

## Polychlorované bifenyly

### Stanovení polychlorovaných bifenyly (PCB)

Polychlorované bifenyly (PCB), objevené v polovině šedesátých let a v krátké době prokázané jako globální kontaminanty ekosystému, jsou tvořeny širokým spektrem kongenerů (teoreticky jich existuje 209) - chemických individuí, lišících se počtem a polohou atomů chloru na společném skeletu - bifenyly. PCB jsou vysoce stabilní sloučeniny, nehořlavé, prakticky nerozpustné ve vodě a dobře rozpustné v organických rozpouštědlech a tucích; s těmito skutečnostmi souvisí i schopnost bioakumulace v lipidické složce živých organismů. Je nutné zdůraznit, že jednotlivé kongenery se liší nejen svými fyzikálně chemickými vlastnostmi, ale i vlastními toxickými účinky. Z tohoto pohledu nejrizikovější jsou planární kongenery (zvláště *non-ortho* PCB č. 77, 126 a 169), které jsou stejně jako polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF) považovány za karcinogeny.

Přestože v roce 1983 došlo v tehdejším Československu k oficiálnímu ukončení výroby technických směsí na bázi PCB (tzv. Delory), byly i v následujících letech objevovány nové bodové zdroje kontaminace. Otevřenou otázkou nadále zůstává likvidace odpadů s PCB. Z těchto důvodů je jejich výskyt v odpadních plynech nepravděpodobný s výjimkou odpadních plynů vznikajících při spalování odpadu. S ohledem na své fyzikální vlastnosti je jejich výskyt spojen především s pevnými aerosolovými částicemi.

Pro souhrnné vyjádření obsahu PCB ve vzorcích byl podobně jako v případě PCDD/PCDF na základě studií *in vivo* a *in vitro* vytvořen tzv. mezinárodní faktor toxického ekvivalentu (I-TEF) pro porovnání předpokládaných toxických účinků jednotlivých kongenerů PCB vztažených k toxicitě 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-*p*-dioxinu (TCDD) (Van den Berg a kol. 1998).

**Tabulka 1 Faktory ekvivalentu toxicity (WHO-TEF) (ČSN EN 1948-4)**

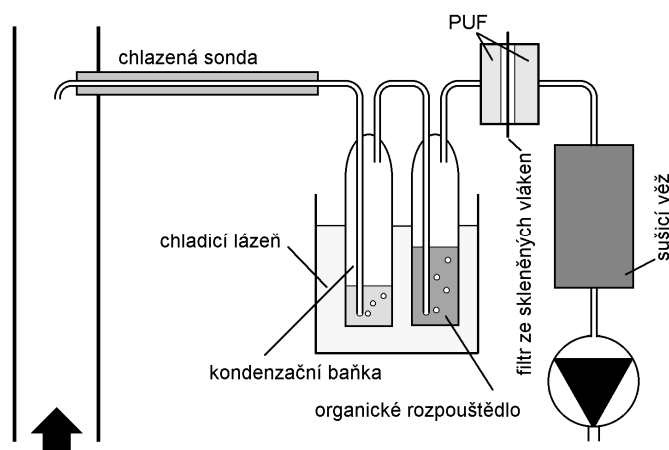
Kongener	WHO-TEF 2006	WHO-TEF 1998	I-TEF 1988
chlorované dibenzo- <i>p</i> -dioxiny			
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
non-ortho substituované PCB			
3,3',4,4'-TCB(77)	0,000 1	0,000 1	-
3,4,4',5-TCB (81)	0,000 3	0,000 1	-
3,3',4,4',5-PeCB (126)	0,1	0,1	-
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0,03	0,01	-
mono-ortho substituované PCB			
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0,000 3	0,000 1	-
2,3,4,4',5-PeCB (114)	0,000 3	0,000 5	-
2,3',4,4',5-PeCB (118)	0,000 3	0,000 1	-
2',3,4,4',5-PeCB (123)	0,000 3	0,000 1	-
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0,000 3	0,000 5	-
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0,000 3	0,000 5	-
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0,000 3	0,000 01	-
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0,000 3	0,000 1	-

### Manuální metody stanovení

Pro stanovení PCB se používá stejné manuální metody jako pro měření hmotnostních koncentrací PCDD/PCDF v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů (ČSN EN 1948). Tato evropská norma stanoví jak metodu validace, tak soubor požadavků řízení jakosti, které musí

být splněny při odběru vzorků těchto látek. Přestože dosud nejsou k dispozici příslušné validované charakteristiky, jsou uvedené měřicí metody vhodné nejen pro stanovení PCDD/PCDF, ale i pro stanovení ostatních netěkavých sloučenin, jako například PCB podobných dioxinům (ČSN EN 1948-4). Postup uvedený ve všech třech částech EN 1948 určuje požadavky, které je nutné splnit i při stanovení PCB.

Metody vzorkování a analýzy polychlorovaných bifenylnů v odpadních plynech jsou do jisté míry charakteristické pro všechny toxické organické sloučeniny vyskytující se v heterogenních formách v aerosolech. Stejně jako PCDD a PCDF jsou i jednotlivé PCB v reálných aerosolech přítomny obvykle ve dvou fázích. Část analytů je podobně jako PAH a PCDD/PCDF sorbována na tuhých částicích aerosolu a část je přítomna v plynné fázi. Distribuce analytů mezi tyto systémy je dána především teplotou a složením matrice. Podobně jako pro stanovení ostatních složek heterogenních systémů sestává analýza z tří základních kroků - vzorkování, úpravy vzorku (tj. izolace analytů a jejich zakoncetování) a vlastní analýzy. Pro vzorkování lze použít některou ze tří základních typů metod (ČSN EN 1948-1). Příkladem těchto metod je jedna z variant metody s chlazenou sondou uvedená na následujícím obrázku.



**Obrázek 1** Vzorkovací trať pro stanovení PCB - metoda s chlazenou sondou (varianta) (ČSN EN 1948-1)

Při vzorkování analytů touto metodou lze použít několika modifikací této metody. Kondenzace vodní páry spolu s částí plynné fáze analytů se provádí v trubkovém kondenzátoru. Pro záchyt zbylé části analytů se využívá jednak 4 vrstev polyuretanové pěny s hustotou okolo  $33 \text{ g/dm}^3$  a dále série kapalinových absorbérů naplněných ethoxyethanolem. Pěnové filtry jsou doplněny plochým filtrem ze skelných nebo křemenných vláken.

Při použití všech metod je vzorek aerosolu odebírán izokineticky odběrovou vyhřívanou sondou. Vzorkovací trať všech uvedených typů musí být před použitím velmi pečlivě extrahovány acetonem tak, aby neobsahovaly stopu analytů. Na druhé straně po ukončení vzorkování musí být celý postup extrakce zopakován, tentokrát za účelem kvantitativního vyjmutí analytů. Získaný extrakt se dále zpracovává, zpravidla pomocí chromatografických separačních metod. Cílem tohoto postupu je maximální zjednodušení matrice, která je použita k vlastní analýze.

Úprava vzorku spočívá především v izolaci analytů a odstranění rušivých látek, které obvykle doprovázejí v matrici vzorku sledovanou skupinu analytů. Separace se provádí využitím plynové chromatografie na vhodných kolonách. (ČSN EN 1948-2).

Stanovení PCB podobných dioxinům se provádí především plynovou chromatografií ve spojení s hmotnostním detektorem. Minimálním požadavkem na použité zařízení je vysoké

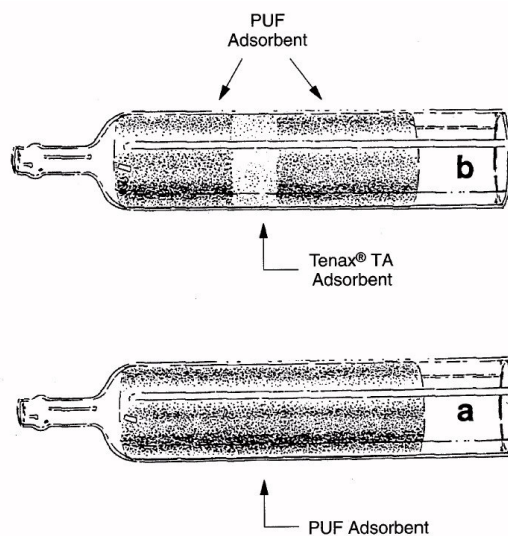
rozlišení (více než 10 000), které umožňuje použití všech značených standardů. V současné době neexistuje chromatografická kolona, která by umožnila separaci všech kongenerů, úplné separace může být dosaženo vícenásobnou analýzou vzorku na odlišných kolonách s různou polaritou (ČSN EN 1948-3).

Pro ověření účinnosti odběru vzorku se do vzorkovací tratě před odběrem vzorku přidávají  $^{13}\text{C}$ -značené standardy PCB 60, 127 a 59. Pro ověření účinnosti extrakce se k exponovaným vzorkům přidávají  $^{13}\text{C}$ -značené standardy PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 a 189. Jako interních standardů při GC-MS analýze se používá PCB 70, 111 a 170.

Uvedené evropské normě odpovídá metoda zavedená US EPA *Method 23 Dioxin and furan* (Code of Federal Regulations US EPA 1999).

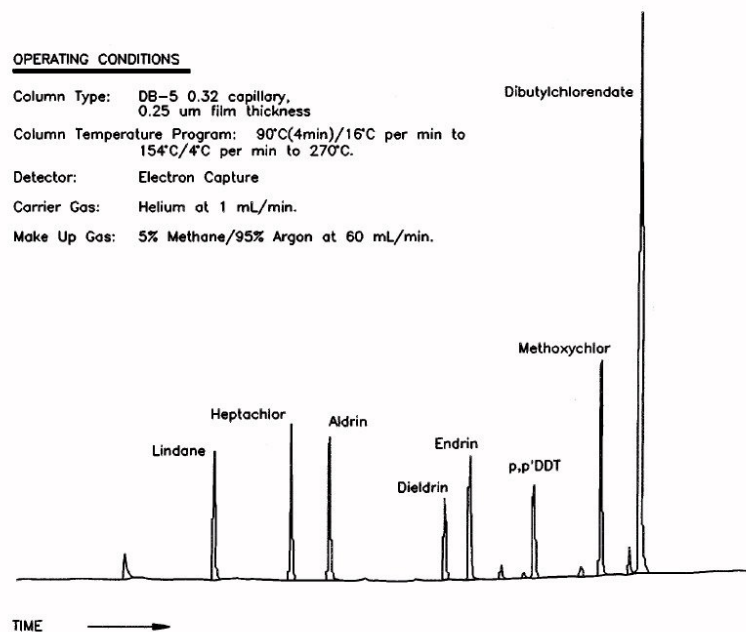
Pro stanovení PCB v pracovním ovzduší se používá postupu využívajícího odběru vzorku kombinovaným systémem tvořeným plochým filtrem ze skleněných vláken a dvojice sorpčních trubic naplněných deaktivovaným Florisilem. Po extrakci hexanem se analýza provádí plynovou chromatografií na stacionární fázi Chromosorb WHP pomocí detektoru elektronového záchytu (ECD) v rozmezí od 0,4  $\mu\text{g}$  do 4  $\mu\text{g}$  analytu na vzorek (NIOSH method 5503 1994).

Pro manuální stanovení PCB ve venkovním ovzduší se používá postupu využívajícího odběru vzorku (1 až 5 l/min) kombinovaným filtrem sestaveným z polyurethanové pěny (PUF) a vhodného pevného sorbentu (např. sorbentu Tenax) – viz následující obrázek.



**Obrázek 2** Příklad kombinovaného vzorkovacího systému (PUF – Tenax TA)

PCB jsou z exponovaných sorbentů extrahovány 5 % diethyletherem v hexanu, v případě potřeby jsou zakoncentrovány na objem 5 ml za použití Kuderna-Danishova aparátu, a stanoveny plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu (GC-ECD) (*Method TO-10A Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls in ambient air using low volume polyurethane foam (PUF) sampling followed by gas chromatographic/multi-detector detection (GC/MD)*) (Compendium of methods for Organic Compounds US EPA 1999).



**Obrázek 3** GC-ECD chromatogram extraktu exponovaného kombinovaného vzorkovacího systému (PUF – Tenax TA)

### Instrumentální *on-line* metody stanovení

Instrumentální metody stanovení PCB dosud nebyly vyvinuty.

---

### Literatura

Code of Federal Regulations, Title 40, 40CFR60 *Standard of Performance for new stationary sources*, 1999.

Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air – second edition, US EPA 1999.

ČSN EN 1948-1 *Stacionární zdroje emisí – Stanovení hmotnostní koncentrace PCDD/PCDF a dioxinům podobných PCB – Část 1: Vzorkování PCDD/PCDF*, ČNI Praha 2006.

ČSN EN 1948-2 *Stacionární zdroje emisí – Stanovení hmotnostní koncentrace PCDD/PCDF a dioxinům podobných PCB – Část 2: Extrakce a čištění PCDD/PCDF*, ČNI Praha 2006.

ČSN EN 1948-3 *Stacionární zdroje emisí – Stanovení hmotnostní koncentrace PCDD/PCDF a dioxinům podobných PCB – Část 3: Identifikace a stanovení PCDD/PCDF*, ČNI Praha 2006.

ČSN EN 1948-4 *Stacionární zdroje emisí – Stanovení hmotnostní koncentrace PCDD/PCDF a dioxinům podobných PCB – Část 4: Vzorkování a analýza PCB podobných dioxinům*, ČNI Praha 2008.

NIOSH method 5503, issue 2 *Polychlorobiphenyls*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

Van den Berg, M. et al. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ Health Perspect*, 106, 1998.