Stanovení polychlorovaných bifenylů (PCBs) v půdě metodou GC-MS/MS

Teoretický úvod

Polychlorované bifenyly (PCBs) jsou organické látky, které se skládají z bifenylového skeletu, na který je navázán různý počet atomů chloru. Celkově tvoří 209 kongenerů, které se liší počtem a umístěním navázaných atomů chloru a tím i svými vlastnostmi a toxicitou. PCBs jsou perzistentní, lipofilní, bioakumulativní, semi-volatilní a podléhají dálkovému transportu. Jsou to látky čistě antropogenního původu, které byly prvně syntetizované v 19. století, ale jejich masová výroba probíhala až ve 20. století. Používaly se ve stavebnictví (např. ve tmelech), jako aditiva do plastů, barev a laků a dále třeba jako dielektrické a chladicí kapaliny. Jejich problematické vlastnosti však časem vedly k zákazu jejich používání. V současné době jsou výroba, použití a proces eliminace řízeny především Stockholmskou úmluvou.[1]

Které další látky jsou zahrnuté ve Stockholmské úmluvě? Které vlastnosti a proč musí tyto látky mít?

Znáte nějaká místa v České republice nebo na Slovensku, která jsou pověstná vysokými koncentracemi PCBs v důsledku jejich dřívější výroby?

PCBs se vyskytují ve všech složkách životního prostředí. PCBs se vážou do půd a obecně na povrchy s vysokým obsahem organického uhlíku. Odtud se mohou dále vypařovat do ovzduší. Jejich koncentrace ve vnitřním prostředí však může být vyšší než ve venkovním.[2] Pokud se jedná o budovu postavenou nebo renovovanou v 2. polovině 20. století, bude pravděpodobně PCBs kontaminována. Zajímavostí je, že koncentrace některých lehčích kongenerů se zvyšují, což je dáno degradací pigmentů obsažených v nátěrových hmotách. Obecně ale platí, že jejich koncentrace v životním prostředí klesá a mezi jejich nejvýznamnější zdroje patří zpětné uvolňování z půd, které je do značné míry ovlivněno výkyvy okolních teplot.[3]

Pokud se PCBs vyskytují ve všech složkách životního prostředí, budou se nacházet i v lidech? Pokud ano, jaká je jejich nejvýznamnější expoziční cesta?

Půda je významnou složkou životního prostředí. Je to heterogenní komplexní systém a jednotlivé typy půd se vzájemně liší svými vlastnostmi. Je reservoárem širokého spektra látek. Osud těchto látek v půdě závisí jak na vlastnostech polutantů, tak i na vlastnostech půdy a okolním prostředí (např. teplota a vlhkost). Polutanty zde mohou být degradovány, transformovány nebo přecházet do dalších složek prostředí.[3,4]

Jaké existují způsoby sanace půdy? Které procesy se během sanací využívají?

Reference

(1) Erickson, M. D.; Kaley, R. G. Applications of Polychlorinated Biphenyls. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2011**, *18* (2), 135–151. https://doi.org/10.1007/s11356-010-0392-1.

(2) Audy, O.; Melymuk, L.; Venier, M.; Vojta, S.; Becanova, J.; Romanak, K.; Vykoukalova, M.; Prokes, R.; Kukucka, P.; Diamond, M. L.; Klanova, J. PCBs and Organochlorine Pesticides in Indoor Environments - A Comparison of Indoor Contamination in Canada and Czech Republic. *Chemosphere* **2018**, *206*, 622–631. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.016.

(3) Reddy, A. V. B.; Moniruzzaman, M.; Aminabhavi, T. M. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Environment: Recent Updates on Sampling, Pretreatment, Cleanup Technologies and Their Analysis. *Chem. Eng. J.* **2019**, *358* (October 2018), 1186–1207. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.205.

(4) Vane, C. H.; Kim, A. W.; Beriro, D. J.; Cave, M. R.; Knights, K.; Moss-Hayes, V.; Nathanail, P. C. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Polychlorinated Biphenyls (PCB) in Urban Soils of Greater London, UK. *Appl. Geochemistry* **2014**, *51*, 303–314. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.013.

Postup práce

Odběr vzorku půdy

Pomůcky:

- odběrové zařízení: rýč
- PE sáček na uchování vzorku
- štítek na popis
- filtrační papír
- laboratorní rukavice
- odběrový protokol

Vzorkování:

- na zvoleném místě se určí vzorkovací síť – čtverec o straně +- 10 metrů skládající se z celkem 9 bodů - 4 body ve vrcholech čtverce, 4 body ve středech stran čtverce a 1 bod v jeho středu
- v každém z devíti bodů se rýčem vyryje krychle zeminy o hraně rovné šířce rýče, ze které odstraníme svrchní vrstvu vegetace
- vyrytou zeminu z každého bodu položte na jeden společný čistý filtrační papír (v případě, že nemáte filtrační papír, použijte alobal)
- po odebrání půdy ze všech bodů se na filtračním papíře odstraní zbytky travin a kořínků, kameny, brouci, žížaly a jiná biota a vzorek se promíchá
- zhruba 500 g zeminy se přesype do PE sáčku
- na sáček umístíme štítek se stručným popisem a sáček se pevně uzavře
- zahladí se stopy po odběru
- vyplní se odběrový protokol, kde se uvede:
    - lokalita
    - typ vzorku
    - požadovaná analýza
    - popis odběru
- vzorek se transportuje na místo, kde se vysuší při laboratorní (pokojové) teplotě na zastíněném místě

Soxhletova extrakce

Pomůcky:

- vzorek prachu
- jednorázové extrakční patrony
- automatický extraktor Büchi

- extrakční baňka
- teflonové varné kamínky
- vialky EPA 20 ml, EPA 40 ml
- jednorázové skleněné Pasteurovy pipety
- předvážky

Chemikálie:

- extrakční standardy
- dichlormethan (DCM)

Postup práce:

- vzorek půdy (cca 10 g) navažte do jednorázové extrakční patrony
- přidejte ke vzorku extrakční standardy
- do extrakční nádobky nalijte rozpouštědlo (DCM), cca 150 ml, přidejte teflonový varný kamínek
- extrahujte programem pro extrakci DCM (40 minut horký Soxhlet, 20 minut prokapávání rozpouštědlem)
- po ukončení extrakce zkoncentrujte vzorek příslušným programem na objem menší než 10 ml
- vzorek kvantitativně převeďte do 20ml vialky (původní extrakční nádobku promyjte alespoň 2x 1-2 ml DCM a přidejte k extraktu ve vialce)
- odpařte extrakt pod proudem dusíku na objem cca 1-2 ml

Čištění

Pomůcky:

- skleněná kolona, vnitřní průměr 1 cm
- vialka o objemu 40 ml
- Pasteurova pipeta, vata
- mini-vialka o objemu 1 ml

Chemikálie:

- čištěný aktivovaný silikagel (aktivace 12 hod při 150°C)
- čištěný neaktivovaný silikagel
- silikagel modifikovaný kyselinou sírovou (22 ml koncentrované H_2SO_4 + 50 g aktivovaného silikagelu)
- hexan, DCM, nonan

Postup práce:

- připravte kolonu k separaci:
    - na dno kolony vložte smotek vaty

    - na něj nasypte asi 1 cm vysoký sloupec čištěného aktivovaného silikagelu, nad tuto vrstvu 5 g čištěného aktivovaného silikagelu modifikovaného kyselinou sírovou
    - tyčinkou mírně sklepejte
    - na vrchol sloupce nasypte 1-2 cm vrstvu neaktivovaného silikagelu a opět sklepejte
- vzorek kvantitativně naneste na kolonu
- proveďte eluci 30 ml 50% DCM v hexanu do 40ml vialky
- vzorek zakoncentrujte pod mírným proudem dusíku na cca 100 µl
- vzorek převeďte do předem označené mini-vialky, přidejte 40 µl nonanu

a odpařte na finální objem 40 µl

- přidejte vnitřní standardy
- mini-vialku pečlivě uzavřete a uschovejte v ledničce až do provedení analýzy

Obr. 5: Eluce vzorku z kolony se silikagelem modifikovaným kyselinou sírovou

Stanovení analytů pomocí GC-MS

Stanovení BFR bude provedeno pomocí GC-MS.