

Određivanje polikloriranih naftalena u krutim i tekućim uzorcima

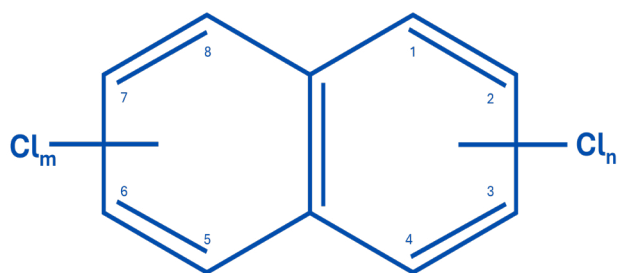
Poliklorirani naftaleni (PCN) klasificirani su kao trajni **organski zagađivači (POPs)** – toksične tvari karakterizirane svojom dugom prisutnošću u okolišu i sklonošću bioakumulaciji u živim organizmima. Posljedično, POPs općenito, uključujući PCN, regulirani su pod Uredbom EU 2019/1021 o POP-ima. ALS Laboratoriji nude analitičke usluge za određivanje ovih spojeva u raznim uzorcima okoliša.



Slika 1: Ilustrativna slika

Uvod u PCN-ove

PCN-ovi su klasa spojeva u kojima su atomi vodika zamijenjeni atomima klora u naftalenskom prstenu. Ukupno je identificirano 75 kongenera prema broju i poziciji atoma klora (pozicije 1 do 8), njihova opća formula je $C_{10}H_{8-n}Cl_n$. Pojedini kongeneri razlikuju se u stupnju kloriranja i fizičko-kemijskim svojstvima. Zbog svoje postojanosti i toksičnosti, PCN-ovi se smatraju značajnim okolišnim zagađivačima.



Slika 2: Opća struktura polikloriranih naftalena

PCN-ovi dijele mnoge kemijske osobine s polikloriranim bifenilima (PCB-ima), poput visoke kemijske i toplinske stabilnosti, male zapaljivosti i lipofilnosti. Ove su karakteristike učinile PCN-ove privlačnima za širok spektar industrijskih primjena tijekom 20. stoljeća.

PCN-ovi su prvi put sintetizirani 1833. godine i korišteni su komercijalno od ranih 1900-ih do 1980-ih.

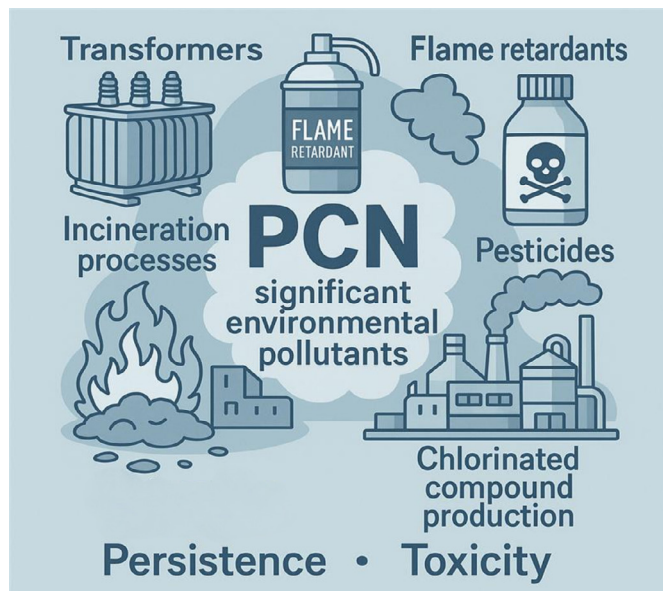
Zbog svoje visoke toplinske stabilnosti, hidrofobnosti i inertnosti, PCN-ovi su korišteni kao dielektrična tekućina u kondenzatorima, izolacijski materijali za žice i kabele, konzervansi za drvo, usporivači, dodaci motornim uljima i kao sirovine za proizvodnju boja. Procijenjena proizvodnja tehničkih PCN-a bila je 150.000–400.000 tona. Povijesna proizvodnja i nepravilna odlaganja predstavljaju značajne izvore onečišćenja okoliša. Osim toga, PCN-ovi se formiraju kao nenamjerni nusproizvodi u raznim industrijskim procesima, kao što su spalionice komunalnog čvrstog otpada, sinteriranje ruda željeza, sekundarna talina bakra i drugi metalurški procesi. Iako je proizvodnja i upotreba PCN-a sada strogo regulirana ili zabranjena, nasljeđe ranije proizvodnje i trenutni nenamjerni ispusti rezultirali su njihovim otkrivanjem u raznim okolišnim medijima i u hrani.

Budući da su PCN-ovi visoko otporni na kemijsku i biološku razgradnju, opstaju u tlu, sedimentu, vodi i atmosferi desetljećima. Njihova niska topljivost u vodi i visok afinitet za organska otapala omogućuju im da se bioakumuliraju u živim organizmima i biomagnificiraju duž lanca ishrane. Niže klorirani PCN-ovi (mono- ili dikloronaftaleni) su obično uljaste tekućine koje se nalaze u plinovitom stanju, dok su visoko klorirani kongeneri (poput heksa-, hepta- ili oktakloronaftalena) voskaste čvrste tvari koje se obično drže za čestice i akumuliraju u sedimentima.

Zdravstveni rizici za ljude povezani s PCN-ima

Izloženost PCN-ima povezana je s raznim negativnim zdravstvenim učincima, kao što su neurotoksičnost, hepatotoksičnost, suzbijanje imunološkog sustava i poremećaji endokrinog sustava, što može uzrokovati reproduktivne i razvojne probleme. Više klorirani PCN-i, posebno heksakloronafaleni, posebno su toksični i mogu djelovati slično dioksinima. Zbog svoje postojanosti, toksičnosti i bioakumulacije, PCN-i su dodani u Stockholmsku konvenciju 2015 godine.

Točno kvantificiranje emisija PCN-a ključno je za učinkovito upravljanje politikama i rizicima. Iako su globalni resursi ograničeni, nedavne studije identificiraju ključne izvore, uključujući proizvodnju željeza i čelika, spaljivanje otpada i industriju nekovinskih metala. Novi globalni izvori emisija, koji koriste metode modeliranja i analizu atmosferskog transporta, ključni su za razumijevanje distribucije PCN-a i usmjeravanje ciljanih strategija smanjenja radi minimiziranja rizika za okoliš i zdravlje.



Slika 3: Izvori PCN-a u okolišu

Reference

Tehnička specifikacija ISO/TS 16780.

Uredba EU 2019/1021 o postojanim organskim onečišćujućim tvarima.

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.

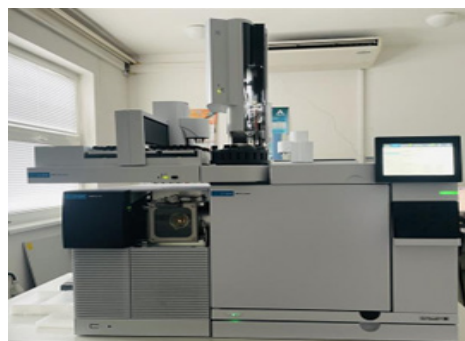
Određivanje PCN-a u ALS laboratorijima

U ALS-u koristimo najmoderniju analitičku metodu za određivanje PCN-a koja obuhvaća određivanje kloriniranih skupina od monokloronafalena do oktakloronafalena i, ako je potrebno, odabrane kogenere (Tablica 1) u otpadnim, tekućim i čvrstim matricama.

Tablica 1: Popis PCN spojeva analiziranih u ALS laboratorijima

Ciljni analiti		
Kongeneri i njihova identifikacija		Kloro-homologna skupina
1-Kloronafalen	PCN #1	Mono-CN1
1,4-Dikloronafalen	PCN #5	Di-CN
1,4,6-Trikloronafalen	PCN #24	Tri-CN
2,3,6,7-Tertakloronafalen	PCN #48	Tetra-CN
1,2,3,6,7-Pentakloronafalen	PCN #54	Penta-CN
1,2,4,5,7,8-Heksakloronafalen	PCN #72	Hexa-CN
1,2,3,4,5,6,7-Heptakloronafalen	PCN #73	Hepta-CN
Oktakloronafalen	PCN #75	Octa-CN

Za te svrhe koristimo plinsku kromatografiju u kombinaciji s masenom spektrometrijom visokog razlučivanja (GC-HRMS) ili plinsku kromatografiju u kombinaciji s dvojnomo spektroskopijom masa s trostrukim kvadrupolom (GC-MS/MS). Obje tehnike koriste elektronsku ionizaciju i temelje se na metodi razrjeđivanja izotopa koja koristi standarde označene izotopima, osiguravajući visoku točnost i pouzdanost rezultata. Razvijena metoda postiže granice kvantifikacije definirane Uredbom EU 2019/1021 o postojanim organskim kontaminantima, što je čini pogodnom za usporedbu rezultata s zakonski utvrđenim granicama.



Slika 4: GC/MS/MS (QqQ) instrument korišten za analizu PCN-a