

Oznaczanie naftalenów polichlorowanych w matrycach stałych i wodnych

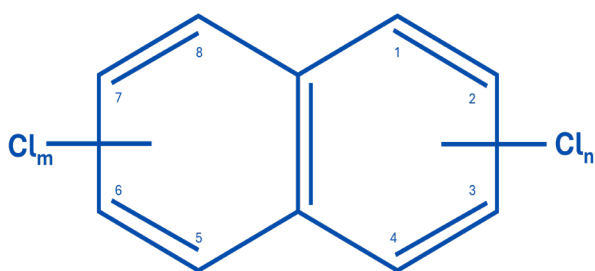
Polichlorowane naftaleny (PCN) są klasyfikowane jako **trwałe zanieczyszczenia organiczne (POPs)** – toksyczne substancje charakteryzujące się długotrwałą obecnością w środowisku oraz skłonnością do bioakumulacji w organizmach żywych. W związku z tym POPs, w tym PCN, podlegają przepisom Rozporządzenia UE 2019/1021 dotyczącego POPs. Laboratoria ALS oferują usługi analityczne w zakresie oznaczania tych związków w różnorodnych próbkach środowiskowych.



Rysunek 1: Obraz poglądowy

Wprowadzenie do PCN

PCN to klasa związków chemicznych, w których atomy wodoru w pierścieniu naftalenowym zostały zastąpione atomami chloru. Łącznie zidentyfikowano 75 kongenerów, w zależności od liczby i położenia atomów chloru (pozycje od 1 do 8), a ich ogólny wzór to $C_{10}H_{8-n}Cl_n$. Poszczególne kongenery różnią się stopniem chlorowania oraz właściwościami fizykochemicznymi. Ze względu na swoją trwałość i toksyczność, PCN są uznawane za istotne zanieczyszczenia środowiska.



Rysunek 2: Ogólna struktura naftalenów polichlorowanych

PCN wykazują wiele wspólnych właściwości chemicznych z polichlorowanymi bifenylami (PCB), takich jak wysoka stabilność chemiczna i termiczna, niska palność oraz lipofilowość. Cechy te sprawiły, że PCN były atrakcyjne do szerokiego zakresu zastosowań przemysłowych przez cały XX wiek.

PCN zostały po raz pierwszy zsyntetyzowane w 1833 roku, a ich zastosowanie komercyjne rozpoczęło się na początku XX wieku i trwało aż do lat 80.

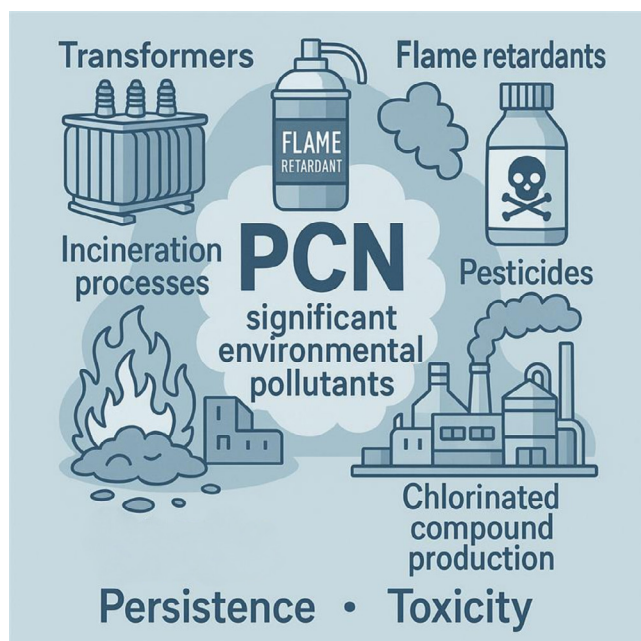
Ze względu na wysoką stabilność termiczną, hydrofobowość oraz chemiczną obojętność, PCN były wykorzystywane jako ciecze dielektryczne w kondensatorach, materiały izolacyjne do przewodów i kabli, środki konserwujące do drewna, środki ognioodporne, dodatki do olejów silnikowych oraz surowce do produkcji barwników. Szacuje się, że produkcja technicznych PCN wyniosła od 150 000 do 400 000 ton. Historyczna produkcja oraz niewłaściwa utylizacja stanowią istotne źródła zanieczyszczenia środowiska. Dodatkowo PCN powstają jako niezamierzone produkty uboczne w różnych procesach przemysłowych, takich jak spalanie odpadów komunalnych, spiekanie rudy żelaza, wtórne wytopienie miedzi i inne operacje metalurgiczne. Mimo że produkcja i stosowanie PCN są obecnie ściśle regulowane lub zakazane, spuścizna wcześniejszej produkcji oraz obecne niezamierzone emisje doprowadziły do wykrycia w różnych elementach środowiska i w żywności.

Ponieważ PCN są wysoce odporne na degradację chemiczną i biologiczną, pozostają w glebie, osadach, wodzie i atmosferze przez dziesięciolecia. Ich niska rozpuszczalność w wodzie oraz duże powinowactwo do rozpuszczalników organicznych umożliwiają im bioakumulację w organizmach żywych i biomagnifikację w łańcuchu pokarmowym. PCN o niższym stopniu chlorowania (mono- lub dichloronaftaleny) to zazwyczaj oleiste ciecze występujące w fazie pary, natomiast wysoko chlorowane kongenery (takie jak hekso-, hepta- czy oktachloronaftaleny) to woskowate ciała stałe, które mają tendencję do przylegania do cząstek i gromadzenia się w osadach.

Zagrożenia dla zdrowia człowieka związane z PCN

Ekspozycja na PCN została powiązana z różnymi negatywnymi skutkami zdrowotnymi, takimi jak neurotoksyczność, hepatotoksyczność, osłabienie układu odpornościowego oraz zaburzenia hormonalne, które mogą prowadzić do problemów rozrodczych i rozwojowych. PCN o wyższym stopniu chlorowania, w szczególności heksachloronaphtalen, są szczególnie toksyczne i mogą działać podobnie do dioksyn. Ze względu na swoją trwałość, toksyczność i zdolność do bioakumulacji, PCN zostały w 2015 roku dodane do Konwencji Sztokholmskiej.

Dokładne określenie emisji PCN jest niezbędne dla skutecznego zarządzania polityką i ryzykiem. Chociaż globalne inwentaryzacje są ograniczone, najnowsze badania wskazują kluczowe źródła emisji, w tym produkcję żelaza i stali, spalanie odpadów oraz przemysł metali nieżelaznych. Nowe globalne bazy danych emisji, wykorzystujące metody modelowania i analizę transportu atmosferycznego, są kluczowe dla zrozumienia rozprzestrzeniania się PCN i opracowania ukierunkowanych strategii redukcji w celu minimalizacji zagrożeń dla środowiska i zdrowia.



Rysunek 3: Źródła PCN w środowisku

Bibliografia

Specyfikacja techniczna ISO/TS 16780.

Rozporządzenie UE 2019/1021 w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych.

Alwyn R. Fernandes, Anna Kilanowicz, Joanna Stragierowicz, Michał Klimczak, Jerzy Falandysz: The toxicological profile of polychlorinated naphthalenes (PCNs), Science of The Total Environment 837 (2022) DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.155764.

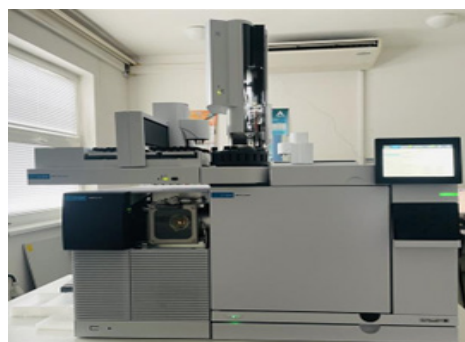
Oznaczanie PCN w laboratoriach ALS

W ALS stosujemy najnowocześniejszą metodę analityczną do oznaczania PCN, która obejmuje oznaczanie grup chlorowanych – od monochloronaphtalenów do oktachloronaphtalenów, a w razie potrzeby również wybranych kongenerów (Tabela 1) – w próbkach odpadów, wodnych i stałych.

Tabela 1: Lista związków PCN analizowanych przez laboratoria ALS

Oznaczone analizy		
Kongener i jego identyfikacja		Grupa chlorohomologiczna
1-Chloronaphthalene	PCN #1	Mono-CN
1,4-Dichloronaphthalene	PCN #5	Di-CN
1,4,6-Trichloronaphthalene	PCN #24	Tri-CN
2,3,6,7-Tetrachloronaphthalene	PCN #48	Tetra-CN
1,2,3,6,7-Pentachloronaphthalene	PCN #54	Penta-CN
1,2,4,5,7,8-Hexachloronaphthalene	PCN #72	Hexa-CN
1,2,3,4,5,6,7-Heptachloronaphthalene	PCN #73	Hepta-CN
Octachloronaphthalene	PCN #75	Octa-CN

Do tych celów stosujemy chromatografię gazową sprzężoną z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (GC-HRMS) lub chromatografię gazową sprzężoną z tandemową spektrometrią mas z potrójnym kwadrupolem (GC-MS/MS). Obie techniki wykorzystują jonizację elektronową i opierają się na metodzie rozcieńczania izotopowego z użyciem wzorców znakowanych izotopowo, co zapewnia wysoką dokładność i wiarygodność wyników. Opracowana metoda osiąga granice oznaczalności zgodne z wymaganiami Rozporządzenia UE 2019/1021 dotyczącego trwałych zanieczyszczeń organicznych, co czyni ją odpowiednią do porównania wyników z ustawowymi limitami.



Rysunek 4: Aparatura GC/MS/MS (QqQ) stosowana do analiz PCN