

Oktylfenoly a oktylfenol ethoxyláty

další názvy	p-oktylfenol; 4-oktylfenol; o-oktylfenol; 2-oktylfenol, Triton X-100; Octoxynol-10; oktylfenylether; POE (10) oktylfenol; POE(10)oktylfenyl ether; poly(oxyethylene)-p-tert-octylphenyl ether; Koromex II; Antarox A 200; Photo-Flow 200; a mnoho dalších
číslo CAS*	1806-26-4 (4-oktylfenol) 949-13-3 (2-oktylfenol) 27193-28-8 (2-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenol) 140-66-9 ((4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenol) 9002-93-1 (POE (10) oktylfenol, Triton X-100)
chemický vzorec	C ₁₄ H ₂₂ O (4-oktylfenol)
prahová hodnota pro úniky	
do ovzduší (kg/rok)	-
do vody (kg/rok)	1
do půdy (kg/rok)	-
prahová hodnota pro přenosy	
v odpadních vodách (kg/rok)	1
v odpadech (kg/rok)	
rizikové složky životního prostředí	voda
věty R**	
R36 (4-oktylfenol)	Dráždí oči.
R37 (4-oktylfenol)	Dráždí dýchací orgány.
R38 (4-oktylfenol)	Dráždí kůži.
R22 (Triton X-100)	Zdraví škodlivý při požití.
R41 (Triton X-100)	Nebezpečí vážného poškození očí.
věty S**	
S26 (4-oktylfenol, Triton X-100)	Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.
S36 (4-oktylfenol)	Používejte vhodný ochranný oděv.
S24 (Triton X-100)	Zamezte styku s kůží.
S39 (Triton X-100)	Používejte osobní ochranné prostředky pro oči a obličej.

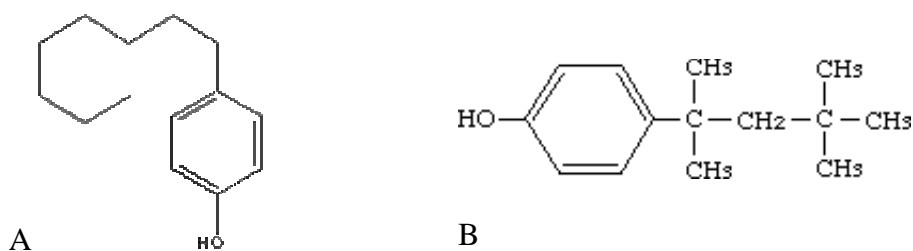
* - Číslo CAS a chemický vzorec jsou uvedeny pro několik zástupců skupiny látek.

** - R a S věty jsou uvedeny pro dvě látky, které jsou typickými zástupci skupiny.

Základní charakteristika

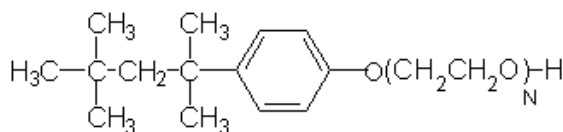
Oktylfenoly zahrnují teoreticky několik izomerů totožného složení vyjádřeného souhrnným vzorcem. Uhlovodíkový řetězec o délce 8 atomů uhlíku (lineární nebo i rozvětvený) může být navázán na fenol v poloze 2, 3 nebo 4. Pokud bychom do skupiny

oktylfenolů zahrnuli i fenoly s dalšími substituenty na aromatickém jádře (což ovšem z názvu skupiny látek neplyne), náležela by do této skupiny i celá řada dalších látek. Největší význam má 4-oktylfenol, jehož číslo CAS je navíc také uvedeno v tabulce v nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 166/2006. Následující text se proto týká především 4-oktylfenolu. Komerčně jsou obvykle dodávány směsi izomerů, kde nejvyšší zastoupení má právě 4-oktylfenol. Tato látka má konzistenci bílého prášku s teplotou tání 38 °C a varu 315 °C. Ve vodě je jen minimálně rozpustný, avšak v silně alkalických roztocích rozpustnost mírně vzrůstá díky disociaci hydroxylové skupiny. Rozpouští se v alkoholech, acetonu, olejích a dalších organických rozpouštědlech. Molekula 4-oktylfenolu je znázorněna na Obr. 1. Mezi oktylfenoly se obvykle řadí i 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenol, který je spolu s dalšími oktylfenoly základem řady neionogenních tenzidů. Jeho struktura je rovněž znázorněna na Obr. 1.



Obr. 1. Struktura A: 4-oktylfenolu; B: 4-terc. oktylfenolu, neboli (4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenolu)

Oktylfenol ethoxyláty jsou látky odvozené od oktylfenolu, proti kterému obsahují v molekule určitý počet ethoxyskupin, které jsou vázány na aromatickém jádře v poloze, kde je u oktylfenolu hydroxylová skupina. Počet ethoxyskupin je různý, obvykle mezi 9 – 15. U přípravku s obchodním názvem Triton X-100 je například počet ethoxyskupin 9 – 10. Ethoxylované oktylfenoly mají krystalickou, pastovitou, nebo kapalnou konzistenci a jsou rozpustné ve vodě, ale i různých organických rozpouštědlech. Například Triton X-100 má teplotu tání - 4 °C a varu 120 °C. Jeho struktura je znázorněna na Obr. 2. Stejným způsobem se odvozují fenol ethoxyláty od jiných oktylfenolů (např. od 4-oktylfenolu).



Obr. 2. Struktura Tritonu X-100; POE(9-10)4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenol; oktylfenol ethoxylát; N=9-10

Použití

Oktylfenol a oktylfenol ethoxyláty jsou v současnosti široce využívanými chemickými látkami. Oktylfenol především slouží jako výchozí látka nebo přísada pro další výroby. Nejvýznamnější je jeho **použití k výrobě oktylfenol ethoxylátů, což je jeden typ neionogenních tenzidů (tzv. povrchově aktivních látek)**. Dále se používá **k výrobě změkčovadel plastů, stabilizátorů topných olejů, antioxidantů, polykarbonátů, vonných přísad, pryže, barviv a fenolových pryskyřic**. Komerčně je obvykle dostupný jako kapalná směs izomerů.

Neionogenní tenzidy alkylfenol ethoxylátového typu jsou účinnou látkou v nejrůznějších mycích, odmašťovacích, čisticích a desinfekčních prostředcích. Jsou obsaženy i v některých fungicidech, herbicidech a baktericidních přípravcích, kde zlepšují účinnost hlavních složek. Z důvodu prokázaných estrogenních vlivů je jejich používání v řadě zemí zakázáno nebo omezeno.

Zdroje úniků

Zdrojem úniků oktylfenolu mohou být **veškeré procesy, kde je používán, a také jeho výroba**, která však podle dostupných údajů není v České republice realizována. Riziko úniků může existovat **ve výrobcích neionogenních tenzidů** na bázi ethoxylovaných alkylfenolů, **plastů, antioxidantů a pryskyřic**. Je obsažen jako **složka v některých herbicidních, baktericidních nebo fungicidních přípravcích, barvivech, vonných přísadách i fotografických materiálech**, jejichž používání vede rovněž k únikům. V ethoxylované formě (neionogenní tenzidy) je obsažen **v průmyslových (i některých domácích) mycích, desinfekčních a odmašťovacích prostředcích**. Tyto prostředky mají velmi širokou oblast použití.

Zdroje úniků můžeme **shrnout následovně**:

- výroba oktylfenolu;
- navazující chemický průmysl (výroba neionogenních tenzidů, plastů, antioxidantů, pryskyřic a barviv);
- používání mycích, odmašťovacích a čisticích prostředků s obsahem neionogenních tenzidů (zejména průmyslové přípravky);
- používání biocidních přípravků obsahujících neionogenní tenzidy a dalších produktů, které mohou oktylfenol a oktylfenol ethoxyláty obsahovat (pryskyřice, barviva).

Dopady na životní prostředí

Oktylfenol je látka s jen **minimální rozpustností ve vodě**, z čehož plynou jeho základní vlastnosti. V zeminách se **silně adsorbuje a do vod je uvolňován velmi pomalu**. **Ve vodním prostředí je obsažen hlavně ve formě adsorbované na nerozpuštěných látkách, sedimentech a na organické hmotě**. Vykazuje rovněž **tendence k bioakumulaci** ve vodních organismech. Za aerobních podmínek dochází k biodegradaci na neškodné produkty během desítek dní (v závislosti na teplotě). **V podmínkách anaerobních a zejména v sedimentech je biodegradace podstatně pomalejší**, a proto můžeme sedimenty považovat za určité rezervoáry představující riziko pro životní prostředí do budoucna (například při změně podmínek). Uvádí se, že oktylfenol je schopen velmi pomalého uvolňování do ovzduší, avšak i v průmyslových oblastech byly jeho koncentrace v ovzduší zjištěny jen zcela minimální, v okolí meze stanovitelnosti, která činila přibližně $50 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Pravděpodobnější je případný vstup do ovzduší v adsorbované formě na tuhých částicích.

Řada neionogenních tenzidů je tvořena ethoxylovaným oktylfenolem (či vyšším alkylfenolem), který obsahuje na straně hydroxylové skupiny určitý počet ethoxylových jednotek. **Neionogenní tenzidy tohoto typu poměrně rychle biodegradují** (například v čistírnách odpadních vod), uvádí se **během několika dní**. Tato rychlá degradace se týká ethoxylových skupin, přičemž **výsledkem jsou právě výše popisované oktylfenoly** (či obecně alkylfenoly), které hlavně v anaerobních podmínkách **biodegradují podstatně pomaleji** (viz výše). Alkylfenoly jsou proto **celosvětově zaznamenávány ve zvýšených koncentracích** (z důvodu široce používaných neionogenních tenzidů) zejména ve vodách, sedimentech a vodních organismech.

Oktylfenol **vykazuje akutní i chronickou toxicitu pro ryby a další vodní organismy**. Hodnoty LC_{50} pro ryby se pohybují v hodnotách do 1 mg.l^{-1} . Ethoxylovaná forma vykazuje rovněž toxicitu pro ryby, avšak uváděné hodnoty LC_{50} jsou vyšší, přibližně v řádu do $10 - 20 \text{ mg.l}^{-1}$. Velká pozornost je věnována **schopnosti alkylfenolů vázat se na receptory estrogenu a ovlivňovat tak činnost některých genů (citlivých vůči estrogenu)**. Estrogeny hrají důležitou roli pro normální fyziologickou činnost a vývoj ryb, včetně pohlavní diference a pohlavního dospívání. Na dané téma byla publikována celá řada odborných prací, avšak jednotný názor na možné dopady na ekosystémy dosud vysloven nebyl. Je však zřejmé, že riziko vážných ohrožení hlavně vodních ekosystémů z tohoto důvodu existuje.

Dopady na zdraví člověka, rizika

Hlavní **riziko expozice oktylfenolu představuje požití s potravinami**, přičemž **vstřebávání trávicím traktem je rychlé**. Po expozici se distribuuje do všech částí těla a nejvyšší koncentrace jsou **přítomny v tukách**. Oktylfenol je postupně metabolizován a degradační produkty vylučovány. Na bioakumulaci v lidském těle neexistuje jednotný názor. Další možností je vstup do organismu inhalací, což je však uváděno jen na základě obecných vlastností oktylfenolu. Naproti tomu **méně významné** (avšak ne nulové) **vstřebávání kůží** bylo prokázáno. Požití může bezprostředně způsobit **podráždění trávicího traktu s nevolností, zvracením a průjemem**. Dráždivé působí rovněž při nadýchání v podobě prachu či při potřísnění pokožky. Oktylfenol ethoxyláty jsou látky se silným odmašťovacím a dehydratačním účinkem, proto jsou nebezpečné a dráždivé zejména při potřísnění pokožky nebo vniknutí do oka.

Rovněž u člověka je oktylfenol schopen vázat se na receptory estrogenu a ovlivňovat tak činnost genů citlivých na estrogen. Tento efekt byl však dosavadními studiemi zjištěn jako slabý. Ačkoli je zřejmé, že oktylfenol vykazuje určitý potenciál k ovlivňování funkcí estrogenu v organismu, výzkumné studie spíše naznačují, že **považovat tuto vlastnost za zásadní a kritickou, by bylo nyní poněkud neadekvátní**. Na dané téma probíhají další studie. Ovlivnění funkce estrogenu v organismu může obecně působit na fyziologickou činnost, například pohlavní diferenciaci a dospívání.

Celkové zhodnocení nebezpečnosti z hlediska životního prostředí

Oktylfenol a oktylfenol ethoxyláty jsou **látky toxické pro vodní organismy**. Vykazují navíc schopnost ovlivňovat funkci estrogenu, což **může mít vážné dopady na zdraví člověka i živočichů** i na rovnováhu ekosystémů. Riziko spočívá v ovlivnění pohlavního dospívání a diference. Takové projevy nebyly dosud jednoznačně a přesně kvantifikovány, avšak potenciální riziko s nimi spojené, je vážné.

Důvody zařazení do registru

- Nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 166/2006 ze dne 18. ledna 2006, kterým se zřizuje evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek a kterým se mění směrnice Rady 91/689/EHS a 96/61/ES, příloha II

Způsoby zjišťování a měření

V případě chemické výroby lze odhad úniků oktylfenolu učinit z bilance daného procesu. Kvalitativně lze přítomnost oktylfenolu v používaných surovinách či přípravcích zjistit z deklarovaného složení, případně bezpečnostních listů přípravků. Pokud jsou oktylfenol ethoxyláty obsaženy například v čistících prostředcích, lze údaje o složení zjistit

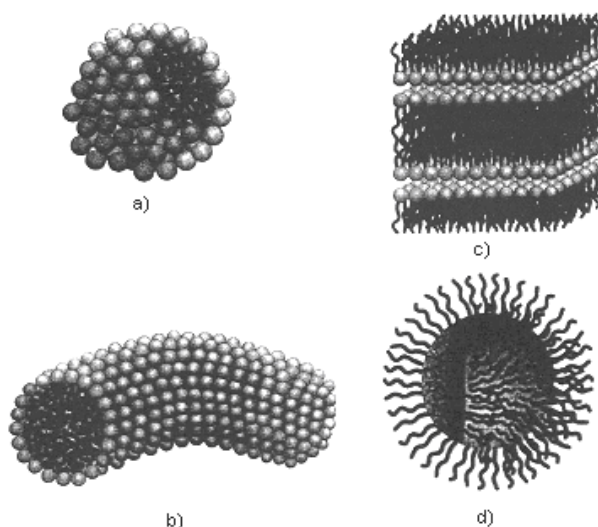
z bezpečnostního listu, či dalších údajů od výrobce nebo prodejce. Odhad úniků lze poté učinit ze spotřeby konkrétního přípravku.

Analyticky je možné stanovit oktylfenol ve vodách například metodami plynové nebo kapalinové chromatografie po extrakci vzorku vhodným rozpouštědlem. Alkylfenol ethoxyláty se ve vodách stanovují nejčastěji spektrofotometricky s tetrajodobismutitanem draselným, nebo dalšími vybarvovacími činidly. Nevýhodou je, že pozitivně mohou reagovat i jiné látky ve vodách přítomné. Stanovení je tudíž pouze orientační. Pozornost je nutné věnovat použitému standardu, protože odezva metody závisí na počtu ethoxylových jednotek v molekule tenzidu. Výsledky se proto uvádějí v mg.l^{-1} při standardu obsahujícím 10 ethoxylových jednotek jako tzv. BiAS (bismuth active substance).

Ohlašovací práh 1 kg si lze představit například jako vypouštěnou odpadní vodu z provozu, ve které je koncentrace oktylfenolu $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Ohlašovací práh je překročen při vypuštění $10\,000 \text{ m}^3$ takové vody. Dalším příkladem může být čistící přípravek. Obsahuje-li používaný přípravek například 5 % hmotn. neionogenních tenzidů oktylfenol ethoxylátového typu, je ohlašovací práh dosažen při spotřebě 20 kg přípravku ročně.

Další informace, zajímavosti

V této kapitole je často řeč o tzv. tenzidech, které jsou složkou mnoha čistících, odmašťovacích a mycích prostředků. Tenzidy nejsou jen zmíněného neionogenního typu, ale i typů dalších, například anionaktivní, kationaktivní, amfoterní a další. Vyznačují se tím, že jejich molekula je dlouhá a jeden její konec je polární a druhý nepolární. Například u oktylfenolu je část s ethoxylovými skupinami polární a oktylová skupiny nepolární. Takové struktury propůjčují tenzidům některé unikátní a velmi zajímavé vlastnosti. Kromě rozpustnosti v organických rozpouštědlech i vodě (což není vlastnost jen jejich) je nejzajímavější chování tenzidů v roztocích. Po překročení určité koncentrace se začínají samovolně shlukovat a tvořit útvary zvané micely, jejichž jádro má opačný charakter, než použité rozpouštědlo. Uvnitř micely tenzidu ve vodném prostředí je tudíž nepolární prostředí. Tímto způsobem mohou tenzidy ve vodném prostředí udržet jinak nerozpustné látky, například nečistoty. To je také podstatou mycích a odmašťovacích účinků tenzidů. Struktury některých typů micel, které samovolně vznikají v roztocích tenzidů, znázorňuje Obr. 3.



Obr. 3. Tvary micel: a-sférická micela; b-válcovitá micela; c-laminární micela; d-reverzní micela

Informační zdroje

- ChemFinder, <http://chemfinder.cambridgesoft.com>
- 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/2000/1722.html>
- TOXNET, Toxicology Data Network, <http://toxnet.nlm.nih.gov/>
- Ministerstvo životního prostředí ČR, Program na snížení znečištění vod nebezpečnými látkami, [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPJRF4FYASL](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPJRF4FYASL)
- Světová zdravotnická organizace, <http://www.who.int>
- Pitter P.: Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT, 1999
- Servos M.R.: Review of the Aquatic Toxicity, Estrogenic Responses and bioaccumulation of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates, Water Quality Research Canada, 34 (1999), 123-177
- Ying G., Williams B., Kookana R.: Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review, Environment International, 28 (2002), 215– 226