdifenylether)	Může poškodit kojené dítě.
věty S*	
S1/2 (pentabromdifenylether)	Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.
S26 (dekabromdifenylether)	Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

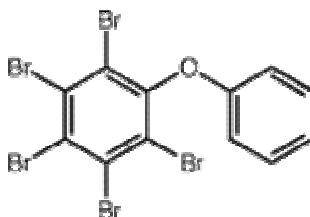
S36/37 (pentabromdifenylether; dekabromdifenylether)	Používejte vhodný ochranný oděv a ochranné rukavice.
S45 (pentabromdifenylether)	V případě nehody, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).
S60 (pentabromdifenylether)	Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny jako nebezpečný odpad.
S61 (dekabromdifenylether)	Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy.

* - Jedná se o širokou skupinu látek. Pro uvedení konkrétních informací byli zvoleni tři nejvýznamnější typičtí zástupci.

Základní charakteristika

Bromované difenylethery označujeme zkratkou PBDE. Jedná se teoreticky o celkem 209 chemických látek příbuzných strukturou a vlastnostmi. Obecně rozlišujeme tři základní typy BDE v závislosti na počtu atomů bromu v každé molekule. Penta-BDE obsahuje 5 atomů bromu (struktura molekuly této látky je zobrazena na Obr. 1). Jeho teplota tání je -3°C až -1°C , rozpustnost ve vodě od $2\ \mu\text{g/l}$ do $15\ \mu\text{g/l}$ (20°C). Okta-BDE obsahuje 8 atomů bromu a deka-BDE obsahuje 10 atomů bromu. Teplota tání je $294 - 296^{\circ}\text{C}$, varu 572°C a hustota $3364\ \text{kg.m}^{-3}$. Je v podstatě nerozpustný ve vodě, ale dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech.. Uvedené tři typy jsou jedinými komerčně dostupnými PBDE. Nejvýznačnější z této skupiny jsou látky s pěti atomy bromu v molekule - pentabromdifenylethery.

Komerčně dostupná směs „pentabromdifenylether“ (penta-BDE) je směsí příbuzných látek s vysokým obsahem molekul se čtyřmi až šesti atomy bromu. Komerční produkt je hustá olejovitá až polotuhá látka vyznačující se tmavě žlutou barvou. Rozkládá se při teplotě nad 200°C . Je zcela nehořlavá, prakticky není rozpustná ve vodě, ale směšuje se s parafinovým olejem a jinými organickými rozpouštědly.



Obr. 1. Struktura molekuly pentabromdifenyletheru

Použití

Použití PBDE zcela určují jejich vlastnosti. Mezi nejvýznamnější vlastnost těchto látek patří jejich **nehořlavost a samozhášecí schopnost**. Proto se **penta-BDE** používá hlavně jako **samozhášecí prostředek v pružné polyuretanové pěně pro výrobu nábytku a čalounění** a dále je užíván v menším rozsahu v **pevných umělých hmotách a lepidlech**. Tato látka **může tvořit až 10 % hmotn. konečných výrobků**. Výroba penta-BDE byla v zemích EU zastavena v roce 1997 a jeho využívání se v posledních letech trvale snižuje. V roce 1999 se v zemích EU prodalo již pouze 210 tun. **Okta-BDE a deka-BDE se používaly ve spojení s oxidem antimonitým jako samozhášecí přípravek v pevných**

umělých hmotách při výrobě automobilů a elektrických spotřebičů. V Evropské unii platí zákaz prodeje a používání penta-BDE a okta-BDE ve všech oborech od srpna 2004.

Zdroje emisí

PBDE se mohou do životního prostředí uvolňovat při jejich výrobě, aplikaci, při užívání výrobků, ve kterých jsou obsaženy, a v neposlední řadě při jejich likvidaci. Je ale nutné zdůraznit, že **PBDE jsou látky málo těkavé a málo rozpustné, proto hlavním zdrojem jejich úniků je prach či částice vznikající z výrobků, kde jsou tyto látky obsaženy.**

Zdroje emisí PBDE do životního prostředí:

- úniky při výrobě PBDE a dalším zpracování (výroba polyuretanových pěn a plastů);
- úniky při zpracování produktů obsahujících PBDE na konečné výrobky (nábytek);
- uvolňování PBDE do životního prostředí z výrobků, kde jsou obsaženy (nábytek, čalounění), během jejich užívání;
- uvolňování PBDE do životního prostředí z výrobků, kde jsou obsaženy, poté, co se výrobek stane odpadem a je skládkován, spalován či jinak zneškodňován.

Dopady na životní prostředí

Mnohými studiemi **lokálních** vlivů bylo prokázáno, že PBDE mohou zásadním způsobem ohrožovat zdravý život mnohých, především vodních, organismů, a tak narušovat citlivé rovnováhy ekosystémů. PBDE způsobují **poškození reprodukčních funkcí a růstu u vodních organismů.** Jedná se o látky perzistentní, tzn. odolávající přirozenému rozkladu. Bylo prokázáno, že PBDE **mají významnou schopnost bioakumulace v živých organismech a v sedimentech.**

Globálně lze tedy PBDE považovat za **velmi významné polutanty**, neboť díky jejich stabilitě a schopnosti transportu na velké vzdálenosti byly stopy těchto látek zjištěny i v místech velmi vzdálených od jejich zdrojů. Globální koncentrace se v minulých letech významně zvýšily a dnes v některých částech světa dosahují koncentrací uváděných pro další nebezpečné polutanty (PCB).

Dopady na zdraví člověka, rizika

PBDE jsou látky nebezpečné pro zdraví člověka. Mezi bezprostřední projevy expozice PBDE patří dráždění pokožky a očí. Díky své povaze se **ukládají v těle, zejména ve tkáních a orgánech s vysokým obsahem tuků.** Mohou způsobit poškození jater. Mezi další možné projevy patří **zbytnění štítné žlázy.**

Údaje o možné karcinogenitě nejsou zcela jednoznačné, avšak bylo prokázáno, že **zvýšují pravděpodobnost vzniku rakoviny jater u zvířat.** Některé látky z této skupiny **mohu navíc ohrožovat zdravý vývoj plodu.**

Celkové zhodnocení nebezpečnosti z hlediska životního prostředí

Nebezpečnost látek skupiny PBDE je dána především jejich stabilitou a schopností bioakumulace. Mohou se šířit potravními řetězci směrem k velkým predátorům. Závažná je jejich prokázaná karcinogenita u zvířat a ohrožování zdravého vývoje plodu.

Důvody zařazení do registru

- nařízení o E-PRTR
- rozhodnutí o EPER
- Stockholmská úmluva
- vyhláška č. 221/2004 Sb. (příloha č. 2)
- vyhláška č. 232/2004 Sb. (příloha č. 1)

Způsoby zjišťování a měření

Hrubou představu o únicích PBDE, například v průmyslových procesech, je možné učinit ze spotřeby látky či bilance procesu (vstup x výstup).

K detailnějším analýzám je možné použít laboratorní stanovení. Předběžná stanovení lze provádět pomocí rentgenové fluorescence (EDX). Pro vyšší koncentrace je obvykle stanovení prováděno infračervenou spektroskopií a pro množství blízká se detekčnímu limitu této metody je nutné využít plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem.

Odtékala-li by z výrobního procesu voda kontaminovaná 10 µg/l PBDE, bude ohlašovací práh představovat 100 000 m³ takto kontaminované vody. Vezměme v úvahu že se do životního prostředí (půdy) dostávají pěnové náplně sedacích souprav, které obsahují 1% PBDE. Ohlašovací práh do půdy potom představuje 100 kg takovýchto pěnových výrobků.

Další informace, zajímavosti

Ve výše uvedeném textu již bylo zmíněno, že látky skupiny PBDE jsou nehořlavé a mají výborné samozhášecí vlastnosti. Tyto výhodné vlastnosti předurčily oblast jejich použití. Časem byly ovšem prokázány jejich negativní dopady na životní prostředí, což vedlo ke hledání méně nebezpečných náhrad za látky skupiny PBDE. Možnosti využití a nebezpečnost látek PBDE a jejich možných náhrad shrnuje Tab.

Porovnání látek PBDE a jejich možných náhrad

látka	penta-BDE pentabromdifenylether	TCCP trichloroisopropylfosfát	TBBE tetrabrombenzoát
možná technická použitelnost			
automobilový průmysl	použitelný	použitelný pro většinu aplikací	použitelný
polstrovaný nábytek		použitelný, není-li třeba nepřítomnost fosforu	
nepěnivý polyuretan		Není známo.	
látka	penta-BDE pentabromdifenylether	TCCP trichloroisopropylfosfát	TBBE tetrabrombenzoát
rizika pro životní prostředí			
distribuce v životním	málo těkavý, málo rozpustný, silně se váže na organický uhlík	Váže se na organický uhlík v půdách, sedimentech a živých	Pravděpodobně se částečně váže na organický uhlík

prostředí	v půdách, sedimentech, a živých organismech	organismech, ale podstatně méně než PBDE.	v půdách, sedimentech a živých organismech, ale méně než PBDE.
akutní toxicita	velmi toxický pro vodní organismy	buď toxický, nebo škodlivý pro vodní organismy	velmi toxický pro vodní organismy, ale méně než PBDE
reprodukční toxicita	velmi toxický	škodlivý	Není známo.
biodegradace	v podstatě nebiodegradovatelný	v podstatě nebiodegradovatelný	v podstatě nebiodegradovatelný
bioakumulace	vysoká	žádná až nízká	Není známo.

Informační zdroje

- EPA: Pollutants and Toxics, <http://www.epa.gov/IRIS/subst/0184.htm>
- Chemie.DE, <http://www.chemie.de/articles/e/48467/>
- Environmental Agency, <http://www.environment-agency.gov.uk/>
- Hazardous Substance Fact Sheet, New Jersey Department of Health and Senior Services, <http://www.state.nj.us/health/eoh/rtkweb/rtkhsfs.htm>
- Scorecard, The Pollution Information Site, <http://www.scorecard.org/chemical-profiles/index.tcl>
- Ekotoxikologická databáze, <http://www.piskac.cz/ETD/>
- The Chemical Database, University of Akron, <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/chemicals/10/9159.html>
- Databáze Eurochem, <http://www.eurochem.cz>

