

Polychlorované *p*-dibenzodioxiny a dibenzofurany

Stanovení polychlorovaných *p*-dibenzodioxinů a dibenzofuranů (PCDD/PCDF)

Polychlorované *p*-dibenzodioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) jsou dvě skupiny příbuzných chlorovaných aromatických etherů. Skládají se z 210 individuálních sloučenin (kongenerů). Mohou vznikat při spalování organických materiálů obsahujících chlor (a to i přírodními procesy). Jejich stanovení se však provádí výhradně v odpadních plynech stacionárních zdrojů emisí znečišťujících látek.

Přestože tvoří jen malou skupinu organických polutantů ovzduší, věnuje se jejich detekci a analýze mimořádná pozornost. Nejvýznamnější jsou 2,3,7,8-chlorované substituované kongenery PCDD a PCDF, přičemž rostoucí počet atomů chloru od 4 do 8 obecně vede k poklesu toxicity. Na základě krátkodobých studií *in vivo* a *in vitro* byl vytvořen tzv. mezinárodní faktor toxického ekvivalentu (I-TEF) pro porovnání předpokládaných toxických účinků jednotlivých kongenerů PCDD a PCDF 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
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,000 3	0,000 1	0,001
chlorované dibenzofurany			
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03	0,05	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,000 3	0,000 1	0,000 1

Manuální metody stanovení

Pro stanovení PCDD/PCDF byla vypracována manuální metoda určená pro měření hmotnostních koncentrací PCDD/PCDF okolo 0,1 ng I-TEQ/m³ v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů. Tato evropská norma stanoví jak metodu validace, tak soubor požadavků řízení jakosti, které musí být splněny při odběru vzorků PCDD/PCDF.

V průběhu srovnávacích měření uvedených tří metod odběru vzorku prováděných ve spalovnách komunálního odpadu při úrovni emisí asi 0,1 ng I-TEQ/m³ se tyto metody jeví jako srovnatelné s očekávanou hodnotou nejistoty. Validační zkoušky byly prováděny s odpadními plyny ze spaloven komunálního odpadu s obsahem asi 0,1 ng I-TEQ/m³ a s obsahem prachových částic od 1 mg/m³ do 15 mg/m³. Přestože tato evropská norma byla

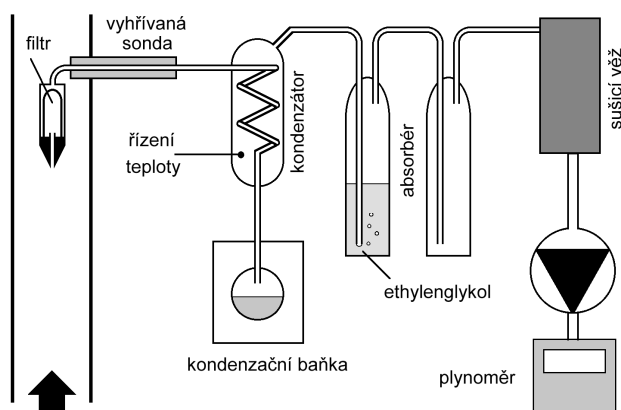
vypracována a validována především pro odpadní plyny produkované spalovnami odpadů, zkušenosti z praxe prokázaly, že ji lze použít v širokém rozsahu koncentrací a pro různé zdroje emisí.

Postup uvedený ve všech třech částech EN 1948 určuje požadavky, které je nutné splnit při stanovení 17 kongenerů nezbytných pro výpočet celkového I-TEQ (viz tabulka 1).

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 (podrobnosti týkající se odběru a analýzy vzorků (viz ČSN EN 1948-4).

Metody vzorkování a analýzy polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů v odpadních plynech jsou do jisté míry charakteristické pro všechny toxické organické sloučeniny vyskytující se v heterogenních formách v aerosolech. PCDD a PCDF jsou v reálných aerosolech přítomny obvykle ve dvou fázích. Část analytů je podobně jako PAH 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, úprava vzorku (tj. izolace analytů a jejich zakoncentrování) a vlastní analýza. Pro vzorkování lze použít některou ze tří základních typů metod (ČSN EN 1948-1).

Příkladem těchto metod je jedna z variant filtračně-kondenzační metody uvedená na následujícím obrázku.



Obrázek 1 Vzorkovací trať pro stanovení PCDD/PCDF - metoda filtračně-kondenzační (varianta) (ČSN EN 1948-1)

Při vzorkování analytů touto metodou lze použít několika modifikací této metody. Zahrnuje vždy použití filtrů ze skelných nebo z křemenných vláken tvaru extrakční patrony (thimble) a kondenzačního systému tvořeného spirálovým vodním chladičem a soustavou kondenzačních baněk.

Při použití všech metod je vzorek aerosolu odebírán izokineticky odběrovou vyhřívanou sondou. Vzorkovací trať všech uvedených typů musí být před použitím velmi pečlivě extrahována acetonem tak, aby neobsahovaly stopy 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. Vzorkovací procedura je velice pečlivě kontrolována pomocí standardních přídavek ^{13}C značených vzorkovacích standardů. Těmito standardy se v množství uvedeném v tabulce 2 značují (spikují) před začátkem vzorkování všechny pevné filtrační materiály.

Uvedené hodnoty odpovídají celkovému odebranému objemu 10 m³ a obsahu analytů vyjádřených v jednotkách I-TEQ 0,1 ng/m³.

Tabulka 2 Hmotnosti přidávaných značených standardů

Vzorkovací standard	Hmotnost přídavku [pg]
¹³ C - 1,2,3,7,8-PeCDF	400
¹³ C - 1,2,3,7,8,9-PeCDF	400
¹³ C - 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	800

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. Výtěžnost jednotlivých 2,3,7,8-chlorosubstituovaných PCDD/PCDF z extrakčních standardů v každém vzorku musí být v rozmezí 50 % až 130 % pro tetra- a hexachlorované kongenery, 40 % až 130 % pro hepta- a oktachlorované kongenery (ČSN EN 1948-2).

Stanovení PCDD a PCDF se provádí výlučně 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. Pro každý 2,3,7,8-chlorosubstituovaný kongener musí být zaznamenány alespoň dva ionty. To platí jak pro přirozený kongener, tak pro značený kongener. V současné době neexistuje chromatografická kolona, která by umožnila separaci všech 2,3,7,8-chlorosubstituovaných kongenerů od všech ostatních kongenerů, které nejsou substituovány chlorem v polohách 2,3,7,8. Úplné separace může být dosaženo vícenásobnou analýzou vzorku na odlišných kolonách s různou polaritou. Meze detekce pro jednotlivé kongenery získané různými analytickými laboratořemi uvádí následující tabulka (ČSN EN 1948-3).

Tabulka 3 Meze detekce jednotlivých kongenerů PCDD/PCDF

Kongener	Mez detekce [pg/m ³]	Kongener	Mez detekce [pg/m ³]
2,3,7,8-TCDD	0,4 až 0,5	2,3,4,7,8-PeCDF	0,3 až 0,8
1,2,3,7,8-PeCDD	0,3 až 0,7	1,2,3,7,8-PeCDF	0,3 až 0,8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,3 až 2,8	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1 až 3,2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,2 až 2,8	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,5 až 3,2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1 až 2,8	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1 až 3,2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,2 až 6,2	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,4 až 3,2
OkCDD	0,1 až 8,8	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,1 až 7,2
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,2 až 7,2
2,3,7,8-TeCDF	0,4 až 0,5	OCDF	0,4 až 6,4

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

Instrumentální on-line metody stanovení

Instrumentální metody stanovení PCDD/PCDF dosud nebyly vyvinuty.

Literatura

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

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