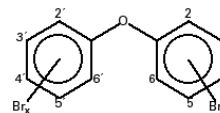


Bromované difenylethery (PBDE)



Polybromované difenylethery (PBDE) představují jednu z podskupin bromovaných zpomalovačů hoření (BFRs). Svým charakterem jsou podobné PCB a PCDD/F. Stejně jako v případě PCB, i PBDE zahrnují 209 kongenerů (látek), které se liší počtem (1 – 10) a polohu atomů bromu navázaných na benzenová jádra.

Komerčně se vyrábí 3 směsi: penta-BDE, který se používá pro pěny, octa-BDE a deca-BDE – jsou používány při výrobě plastů a textilií. Největší využití mají jako zpomalovače hoření používané i při výrobě potahovaných kabelů a drátů.

PBDE jsou perzistentní (velmi dlouhou dobu přetrvávající v životním prostředí či v živých organismech) a bioakumulativní (mají schopnost ukládat se v živých organismech, zejména v tukách) a jsou již přítomny všude v životním prostředí – vázané na prachové částice v ovzduší, v půdě, vodě, v kalech z čistíren odpadních vod, v tkáních ryb, ptáků, tuleňů, velryb a polárních medvědů, v lidské krvi i v mateřském mléce. Koncentrace PBDE v životním prostředí se prudce zvyšuje, což vyvolalo potřebu jejich identifikace a kvantifikace.

V rámci legislativy EU platí od roku 2007 omezení pro použití PBDE u nových elektrických a elektronických přístrojů, které je nesmí obsahovat (Directive 2002/95/EC of the European Parliament and the Council of the European Union). Stanovením požadových hodnot obsahu PBDEs v půdách se zabýval Hassanin et al. (2004) ve Velké Británii a Norsku. Obsahy Σ PBDE se pohybovaly v rozmezí 65 – 12 000 ng/kg sušiny. Nejvíce zastoupeny byly kongenery PBDE-47, -99, -100, -153 a -154, které jsou hlavními složkami penta-BDE, které nejsou příliš ovlivňovány procesy alterace, oxidace a rozkladu během vzdušného transportu. BDE-183, který je markerem pro octa-BDE byl zjištěn v koncentracích od 9 do 7 000 ng/kg, hodnota mediánu byla 50 ng/kg. Nejvyšší obsahy byly zjištěny v půdách na severu Velké Británie. Lesní půdy vykazovaly vyšší obsahy PBDE než půdy pastvin, měly také jinou skladbu kongenerů. Zvyšoval se příspěvek PBDE-47 v sumě PBDE, v severních oblastech byly obsahy výrazně vyšší, zvyšovaly se vzdáleností od zdroje. PBDE-99 a obsahy kongenerů s vyšší hmotností klesaly. Li et al.(2007) uvádí obsahy PBDE v půdách Taiyuanu od 0,016 do 211,41 ng/g pro městské půdy a v průmyslových areálech od 5,961 do 144,162 ng/g. Nejvyšší výskyt měl deca-BDE, který se používá jako retardant hoření.

Standardizované metody stanovení

ISO 22032:2006 Water quality – Determination of selected polybrominated diphenyl ethers in sediments and sewage sludge. Method using extraction and gas chromatography/mass spectrometry

Tato norma specifikuje metodu pro stanovení vybraných polybromovaných difenyletherů (PBDE) v sedimentech a kalech plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí s ionizací nárazem elektronu. Metoda je použitelná pro vzorky obsahující 0,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ až 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ různých kongenerů polybromovaných difenyletherů. V normě je uveden postup pro stanovení 7 difenyletherů (tetra až dekadifenyletheru). Metoda je použitelná i pro jiné, v normě neuvedené polybromované difenylethery, po dostatečné validaci. Postup je založen na extrakci těchto látek ze sušiny různými rozpouštědly, čištění extraktu na silikagelu a po zakoncentrování stanovení kapilární plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí. Výsledky se uvádějí na dvě platné číslice.

U.S. EPA Method 1614: 2007 Brominated Diphenyl ethers in water, soil, sediments and tissue by HRGC/HRMS. EPA-821-R-07-005

Norma vychází z U.S. EPA metody 1668A. Vzorek půdy je vysušen na vzduchu, podrcen a pomlet pod < 1 mm. Navážka pro extrakci Soxhletem (Soxhlet/Dean-stark extraction) je 10 g sušiny. Po extrakci je naspikován standard do extraktu a extrakt je zakoncertován. Extrakt může být přečištěn zpětnou extrakcí s H₂SO₄, alkalickou, gelovou permeací, silikagelem, Florisilem nebo Al₂O₃. Po vyčištění je extrakt zkoncentrován na 20 µl, alikvotní část extraktu je injektována do plynového chromatografu. Hmotnostní detektor musí mít vysoké rozlišení (> 5 000). Pro každý stupeň bromace je monitorováno *m/zs* pomocí předurčených retenčních časů. BDE kongenery jsou identifikovány pomocí retenčních časů a z iontového poměru *m/zs* porovnáním s retenčními časy standardů. Snímání spekter v modu SICP (selected ion current profile).

U.S. EPA Method 8270C Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

Metoda je určena pro stanovení polotěkavých organických látek, mezi vyjmenovanými látkami je uváděn 4-bromophenyl fenyl ether. Pro přípravu vzorku je doporučována metoda U.S. EPA 3541 – Automated Soxhlet Extraction.

Nestandardizované metody stanovení

V tuhých maticích byla nejvyšší výtěžnost dosažena automatizovanou Soxhletovou extrakcí, extrakce kapalinou je doporučována pro analýzy ve vodách. Zvýšení selektivity při stanovení PBDE je dosaženo použitím silikagelu a přečištěním v kyselinách. Extrakt je analyzován plynovou chromatografií s vysokým rozlišením (HRGC) s hmotnostním detektorem (MS). PBDE jsou často stanovovány podle metody U.S. EPA 8270C použitím plynového chromatografu s vysokým rozlišením a hmotnostním detektorem (HRGC/MS). Citlivost metody byla zvýšena použitím optického velkoobjemového injektoru ATAS (Optic Large Volume Injector LVI), který umožnil nástřik 20 µl do plynového chromatografu. Po odstranění přebytku rozpouštědla je použit vysoký pulzní tlak pro zavedení vzorku přes chladný injekční port, což zamezuje termickému rozkladu a umožňuje použití kratší kolony. Byla tak docílena mez detekce 1 ng/ml pro PBDE-47, PBDE-66, PBDE-71 a 200 ng/l pro PBDE – 209. (<http://www.caslab.com/>).

Cole J., Philips E., Conoley M.: Qudrupole GC/MS analysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in environmental samples. Thermo Scientific – Aplikační list: 10047. Austin, Texas, USA.

V publikaci je popsáno stanovení desíti kongenerů PBDE, které byly stanoveny kvadrupólovou GC/MS analýzou s přístrojem TRACE DSQ firmy Thermo Scientific se softwarem Xcalibur. Elektronová energie se měnila od -70 eV do -130 eV. Tento rozsah byl vybrán s ohledem na pozorovanou změnu intenzity píku a signálu pro Deca-BDA, která se zvyšuje s elektronovou energií až do -130 eV. Byla použita 15 m kolona TRACE TR-5, průměr 0,25 mm. Byla vybrána kratší kolona, protože vysokomolekulární kongenery mohou projít kolonou při nižších teplotách rychleji, minimalizují se tak podmínky pro jejich rozpad v koloně. Kvadrupolový hmotnostní spektrometr TRACE DSQ dosahuje rozsah scanu 1050 amu, což je dostatečné pro získání molekulárního spektra kongenerů s vysokou hmotností. Extrakce PBDE byla provedena mícháním vzorku půdy (14,30 g) s methylochlorem a následnou dispergací v ultrazvuku po dobu 10 minut. Přebytek rozpouštědla byl odstraněn filtrací přes skleněnou vlnu. Po odstranění metylchloridu bylo ke vzorku přidáno 5 ml izooktanu. Následně byl vzorek naspikován, Tetra-BDE byl použit jako interní standard. Metoda umožňuje detekovat koncentrace 2 pg/µl.

Qin Xiao, Duan J., He M., Zu W. (2007): Analysis of BDEs in soil, dust, spiked lake water and human serum samples by hollow fiber-liquid phase microextraction combined with GC-ICP-MS. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, V.18, 1740-1748.

Používá se mikroextrakce kapalně fáze pomocí dutého mikrovlákn (HF-LPME) následovaná analýzou GC-ICP-MS. Ke vzorku bylo přidáno rozpouštědlo, přídavek metanolu měl silný pozitivní vliv na výtěžnost extrakce. Po uplynutí zvolené extrakční doby (5 až 60 minut) se vlákno opět zasune do jehly a přemístí do nástřikové komory plynového chromatografu. Zde se vlákno vysune do vyhřívaného prostoru, vlivem vysoké teploty (250 až 300 °C) jsou zachycené analyty desorbovány a proudem nosného plynu vneseny na kolonu. HF-LPME. Umožňuje selektivně uvolnit analyty z komplexní matrice. V optimálních podmínkách se rozsah metody pohybuje v rozmezí od 15,2 do 40,5 ng/l, standardní odchylka byla menší než 10 %.

Literatura

Harrad, S., and Hunter, S. (2006): Concentrations of polybrominated diphenyl ethers in air and soil on a rural--urban transect across a major UK conurbation. *Environmental Science and Technology* 30, 4548-4553.

Hassanin A., Breivik K., Meijer SN., Steinnes E., Thomas GO, Jones KC (2004): PBDEs in European background soils: levels and factors controlling their distribution. *Environ. Sci. Technol.*, V.38, 738-745.

Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J., and de Wit, C.A. (2006): Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64, 187-208.

Li K., Fu S., Yang Z, Xu X.B. (2007): Composition, distribution and characterization of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the soil in Taiyuan, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, V. 81, 588-593.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

Wang, D., Cai, Z., Jiang, G., Wong, M.H., and Wong, W.K. (2005): Gas chromatography/ion trap mass spectrometry applied for the determination of polybrominated diphenyl ethers in soil. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 19, 83-89.

Wang, D.Y., Cai, Z., Jiang, G., Leung, A., Wong, M.H., and Wong, W.K. (2005): Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil and sediment from an electronic waste recycling facility. *Chemosphere* 60, 810-816.