

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

Vybrané typy environmentálních polutantů
(08/01)

Polychlorované bifenyly (PCBs)

Definice, vlastnosti

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

Vlastnosti látek s vysokým bioakumulačním potenciálem

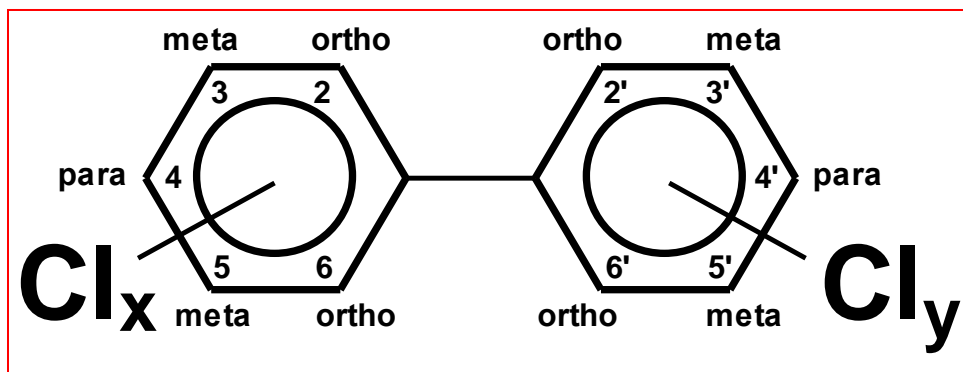
Charakteristika	Parametr podmiňující bioakumulaci
Chemická struktura: vysoký podíl vazeb	C-C (alifatických), C-C (aromatických) C-H, C-Cl
Molekulová hmotnost	500, kritická hranice při vyšších hodnotách**)
Stabilita	rezistentní k degradaci perzistence v půdě řádově roky
Log Kow*)	2-6, kritická hranice při vyšších hodnotách**)
Rozpustnost ve vodě	18-0,002 mol.m ⁻³ , kritická hranice při nižších hodnotách**)
Ionizovatelnost	velmi nízká

*) rozdělovací koeficient n-oktanol/voda charakterizující míru lipofility

***) podmíněna pravděpodobně permeabilitou biologických membrán

Polychlorované bifenyly (PCBs)

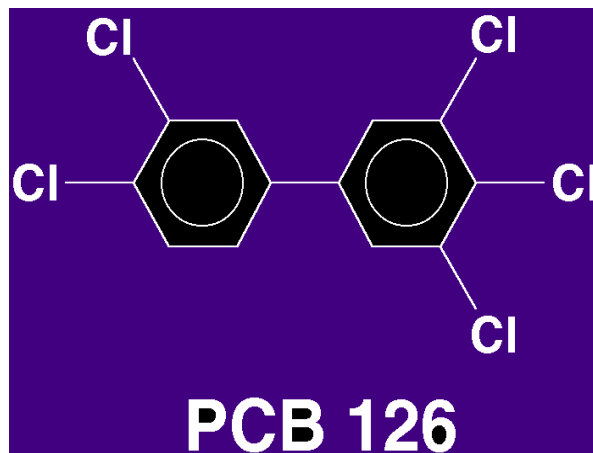
CAS index 1336-36-3



$$x = 1 - 5$$

$$y = 0 - 5$$

Celkem 209 kongenerů



3,3',4,4',5-pentachlorbifenylyl
(nejtoxičtější PCB
kongener)

Polychlorované bifenyly (PCBs)

NOMENKLATURA PCBs:

<u>Kategorie</u>	<u>Počet individuálních sloučenin</u>
KONGENER	209
HOMOLOG	10
ISOMER	1-46 *)

*) obsažených v rámci každé skupiny izomerů.

PCB homologické skupiny

Homologické skupiny	No. of Cl substituenty	Počet isomerů
Monochlorbifenyly	1	3
Dichlorbifenyly	2	12
Trichlorbifenyly	3	24
Tetrachlorbifenyly	4	42
Pentachlorbifenyly	5	46
Hexachlorbifenyly	6	42
Heptachlorbifenyly	7	24
Oktachlorbifenyly	8	12
Nonachlorbifenyly	9	3
Dekachlorbifenyly	10	1

209

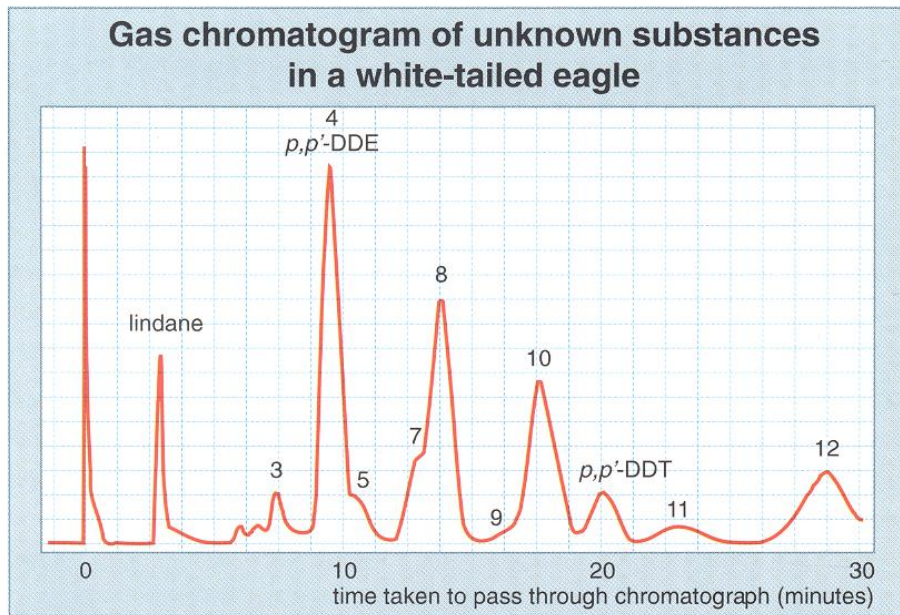
Fyzikálně-chemické vlastnosti technických PCBs

- ↪ **Termostabilita**
- ↪ **Nehořlavost a nevznětlivost**
- ↪ **Chemická inertnost (odolnost vůči kyselinám a zásadám, vůči oxidaci i redukci)**
- ↪ **Nekorozivnost**
- ↪ **Malá těkavost**
- ↪ **Dobrá schopnost elektroizolace (vysoký elektrický odpor)**
- ↪ **Výborné teplotnosné vlastnosti**
- ↪ **Výborná mísitelnost s organickými rozpouštědly (lipofilita)**
- ↪ **Relativní molekulová hmotnost: $M = 188 - 494$**
- ↪ **Bod tání $34 - 198\text{ °C}$**
- ↪ **Bod varu $260 - 450\text{ °C}$**

Historie PCBs ve světě

ROK	UDÁLOST
1881	synthetizovány první polychlorované bifenyly (<i>Schmidt a Schultz 1881</i>)
1929	zahájení průmyslové výroby PCBs (<i>Monsanto Chemical Company, USA</i>)
1936	zjištěny příznaky intoxikace PCBs z profesionální expozice, byl stanoven tzv. workplace threshold limit
1966	PCBs prokázány jako globální kontaminanty ekosystému (<i>Jensen, Balt, Švédsko</i>)
1968	otrava více než tisíce lidí kontaminovaným rýžovým olejem (tzv. "Yusho" intoxikace, Japonsko)
1971	<i>Monsanto</i> dobrovolně omezuje distribuci výrobků na bázi PCBs (dodává PCBs pouze pro kontrolovatelné aplikace)
1973	stanovena pracovní skupina při WHO, zabývající se výlučně PCBs, navrženo omezit používání PCBs na nejmenší nutnou míru - řada OECD zemí omezuje výrobu, prodej a používání směsí PCBs (zvláště jejich používání jako dielektrika)

PCBs ve vzorcích orla bělohavého z Baltu

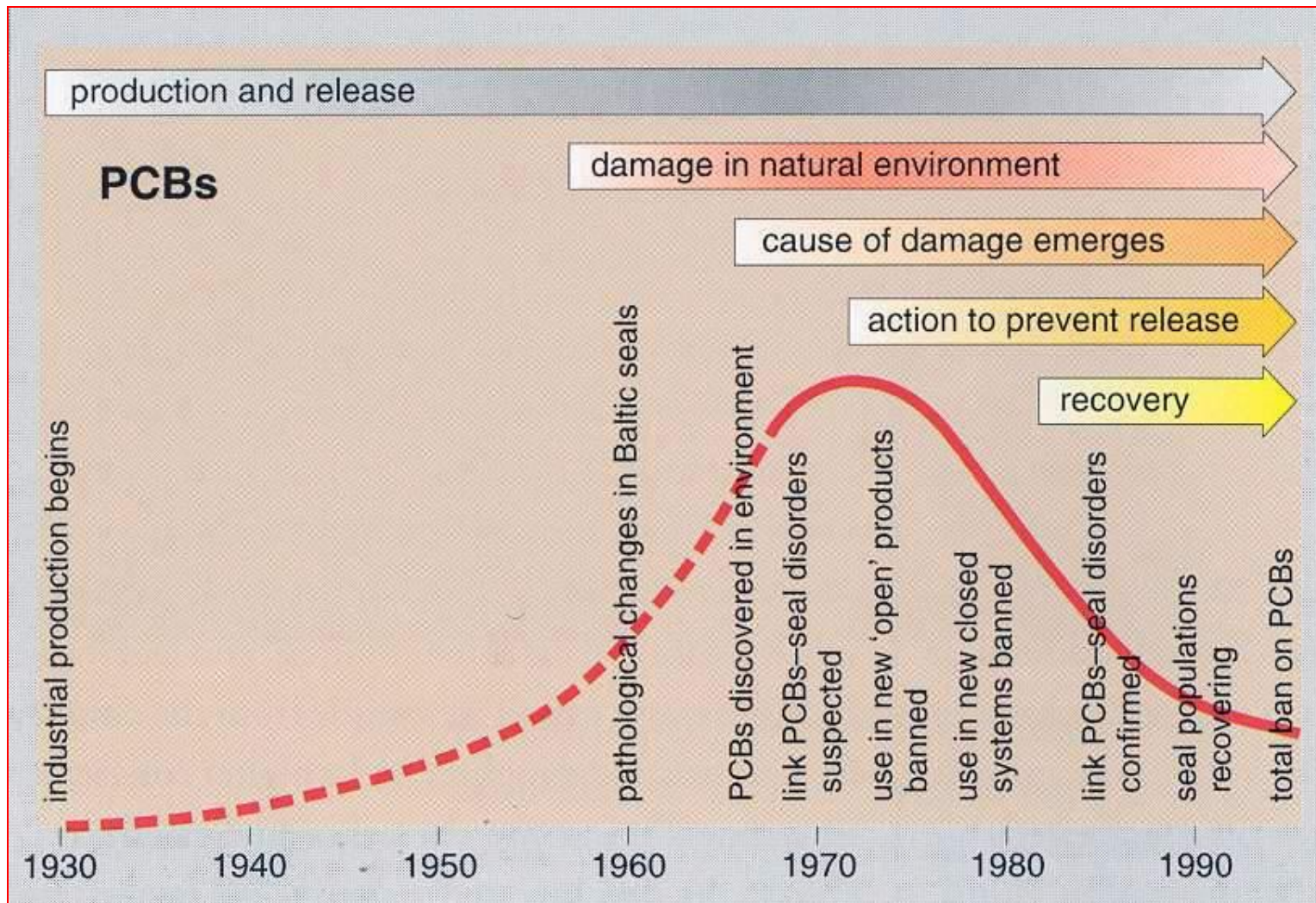


When Sören Jensen used gas chromatography to analyse environmental samples in the mid-1960s, fourteen unknown peaks kept turning up. The read-

out above shows some of these peaks (numbered), along with others corresponding to known pollutants such as DDT. — From Jensen 1972.



Historie PCBs ve světě



Historie PCBs ve světě

1976	Kongres USA zakázal výrobu, zpracování, distribuci a používání PCBs s výjimkou úplně uzavřených systémů (elektrické transformátory, elektromagnety, kondenzátory)
1978	používání PCBs omezeno ve většině vyspělých průmyslových zemí pouze na uzavřené systémy (i to ovšem zahrnuje přes 2,8 miliónů kondenzátorů a více než 150 000 transformátorů)
1979	cca 2000 lidí otráveno konzumací kontaminovaného rýžového oleje (tzv. "Yu-Cheng" otrava, Taiwan)
1983	německá firma Bayer dobrovolně zastavila výrobu PCBs
1987	zákaz všech nových aplikací PCBs v 24 zemích OECD, řešeny problémy spjaté s náhradou stávajících PCBs a zajištěním vhodných způsobů likvidace

Historie PCBs v ČR

ROK	UDÁLOST
1959	zahájení výroby PCBs (<i>Chemko Strážské, n.p</i>) - vyrobeno pro n.p. Barvy a laky prvních 3000 kg výrobků s názvem Delor 106
1967	zahájena produkce Deloru 103 pro použití v elektronice
1968	sortiment obohacen o Delor 105, používaný jako chladící náplň pro vysokonapěťové transformátory
1974	dosud vyrobeno 6,2 milionů kg technických směsí
1975	modernizace výroby v <i>Chemku</i> : vzestup roční produkce na 2 miliony kg technických směsí Delorů

Historie PCBs v ČR

ROK	UDÁLOST
1981	první požadavek na zastavení výroby v <i>Chemku</i> - PCBs začínají být sledovány v rámci veterinární služby
1983	pozastavení exportu šunek do USA pro vysoký obsah PCBs - kontrola zemědělských podniků produkující jatečná prasata v oblastech exportních masokombinátů (Planá n. L., Studená, Vamberk) - soustavné sledování hladin PCBs v potravinách a surovinách živočišného původu
1984	výroba PCB sv <i>Chemku Strážském</i> definitivně zastavena (1. ledna) - dle směrnice ministerstva zdravotnictví (Hygienické předpisy svazek 56/1984, poř.č.64) PCBs zařazeny mezi podezřelé chemické karcinogeny

Historie PCBs v ČR

- | | |
|------|--|
| 1985 | ukončena výroba kondenzátorů v ZES Žamberk - zaznamenána vysoká kontaminace PCBs v okrese Uherské Hradiště - v rámci "Programu detekce a prevence cizorodých látek v krmivech, potravinách a surovinách živočišného původu, lovné zvěři a bioindikátorech" dochází k rozšíření kontroly PCBs na jiné komodity (mléko a výrobky pro kojeneckou a dětskou výživu) |
| 1986 | ukončena výroba a distribuce nátěrových hmot obsahujících PCBs v n.p.Barvy a laky Praha (31.března) - únik topného oleje (Delotherm DH) z obalovny drti v Rožmitálu pod Tremšínem (kontaminace spodních a povrchových vod v celé lokalitě: Skalice-Orlík) |
| 1987 | zaznamenány první nálezy PCBs v mléce a mase krav z JZD Liblice, Mělník (duben) - stanoveny maximální přípustné limity reziduí PCBs pro tento podnik: 0,5 mg.kg ⁻¹ tuku pro mléko a 1,5 mg.kg ⁻¹ pro maso a masné výrobky - proběhla celostátní akce kontroly finálních výrobků mlékárenského průmyslu - vydán příkaz ministerstva zemědělství a výživy k ochraně potravin a krmiv před PCBs čj. 2957/87-110 |

(listopad)

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

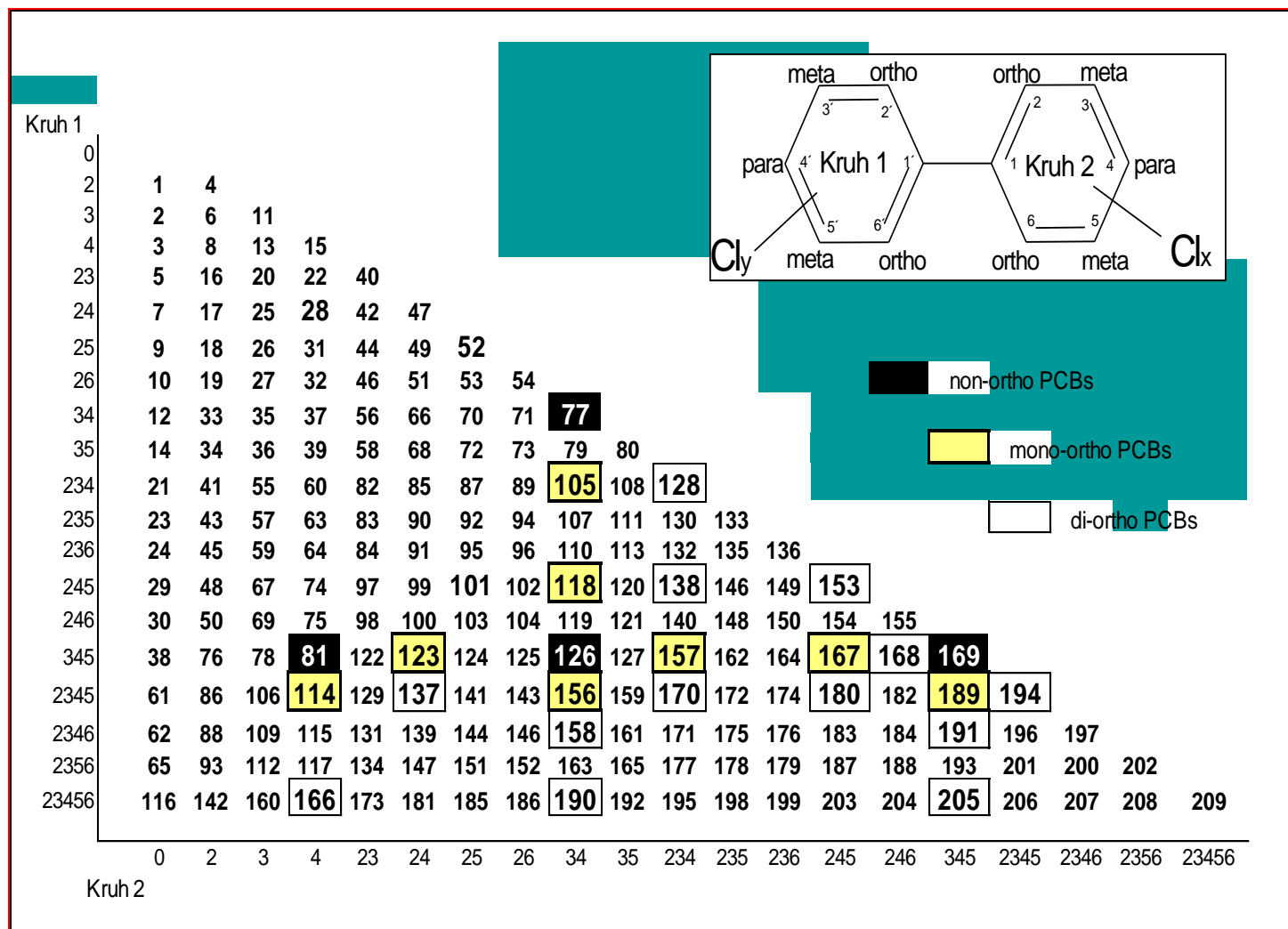
Historie PCBs v ČR

1988	vydán zákaz konzumace ryb v celé délce toku řeky Skalice a na Orlické přehradní nádrži v důsledku ekologické havárie v roce 1986 - provedena celostátní inventarizace materiálů, zařízení, nespotřebovaných nátěrových hmot a odpadů obsahujících PCB na území ČSSR (13 miliónů kilogramů)
1989	zastavena výroba ostatních produktů na bázi PCB - každý čtvrtý velkokapacitní chov v ČR překračuje hygienickou normu $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$
1990	snížení maximálního přípustného limitu PCB na: $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ tuku pro mléko, mléčné výrobky a máslo (tj. pro finální výrobek); $0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ tuku pro maso vepřové a $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ tuku pro maso hovězí (31.ledna)
1996	dodatek ke směrnici 50 (o cizorodých látkách), aktualizace hygienických předpisů (blíže tab 12)

Některé fyzikálně-chemické vlastnosti indikátorových kongenerů PCBs

Kongener PCB Systematický název	CAS index	M [g.mol ⁻¹]	Bod varu [°C]	Rozpustnost ve vodě [mg.l ⁻¹] (25 °C)	log K _{OW}	H*) (25 °C)
PCB 28 2,4,4'- trichlorobifenyl	7012-37-5	257,2	340	0,067-0,266	5,8	31,6
PCB 52 2,2',5,5'- tetrachlorobifenyl	35693-99-3	292,0	360	0,006-0,074	6,1	47,6
PCB 101 2,2',4,5,5'-pentachlorobifenyl	37680-73-2	326,4	380	0,0042-0,031	6,4	35,5
PCB 118 2,3',4,4',5-pentachlorobifenyl	31508-00-6	326,4	380	0,002 ^a	6,4	40,5
PCB 138 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobifenyl	35065-28-2	360,9	400	0,0009-0,01	7,0	48,6
PCB 153 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobifenyl	35065-27-1	360,9	400	0,001	6,9	42,9
PCB 180 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobifenyl	35065-29-3	395,3	400 ^a	0,00063 ^a	7,4	-

Nejvýznamnější kongenery PCBs



Planární a koplanární PCBs

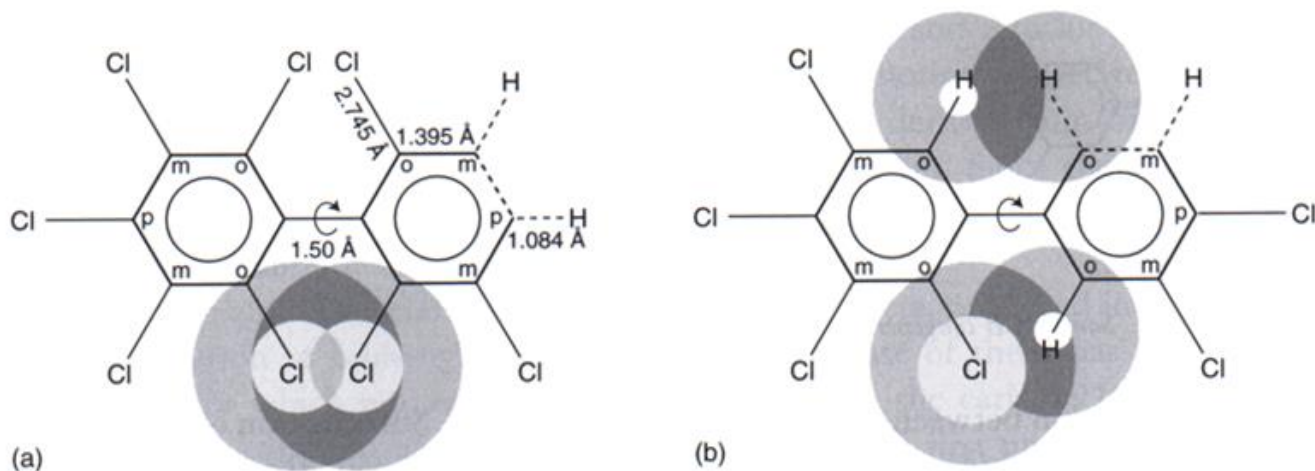


FIGURE 6.2 Planar and coplanar PCBs. Structural features of CB congeners influencing enzymatic metabolism. Areas where the principal enzymatic reaction occurs are given by broken lines. For atoms in the ortho position, the outer circle represents the area within the van der Waals radius of an atom; the dotted inner circle represents the part of this area which is also within the single bond covalent radius. The van der Waals radius indicates the maximum distance for any possible influence of an atom. The covalent radius represents the minimum distance to which atoms can approach each other. (a) Vicinal atoms in the meta and para positions. Overlapping covalent radii for two ortho Cl show that a planar configuration is highly improbable when three or four ortho Cl are present. (b) Vicinal atoms in the ortho and meta positions. Non-overlapping covalent radii for ortho Cl and ortho H show that a planar configuration causes a much lower energy barrier when chlorine atoms do not oppose each other. Reproduced from Boon et al. (1992).

Nejvýznamnější kongenery PCBs

Skupina kongenerů	Důvod výběru
Indikátorové PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	vysoké koncentrace v technických směsích a environmentálních vzorcích - střední až vysoká perzistence
Non-ortho* PCB 77, 126, 169	toxické (planární) - nejsilnější induktory cytochromu P-450 (indukce typu MC), obdobné biologické efekty jako dioxiny
Mono-ortho kongenery* PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189	toxické (částečně planární) - induktory cytochromů P-450 a P-448 (indukce smíšená: MC a PB typu)
Doporučené pro komplexní vyšetření PCB 8, 18, 31, 44, 66, 70, 74, 99, 128, 149, 163, 170, 183, 187, 194 ...	časté kongenery (vedle indikátorových) ve vzorcích potravního koše

*) substituované v obou para a alespoň jedné meta poloze

Episodicky se vyskytující PCBs (18, 49, 149,...)

Toxicita

PCBs:
209 kongenerů

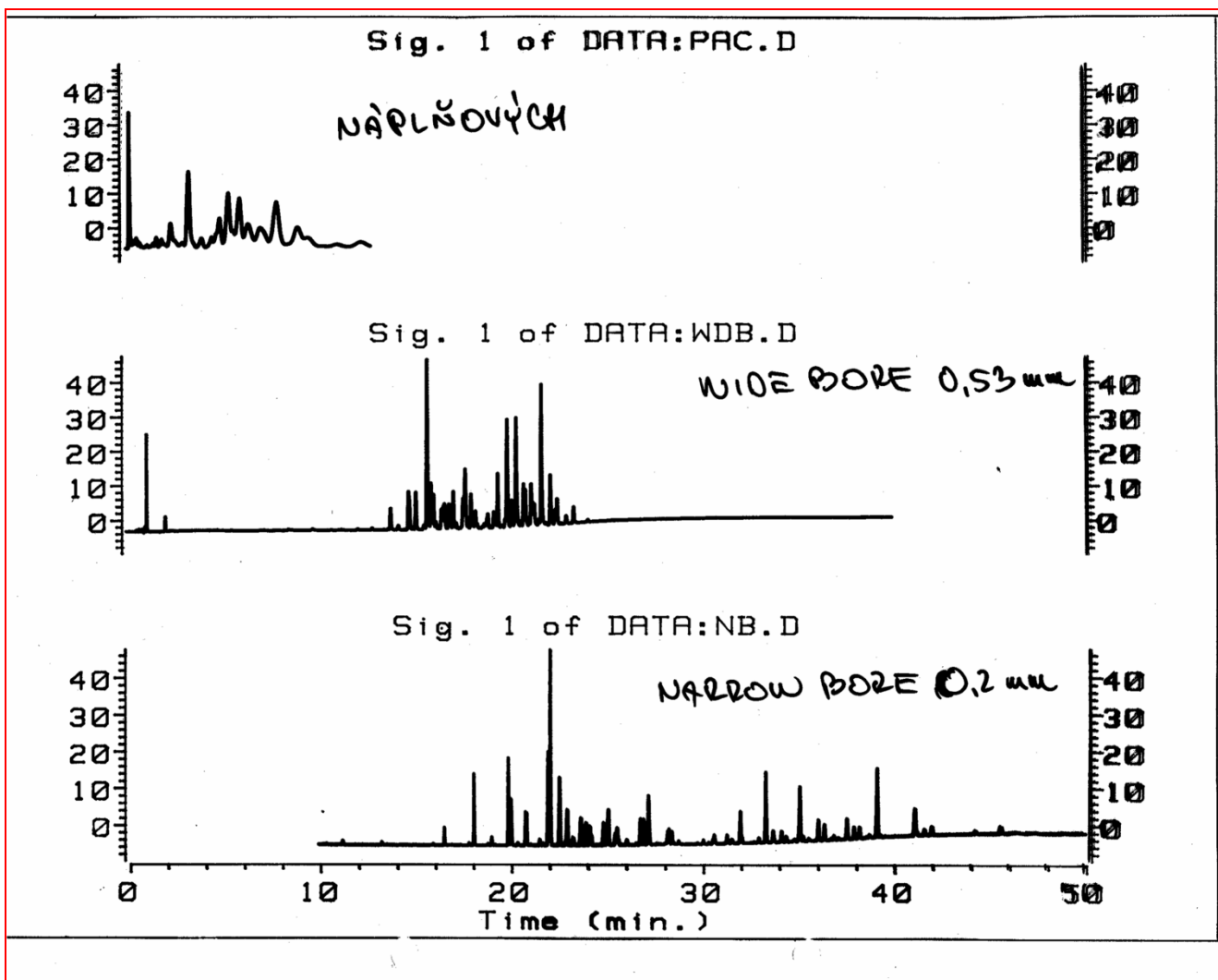
Dioxinům-podobná toxicita WHO TEFs

4 koplární (non-ortho)
8 mono-*ortho*

Vývoj analytiky PCBs

ROK	TECHNIKA, POZNATEK
1966	první zprávy o výskytu PCBs v ekosystému, pro separaci PCBs se používají náplňové kolony a MS detektor pro jejich identifikaci (<i>Jensen 1966</i>)
1969	využití adsorbční chromatografie pro přečišťování biologických vzorků (odstranění lipidů)
1975	zavedení skleněných kapilárních kolon - zlepšení separace PCBs
1980	zjednodušení identifikace (číselná klasifikace) jednotlivých kongenerů použití křemenných kapilárních kolon - zlepšení stability
1982	vytvořena pracovní skupina zaměřená na identifikaci hlavních zdrojů chyb v analytice PCBs ze spektra 209 PCBs vybráno 7 "indikátorových" kongenerů
1983	použití elektronické kontroly teplotního programu - zlepšení reprodukovatelnosti retenčních charakteristik
1984	údaje o syntéze a retenčních charakteristikách všech 209 kongenerů na kapilární koloně s fází SE-54
1985	připraveny referenční materiály certifikované pro 7 tzv. indikátorových kongenerů (BCR CRM č.: 349 a 350), údaje o retenčních charakteristikách na semipolárních a polárních stacionárních fázích aplikace vícerozměrných chromatografických technik
1986	zaměření pozornosti na analýzu toxických (planárních) kongenerů: předseparace toxikologicky významných kongenerů před GC na základě jejich prostorového uspořádání
1988	použití vícerozměrné plynové chromatografie pro stanovení toxických kongenerů v technických směsích PCBs
1989	provedeno kompletní vyšetření směsí Clophenů a Aroclorů pomocí vícerozměrné GC/ECD

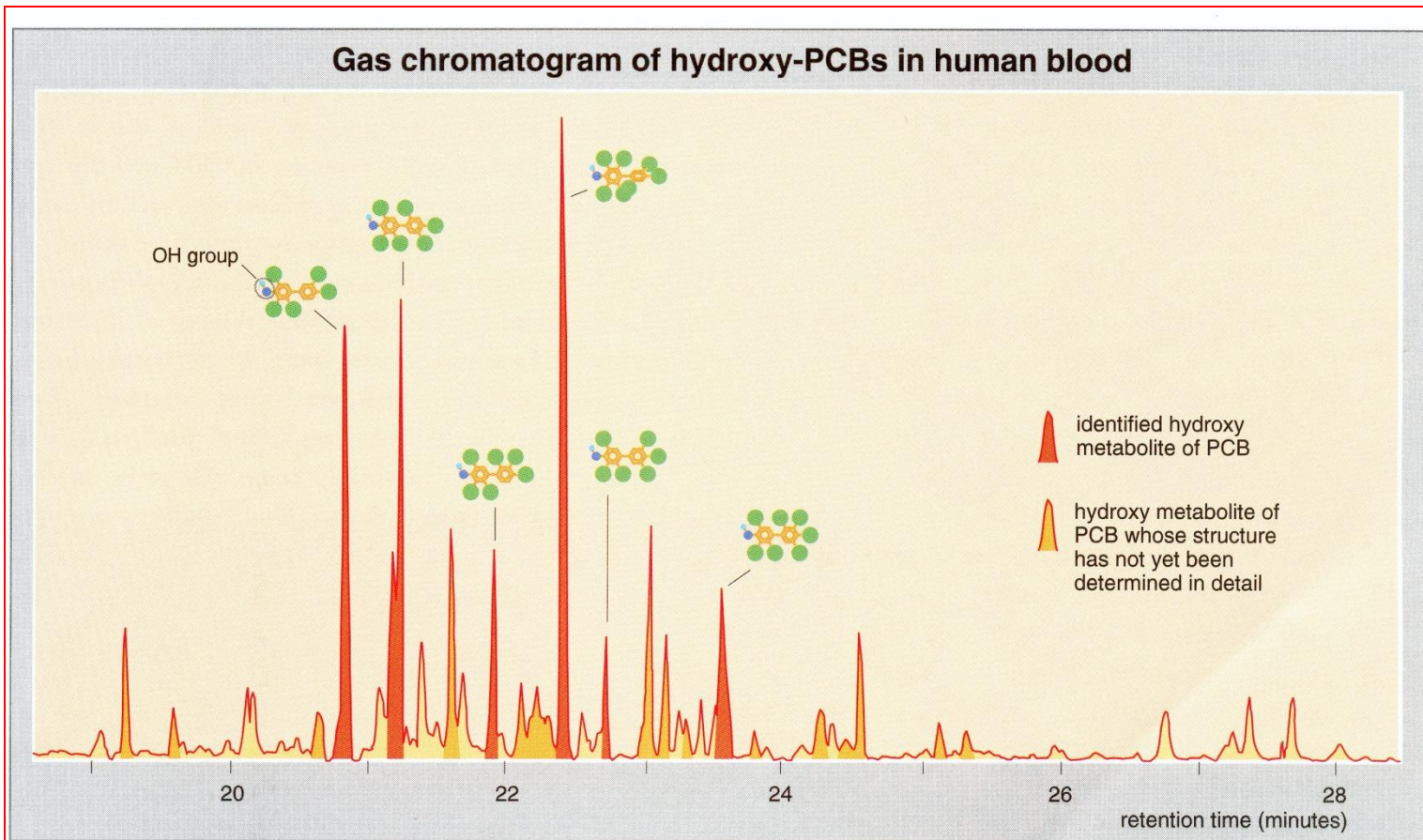
Vývoj analytiky PCBs



PCBs – hlavní body analytického postupu

1. **Izolace lipidického podílu vzorku**
2. **Přečištění vzorku (skupinová separace od koextraktů)**
3. **Frakcionace (separace jednotlivých skupin analytů)**
Nemusí být zařazena za předpokladu dostatečné GC separace analyzovaných kongenerů PCB od interferujících pesticidů a dalších sloučenin.
4. **Identifikace a kvantifikace**

Chromatogram hydroxy-PCBs v lidské krvi



Hydroxy metabolites of PCBs have been found not only in animals, but in human beings as well. Analyses of blood from Swedish blood donors have revealed quite

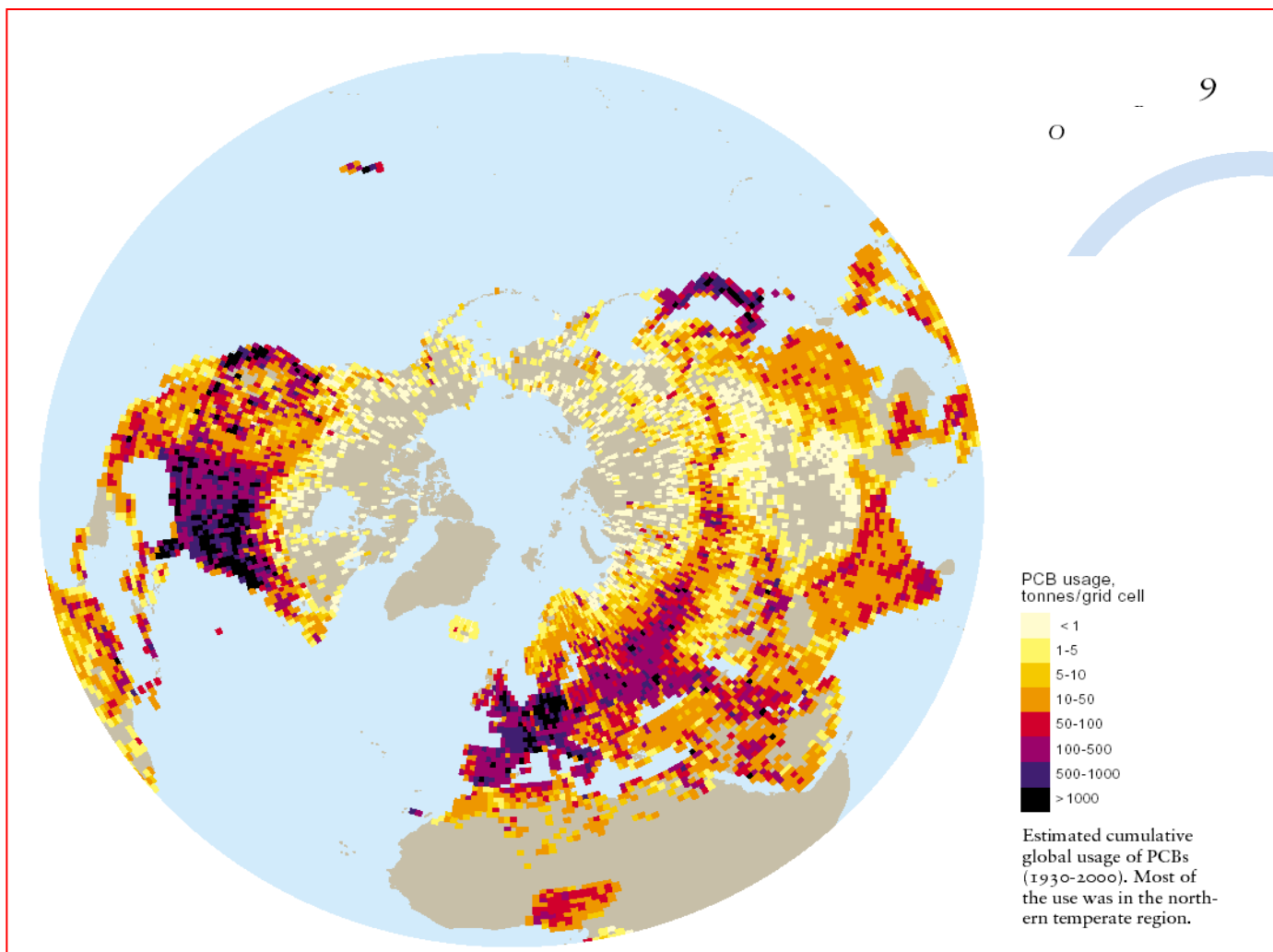
a number of such substances, as the gas chromatogram above shows. Some of the metabolites detected have been identified by comparisons with synthesized standards,

and mass spectrometric data suggest that many of the other peaks also represent different hydroxy-PCBs.

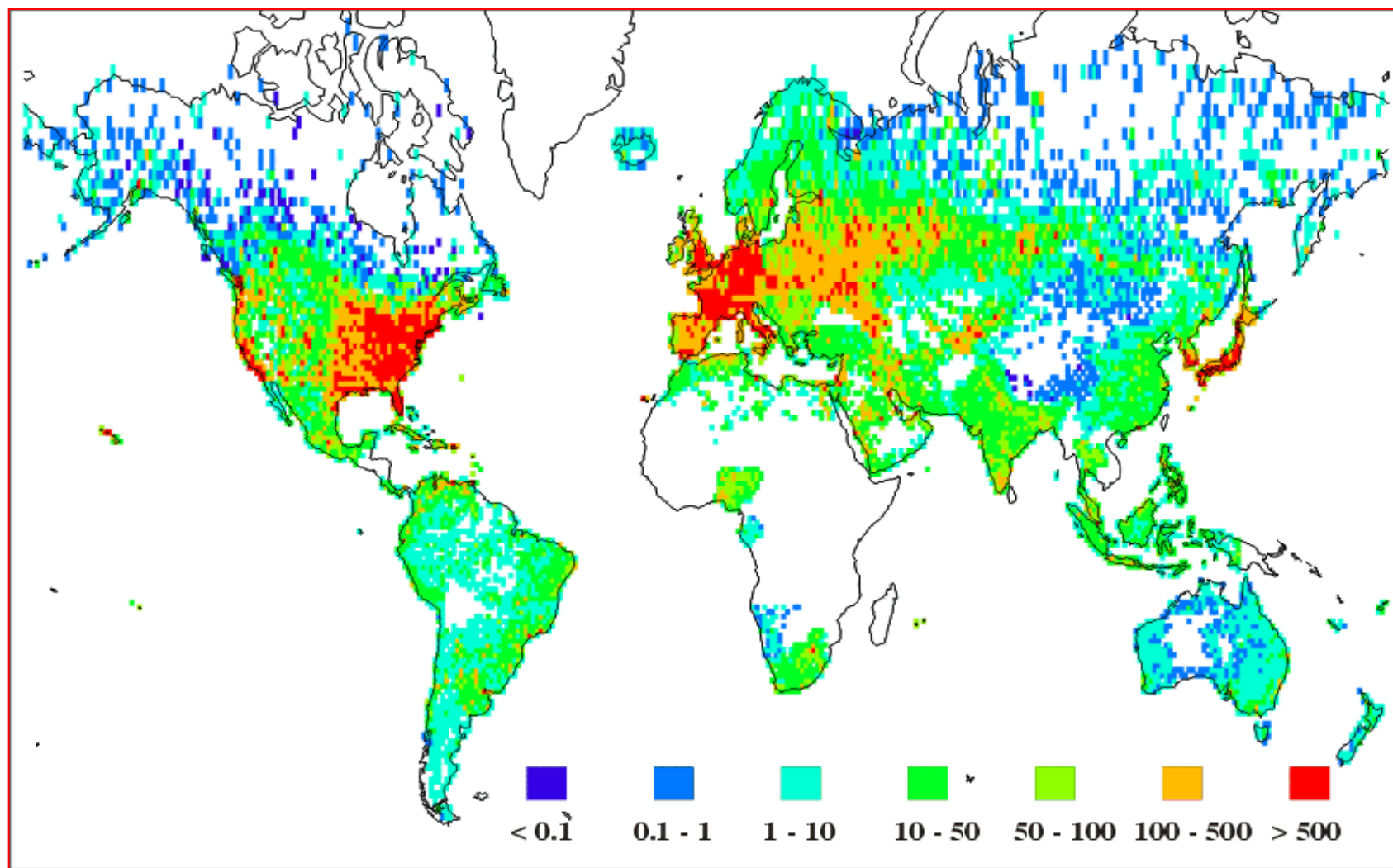
— From Klasson Wehler *et al.* 1997.

Polychlorované bifenyly (PCBs) - zdroje

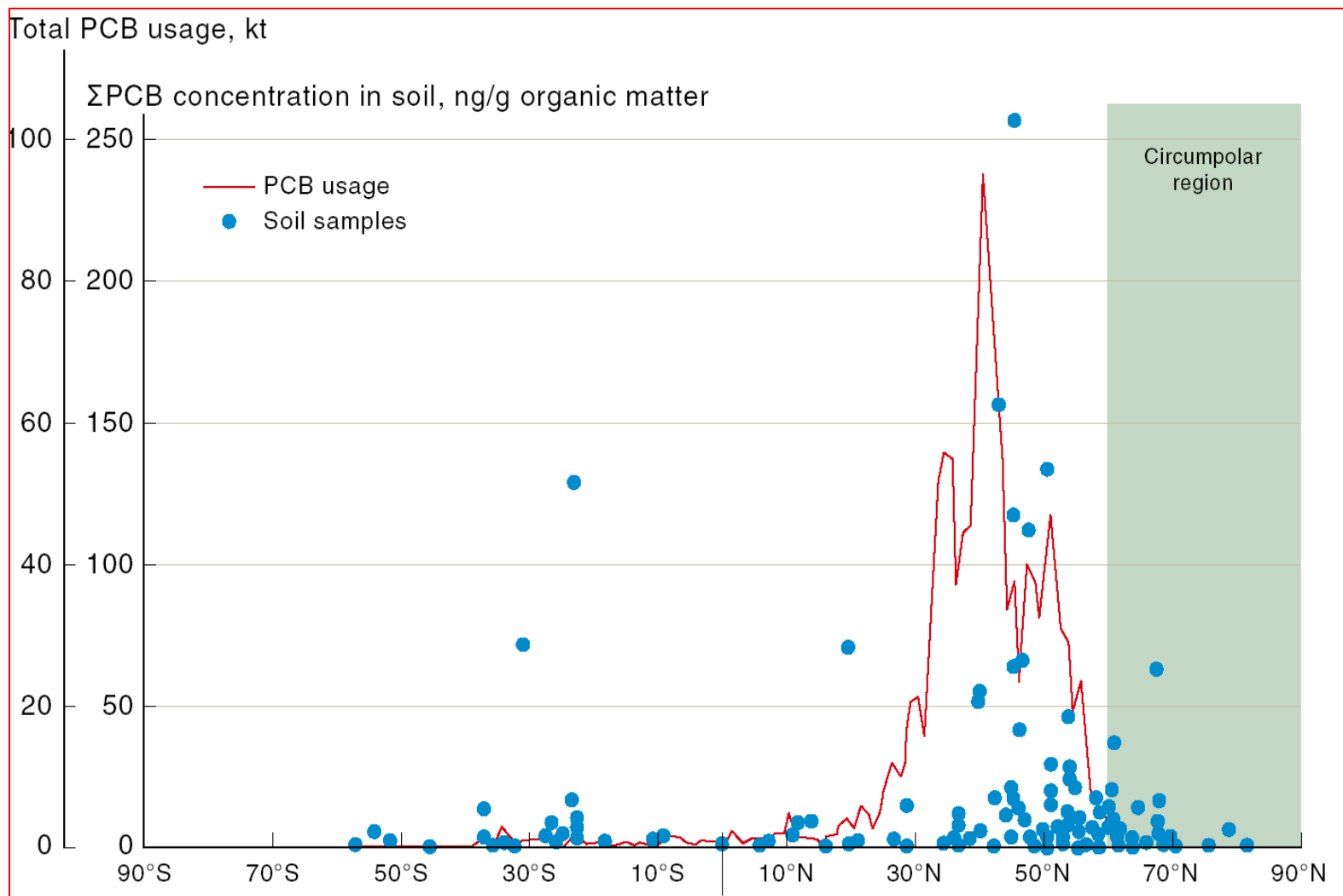
Zdroje PCBs



Globální PCB spotřeba



Globální použití PCBs a jejich obsah v půdách



RBA PTS Projekt

Prioritní zdroje - POPs

◆ Zásoby/Používané PCBs

Kolem 1.7 milionu tun bylo historicky vyrobeno



⊕ Transformátory, kondenzátory, hydraulické kapaliny, uskladněné barely....topné oleje !?

RBA PTS Projekt

- **Prioritní environmentální problémy – POPs**

- ◆ **PCBs continue to show**



- ◆ **in developing countries**



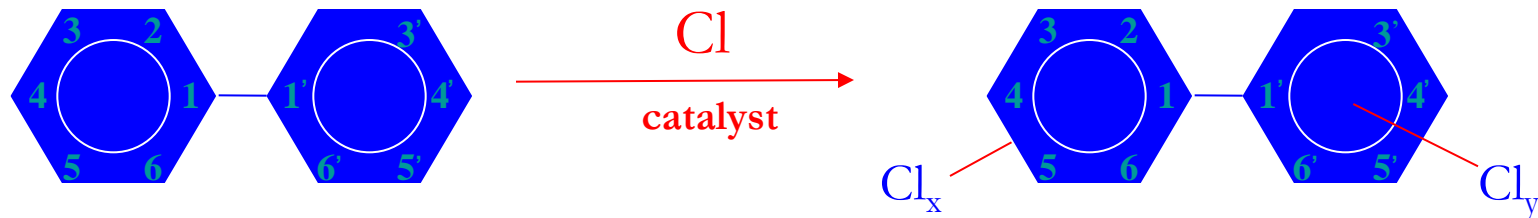
Zdroje POPs



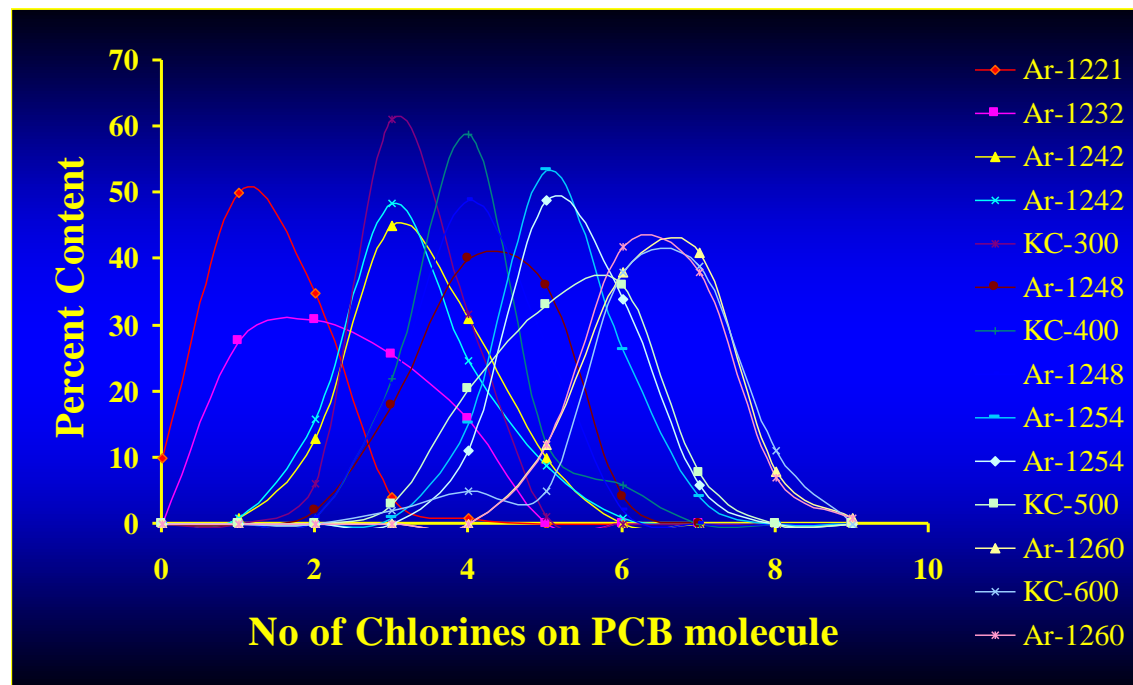
Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Globální PCB produkce



PCBs: Large
variety of
technical
mixtures, 21- 68
% Cl (w/w)



Globální PCB produkce

Celková výroba popsaná v literatuře

Producer	Country	Start	Stop	Amount	Reference
Monsanto	USA	1930	1977	641,246	de Voogt and Brinkman, (1989)
Geneva Ind.	USA	1971	1973	454	de Voogt and Brinkman, (1989)
Kanegafuchi	Japan	1954	1972	56,326	Tatsukawa, (1976)
Mitsubishi	Japan	1969	1972	2,461	Tatsukawa, (1976)
Bayer AG	Germany	1930	1983	159,062	de Voogt and Brinkman, (1989)
Prodelec	France	1930	1984	134,654	de Voogt and Brinkman, (1989)
S.A. Cros	Spain	1955	1984	29,012	de Voogt and Brinkman, (1989)
Monsanto	U.K.	1954	1977	66,542	de Voogt and Brinkman, (1989)
Caffaro	Italy	1958	1983	31,092	de Voogt and Brinkman, (1989)
Chemko	Czechoslovakia	1959	1984	21,482	Schlosserová, (1994)
Orgsteklo	Russia	1939	1990	141,800	AMAP (2000)
Orgsintez	Russia	1972	1993	32,000	AMAP (2000)
Xi'an	China	1960	1979	8,000	Jiang et al. (1997)
TOTAL		1930	1993	1,324,131	

Poland 1.700 t (Sulkowski et al 2003)

Globální PCB produkce

Celková PCB výroba

Výrobky dle obchodního názvu (e.g. Aroclor 1242)

Výroba dle obsahu Cl (w/w)

Roční vážený poměr výroby homologů

Obsah homologů v daném produktu

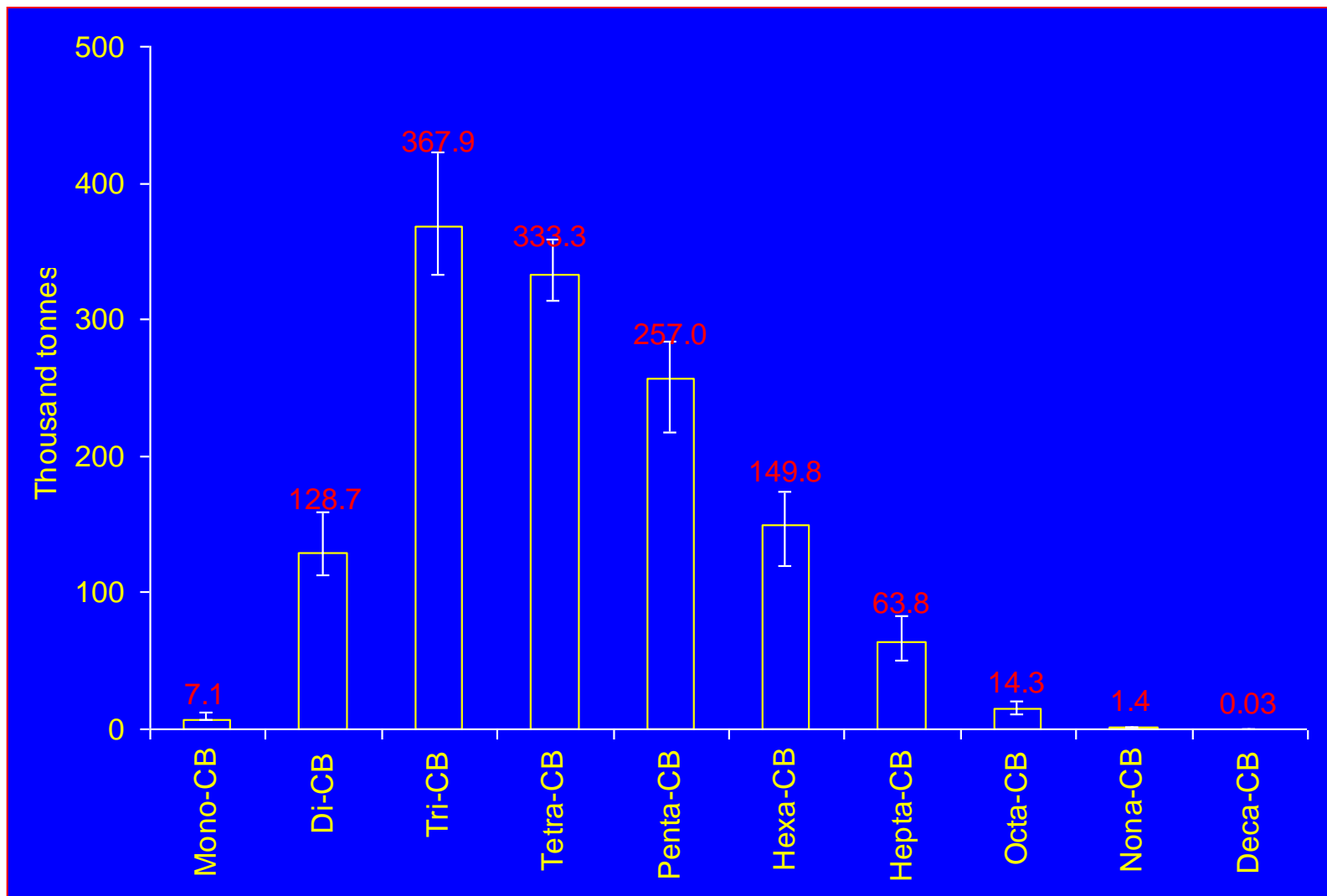
Výroba jednotlivých homologů (10)

Kongenerový obsah v daných produktech

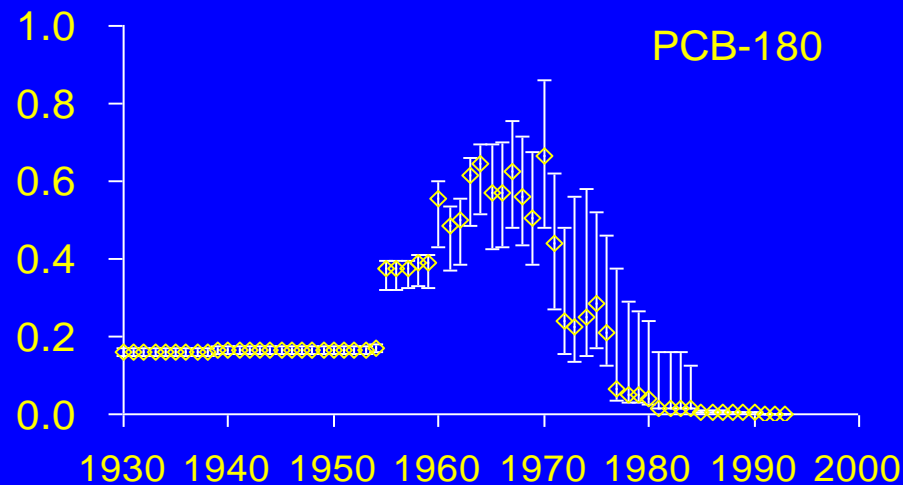
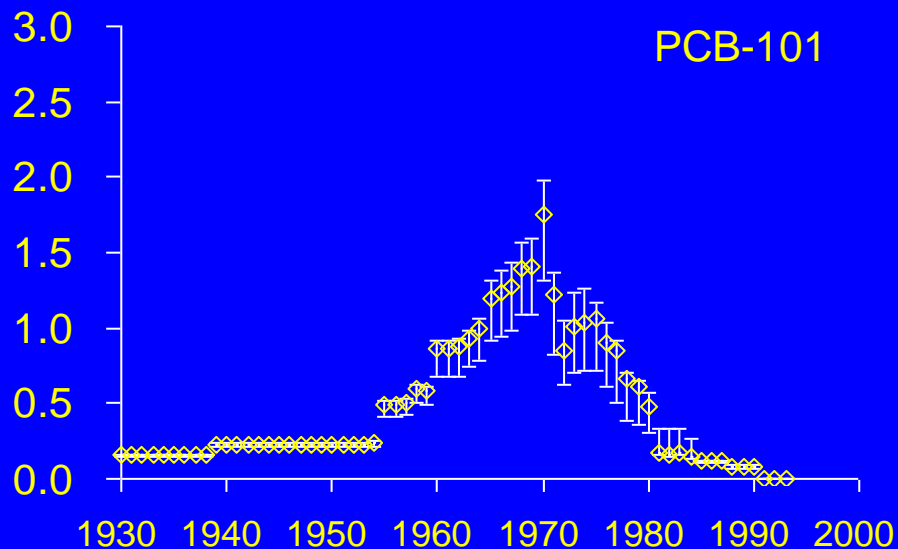
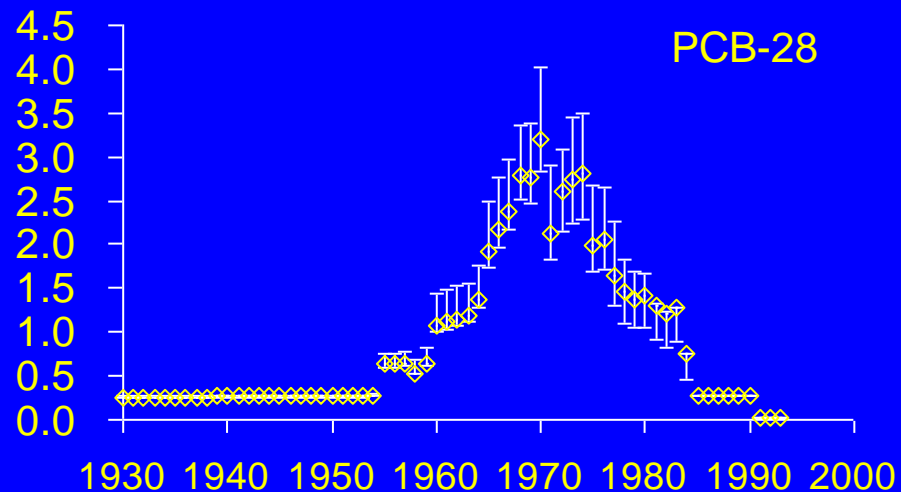
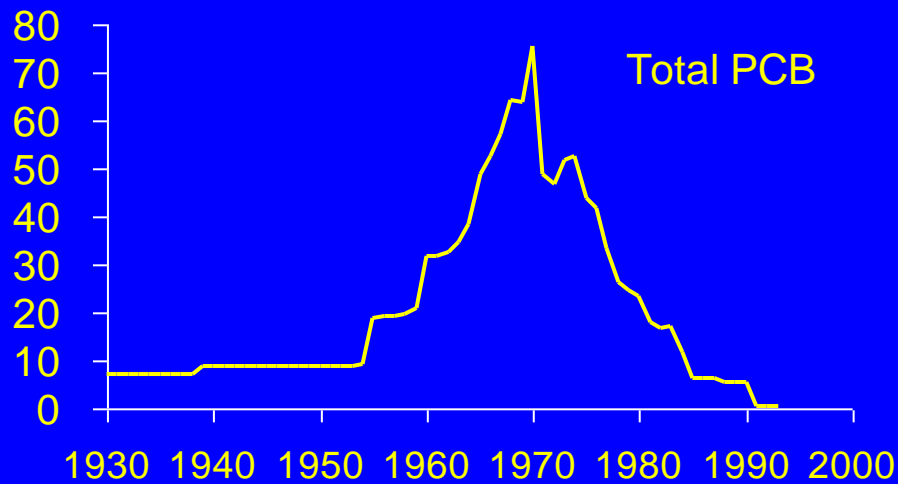
Roční vážený poměr produkce kongenerů

Výroba vybraných kongenerů (22)

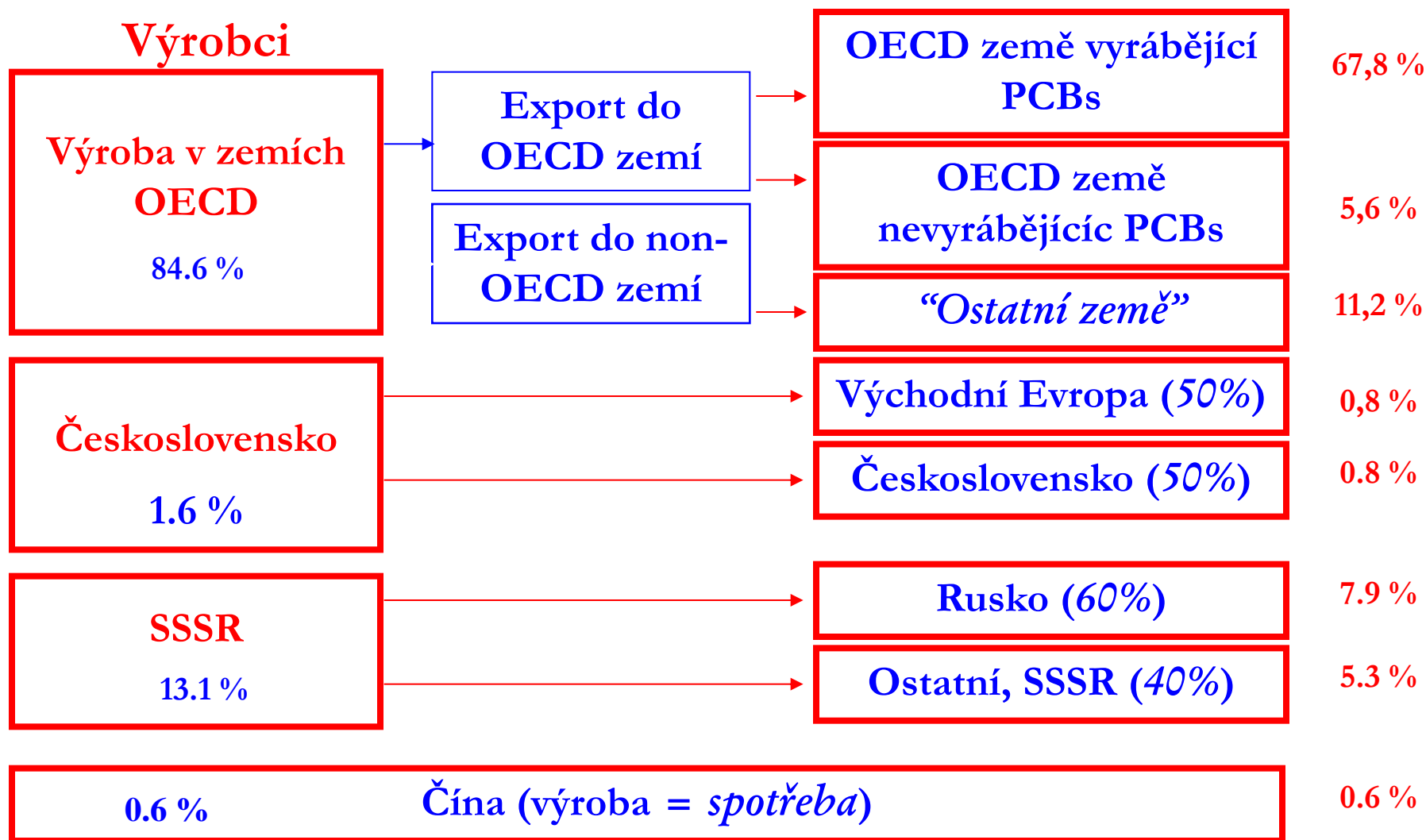
Globální PCB produkce



Globální PCB produkce [kt]



Od výroby ke spotřebě



Od spotřeby k emisím

Zpracování jednoduchého modelu dynamické hmotnostní rovnováhy

SPOTŘEBA (C)

Použité faktory (μ)

Základní předpoklad – primární atmosférické emise jsou řízeny fyzikálně-chemickými vlastnostmi emitovaných látek a teplotou.

VSTUPY PŘI NEHODÁCH (A)

Půdy (s)

Požáry (f)

Nabodilý z nehod (af)

POUŽITÍ (U)

Otevřené (1)

Malé kondenzátory (2)

Částečně uzavřené (3)

Uzavřené (4)

Doby života (k)

Ukládání (df)

LIKVIDACE (D)

Skládky (l)

Otevřené hoření (o)

Spalovny odp. (w)

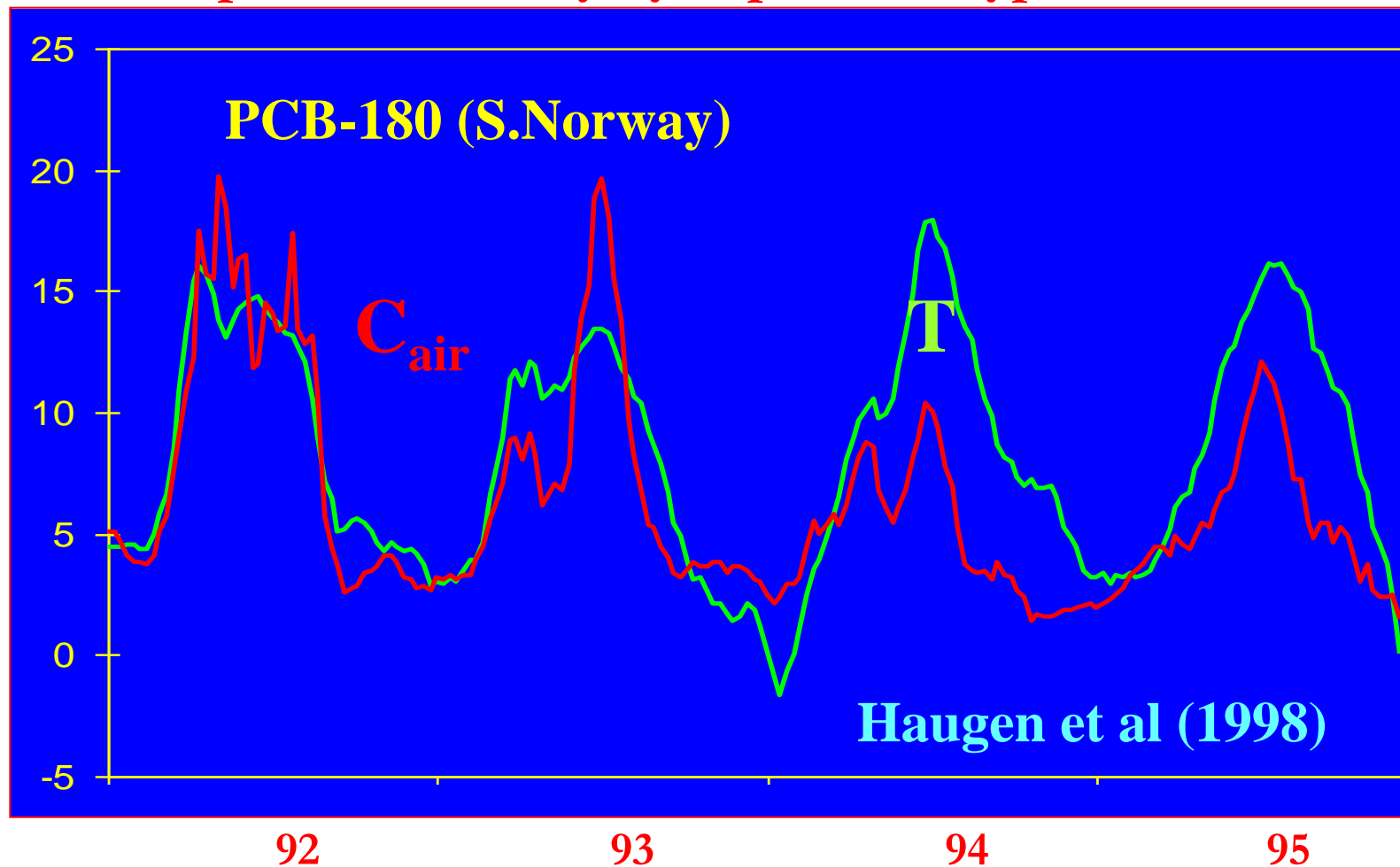
Rozklad (d)

Emisní faktory (ef)

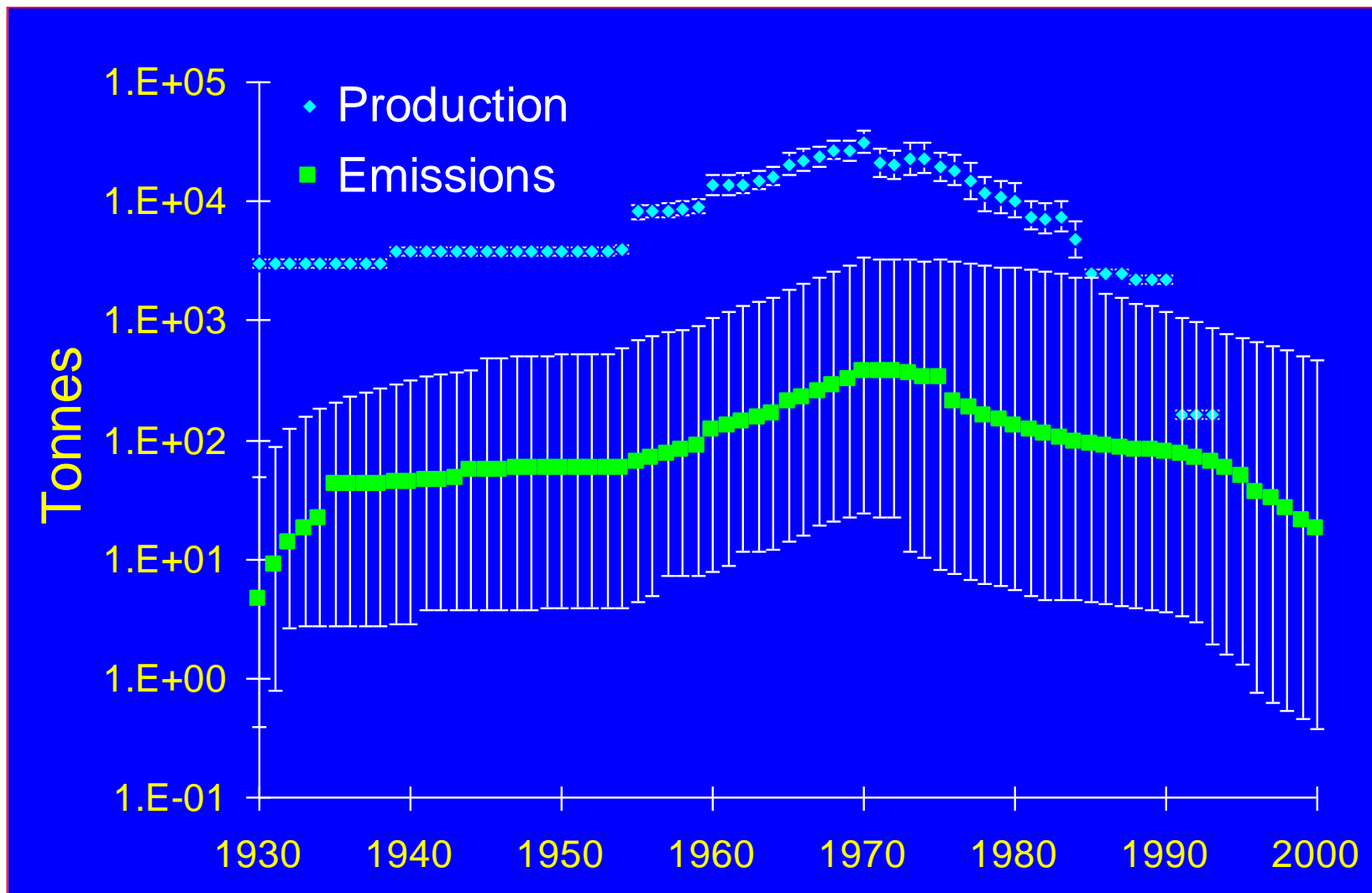
EMISE (E)

Emisní faktory a teplota

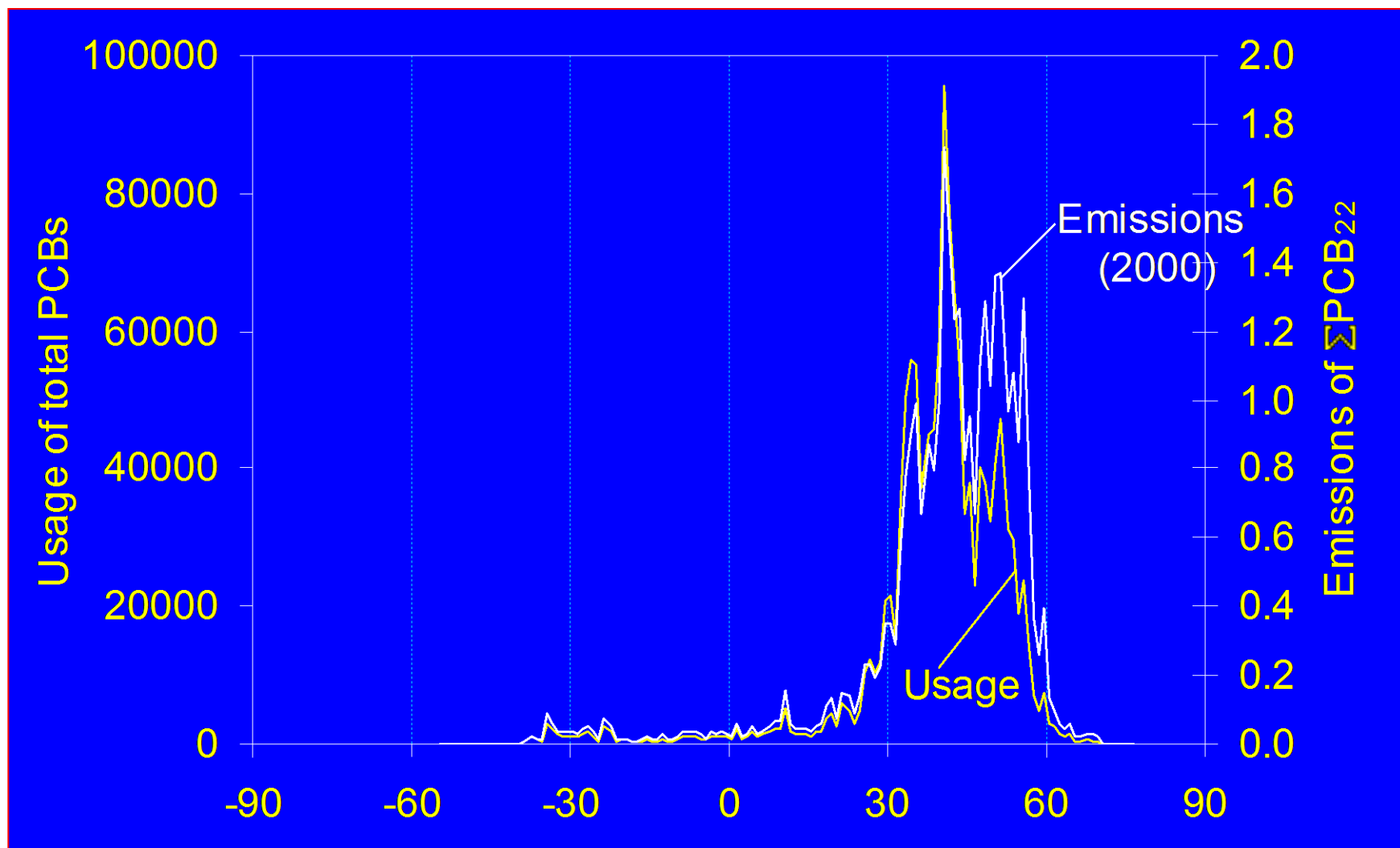
Teplotou-řízené cykly depozice a vypařování



Globální PCB emise (ΣPCB_{22})



Globální PCB emise dle latitud, 2000



Zdroje PCBs

PRIMÁRNÍ ZDROJE VSTUPU PCBs DO PROSTŘEDÍ

Uzavřené systémy

- ↪ Chladicí kapaliny v transformátorech
- ↪ Dielektrické kapaliny ve velkých a malých kondenzátorech
- ↪ Teplonosná media
- ↪ Ohnivzdorné a teplonosné antikoroziční hydraulické kapaliny v důlních zařízeních a vakuových pumpách
- ↪ Použití mazadel

Zdroje PCBs

PRIMÁRNÍ ZDROJE VSTUPU PCBs DO PROSTŘEDÍ

Otevřené systémy:

- ↻ Použití plastifikátorů na bázi PCBs
- ↻ Bezuhlíkový kopírovací papír
- ↻ Lubrifikanty
- ↻ Tiskařské barvy
- ↻ Impregnační materiály
- ↻ Barvy
- ↻ Lepidla
- ↻ Vosky
- ↻ Aditiva do cementů a omítek
- ↻ Materiály na mazání odlévacích forem
- ↻ Materiály používané pro výrobu odlučovačů prachu

Zdroje PCBs

PRIMÁRNÍ ZDROJE VSTUPU PCBs DO PROSTŘEDÍ

Otevřené systémy:

- ↖ Těsnící kapaliny
- ↖ Inhibitory hoření
- ↖ Imerzní oleje
- ↖ Pesticidy
- ↖ Sklárky odpadů
- ↖ Spalování odpadů
- ↖ Pevné a kapaln  materiály obsahující PCBs
- ↖ Lamin tovac   inidla
- ↖ T zk  oleje
- ↖ Samolepicí p sky
- ↖ Balící papír
- ↖ Recyklovan  papír

Zdroje PCBs

SEKUNDÁRNÍ ZDROJE VSTUPU PCB DO PROSTŘEDÍ

↪ Revolatilizace ze sedimentů a půd

↪ Odpařování z aplikovaných barev