

JERZY FALANDYSZ^{1,2}, SACHI TANIYASU², MAGDALENA FLISAK¹,
AGNIESZKA ŚWIĘTOJAŃSKA¹, YUICHI HORII², NOBUYASHI HANARI²,
NOBUYOSHI YAMASHITA²

SKŁAD KONGENERÓW CHLOROBIFENYLU W PREPARACIE CHLOROFEN

COMPOSITION OF CHLOROBIPHENYL CONGENERS IN THE CHLOROFEN FORMULATION

¹Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii
Uniwersytet Gdański
80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 19
Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz
e-mail: jfalandy@chemik.chem.univ.gda.pl

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
Environmental Measurement Group (EMTECH)
16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan
Kierownik: dr N. Yamashita
e-mail: nob.yamashita@aist.go.jp

Przedstawiono wyniki analizy jakościowej i ilościowej składu chlorobifenyli (PCBs) w polskim preparacie technicznym tych związków o nazwie Chlorofen. Chlorobifenylnie tworzące Chlorofen rozdzielano, wykrywano i identyfikowano, odpowiednio, techniką wysokorozdzielczej chromatografii gazowej w połączeniu z niskorozdzielczą spektrometrią mas (HRMS-LRMS), dwuwymiarowej wysokosprawnej chromatografii cieczowej (2D-HPLC) oraz wysokorozdzielczej chromatografii gazowej w połączeniu z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (HRGC-HRMS).

WSTĘP

Polichlorowane bifenylnie (PCB), nazywane też chlorobifenylnami (CB), a dawniej polichlorowanymi dwufenylnami, to substancje, które wytwarzano w latach 1929-1995 w kilkunastu miejscach na świecie. Ogółem wyprodukowano około 1,5 mln ton PCB i znalazły one wiele różnorodnych zastosowań do celów przemysłowych [1, 3, 6, 8, 10]. Z uwagi na specyficzne i zarazem bardzo cenne w praktyce technologicznej właściwości chlorobifenyli, takie jak: odporność na fizyczne, chemiczne i biologiczne czynniki degradujące (trwałość, brak reaktywności), niepolarność, hydrofobowość, dielektryczność, niepalność czy znikoma lotność, związki te w latach 1930-1960 wydawały się być idealnymi substancjami dla

bardzo wielu zastosowań w różnych dziedzinach techniki. Spośród wytworzonej masy PCB większość zużyto do produkcji materiałów i urządzeń stosowanych w przemyśle, a zwłaszcza w urządzeniach elektromagnetycznych stosowanych w przemyśle energoelektrycznym (transformatory, kondensatory, wyłączniki, przelączniki, luzowniki, sterowniki, itd.). Zatem PCB przypisano miano chemikaliów przemysłowych.

Z upływem lat PCB okazały się być substancjami niebezpiecznymi jako zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Uwolnione ze źródeł na długo stają się trwałym składnikiem atmosfery, hydrosfery, litosfery i biosfery – zanieczyszczają powietrze atmosferyczne, wody powierzchniowe, glebę i osady dennie skąd dalej migrują do łańcuchów troficznych ludzi i zwierząt [2, 4, 7, 9, 11, 16]. Duża trwałość w środowisku przyrodniczym, zanieczyszczanie żywności a także biokumulacja i biomagnifikacja w kolejnych ogniach zależności troficznych tak substancji macierzystych jak i niektórych metabolitów (metylosulfonylochlorobifenyle), łącznie z oznakami szkodliwego wpływu na zdrowie ludzi i zwierząt w warunkach realnego narażenia środowiskowego sprawiły, że ostatecznie PCB uznano za substancje niepożądane, które należy całkowicie wyeliminować [3, 6].

Polichlorowane bifenyle, syntetyzowano na dużą skalę m. in. w zakładach chemicznych w takich miejscowościach jak Anniston, stan Alabama, USA (preparaty Aroclor) oraz Stražke na Słowacji (preparaty Delor) [10-12]. W obu wymienionych miejscowościach z uwagi na wielkość i względnie długi okres produkcji PCBs, doprowadzono w skali lokalnej a nawet regionalnej do bardzo silnego zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego i żywności, a w konsekwencji narażenia zdrowia ludzi i zwierząt oraz dużych strat ekonomicznych.

W Polsce na niezbyt dużą skalę produkowano dwa preparaty chlorobifenyle o nazwie Chlorofen i Tarnol [5, 6]. Chlorofen, wytwarzano w Zakładach Chemicznych w Ząbkowicach (Dąbrowa Górnicza) w latach 1966-1970.

Pod akronimem PCB należy rozumieć mieszaninę do 209 teoretycznie możliwych kongenerów chlorobifenyle. W oryginalnych preparatach technicznych tworzonych przez chlorobifenyle, np. takich jak Aroclor, Delor czy Chlorofen, poszczególne kongenery występują w bardzo różnych proporcjach, a niektórych nie ma.

Chlorobifenyle w warunkach syntezy przemysłowej otrzymuje się na drodze chlorowania roztopionego bifenyle chlorem w obecności katalizatora. Otrzymany produkt techniczny zawsze jest mieszaniną o różnym składzie jakościowym i ilościowym tworzących go kongenerów chlorobifenyle [3]. Chlorofen ma konsystencję lepkawej i nieco twardej brunatnożółtej żywicy. Techniczne preparaty PCB rafinowane na ogół są bezbarwne a odznaczają się charakterystyczną wonią chlorobifenyle. Z pośród licznej grupy tylko nieliczne, np. Aroclor 1260 czy Aroclor 1262, pod względem właściwości fizykochemicznych i składu chemicznego wydają się być najbardziej podobne do Chlorofenu. Oba wymienione preparaty są koloru żółtawego i są one produktami o konsystencji stałej, a w temperaturze pokojowej oba są zdecydowanie twardsze niż Chlorofen.

Chlorofen już wcześniej był obiektem badań, co do składu jakościowego i ilościowego tworzących go chlorobifenyle. Wykorzystując wysokorozdzielczą chromatografię gazową (HRGC) w połączeniu z rozdziałem i detekcją niskorozdzielczą spektrometrią mas (LRMS), detekcję z pomocą detektora wychwyty elektronów (ECD), a także analizę techniką kapilarnej chromatografii gazowej i wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRGC-HRMS) ustalono, że Chlorofen tworzą głównie hepta-, okta-, hekso- i nonachlorobifenyle [5, 14].

Celem niniejszych badań było określenie składu jakościowego i ilościowego chlorobife-

nyli tworzących Chlorofen, łącznie z silnie toksycznymi planarnymi kongenerami, takimi jak: 3,3',4,4'-TeCB (nr 77), 3,4,4',5-TeCB (nr 81), 3,3',4,4',5-PeCB (nr 126) i 3,3',4,4',5,5'-HxCB (nr 169), odpowiednio, bez i z zastosowaniem frakcjonowania składników techniką dwuwymiarowej wysokosprawnej chromatografii cieczowej (2D-HPLC) z użyciem dwóch rodzajów złożeń – węglowego (Hypercarb) i z krzemianem pyrenyłu (PYE). Planarne chlorobifenyli po frakcjonowaniu techniką HPLC rozdzielano, wykrywano, identyfikowano i oznaczano ilościowo techniką HRGC-HRMS.

MATERIAŁ I METODY

Preparat

Preparat techniczny PCB Chlorofen pochodził z Zakładów Chemicznych w Dąbrowie Górniczej, a jego próbkę otrzymano w podarunku z Zakładu Farmakologii i Toksykologii Instytutu Weterynarii w Puławach.

Analiza

Orto- i mono-orto chlorobifenyli. Próbkę Chlorofenu rozpuszczono w *n*-heksanie a rozdziel, detekcję i identyfikację *orto*- i *mono-orto* podstawionych chlorobifenyli przeprowadzono metodą niskorozdzielczej chromatografii gazowej (LRGC) i wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRMS). Rozdział prowadzono w kolumnie kapilarnej (długość 30 m, śr. wewn. 0,25 mm) pokrytej fazą nośną DB-1 (100% dimetylopolysiloksan) o grubości błony 0,25 μm (J&W Scientific, Folsom, CA, USA) zamontowanej w chromatografie typ Hewlett-Packard 6890 GC połączonym ze spektrometrem mas typ Hewlett Packard 5973. Temperaturę pieca chromatografu programowano zaczynając od 70°C (przetrzymanie przez 1 min.) do 180°C, zwiększając grzanie w tempie 15°C/min, a następnie do 210°C w tempie 1,5°C/min, z przetrzymaniem w fazie końcowej przez 15 min.

Jonizację przeprowadzano przy pomocy wiązki elektronów (70 eV) z selektywną rejestracją jonów (SIM). Źródło jonów utrzymywano w temperaturze 230°C a interfejs w 280°C. Monitorowano dwa najintensywniejsze jony molekularne klastru 222,0 i 224,0 m/z dla natywnych Di-CBs, 256,0 i 258,0 dla TrCBs, 289,9 i 291,9 dla TeCBs, 325,9 i 327,9 dla PeCBs, 359,8 i 361,8 dla HxCBs, 393,8 i 395,8 dla HpCBs, oraz 427,8 i 429,8 dla OcCBs. Chlorobifenyli, od di- do okta-CB, obecne w Chlorofenie identyfikowano jakościowo i ilościowo w oparciu o znany jakościowo i ilościowo skład chlorobifenyli tworzących równoważną mieszaninę preparatów technicznych PCBs serii Kanechlor (Kanechlor 300, 400, 500 i 600 dodanych w stosunku 1:1:1:1; Equi-Kanechlor) [13]. W niniejszych badaniach nie oznaczono zawartości i składu nonachlorobifenyli oraz dekachlorobifenyli.

Non-orto-chlorobifenyli. Analizę jakościową i ilościową planarnych *non-orto* chlorobifenyli w Chlorofenie prowadzono z wykorzystaniem techniki dwuwymiarowej wysokosprawnej chromatografii cieczowej (2D-HPLC), wydzielając je od będących w znacznym nadmiarze *orto*- i *mono-orto* kongenerów na złożeń z węglem grafityzowanym oraz krzemianem pyrenyleny, a dalej badając techniką HRGC-HRMS.

Kolumna ze złożem węgla grafityzowanego, o strukturze porowatej i wielkości ziaren 7 μm (Hypercarb, Hypersil, USA), miała długość 10 cm i średnicę wewnętrzną 4,6 mm. Po przepłukaniu złoża kolejno z 20 cm³ 50% dichlorometanu w *n*-heksanie i 50 cm³ toluenu wstrzykiwano do kolumny 150 mm³ rozcieńzonego *n*-heksanowego roztworu Chlorofenu o stężeniu 290 μg/cm³.

Kolumnę Hypercarb-HPLC przemywano roztworem 50% dichlorometanu w *n*-heksanie przy przepływie w tempie 2,5 cm³/min (20 cm³; frakcja 1), a dalej przemywano w przeciwnym kierunku toluenem (50 cm³; frakcja 2). Frakcja 1 zawierała *orto*- podstawione kongenery chlorobifenyli i była odrzucała, a frakcję 2 mikrozatężano do 100 mm³. Podwielokrotność ekstraktu wstrzykiwano do kolumny kapilarnej i poddawano dalszemu frakcjonowaniu techniką HPLC na złożu z krzemianem pyrenyleny (kolumna długości 25 cm, średnica wewnętrzna 4,6 mm, ziarna wielkości 5 μm) (PYE, Nacalai

Tesque, Japan). Po przemyciu złoza z krzemianem pyrenyłu roztworem 10% dichlorometanu w *n*-heksanie (27 cm³) wstrzykiwano 50 mm³ podwielokrotność frakcji 2. Wyciek z kolumny PYE-HPLC, zawierający non-*orto* chlorobifenyle i inne planarne związki dioksynopodobne nieomawiane w tej pracy, zbierano w czterech frakcjach wymywając składniki roztworem 10% dichlorometanu w *n*-heksanie (27 cm³) i dichlorometanem (48 cm³). Pracowano z użyciem chromatografu cieczowego typ LC-10AD (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), z pompą tłoczącą rozpuszczalniki typ LC-10 AD Shimadzu.

Pierwsza frakcja wymywana z 10 cm³ porcją rozpuszczalnika zawierała non-*orto* planarne chlorobifenyle nr 77, 81, 126 i 169. Wyciek mikrozażęzono do objętości 100 mm³ wstrzykiwano do kolumny kapilarnej (długość 39 m, średnica wewnętrzna 0,25 mm) pokrytej fazą ciekłą DB-17 o grubości błony 0,25 μm (J&W Scientific, Folsom, CA, USA) i zamontowanej w chromatografie gazowym typ Hewlett-Packard 6890 GC w zestawie z wysokorozdzielczym spektrometrem mas typ JEOL JMS-7000. Ciśnienie na szczycie kolumny wynosiło 120 kPa. Temperaturę komory pieca chromatografu gazowego programowano w zakresie od 70°C (z przetrzymaniem przez 1 min) do 200°C, z nagrzewaniem w tempie 15°C/min, a następnie do 270°C, z nagrzewaniem w tempie 4°C/min i z przetrzymaniem na końcu procesu przez 15 min. Jonizację prowadzono za pomocą wiązki elektronów (o energii 38 eV i natężeniu jonów 500 mA) z selektywną rejestracją jonów (SIM) i przy zdolności rozdzielczej przekraczającej 10 000 jednostek atomowych masy (10 % ścieżka). Temperatura źródła jonów wynosiła 270°C, złącza 270°C, a natężenie prądu wynosiło 500 μA.

Planarne chlorobifenyle monitorowano poprzez rejestrację dwóch najintensywniejszych jonów molekularnych klasteru przy 289,9224 i 291,9194 m/z dla natywnych oraz 301,9626 i 303,9597 dla znakowanych izotopowo ¹³C₁₂ TeCBs; 325,8804 i 327,8775 (natywne), oraz 337,9207 i 339,9178 (¹³C₁₂ znakowane) dla PeCBs; 359,8415 i 361,8385 (natywne), oraz 371,8817 i 373,8788 (¹³C₁₂ znakowane) dla HxCBs; oraz 393,8025 i 395,7995 (natywne), oraz 405,8428 i 407,8398 (¹³C₁₂ znakowane) HpCBs.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badania składu jakościowego i ilościowego chlorobifenyli tworzących Chlorofen zestawiono w Tabeli I. Skład i zawartość od di- do nona-CBs w Chlorofenie badano już wcześniej prowadząc rozdział w kolumnie kapilarnej również pokrytej fazą DB-1 w połączeniu z techniką niskorozdzielczej spektrometrii mas (LRMS; detektor masowy, MSD). Z kolei dekachlorobifenyl w Chlorofenie oznaczano metodą GC/ECD. Dodatkowo planarne chlorobifenyle nr 77, 126 i 169 oznaczano po wzbogaceniu na manualnie sporządzonym złożu z węglem aktywowanym oraz rozdziałem i detekcją techniką niskorozdzielczej spektrometrii mas [5].

W obecnych badaniach w składzie Chlorofenu wyodrębniono 103 piki pochodzące potencjalnie od 121 chlorobifenyli reprezentujących grupy homologów od di- do oktachlorobifenylu (Ryc. 1, Tab. I i II), ale nie oznaczano jakościowo i ilościowo monochlorobifenyli, nonachlorobifenyli i dekachlorobifenylu.

Dichlorobifenyle. Spośród teoretycznie możliwych 12 izomerów dichlorobifenylu w Chlorofenie identyfikowano 2,4-/2,5-DiCB (nr 7/9) i 4,4'-DiCB (nr 15) (Tab. I) obecne w stężeniu 30-40 mg/kg. Wcześniej, stosując HRGC/LRMS nie wykryto tych izomerów.

Trichlorobifenyle. Spośród teoretycznie możliwych 24 izomerów trichlorobifenylu w Chlorofenie zidentyfikowano 2,2',5-TrCB (nr 18) i 2,4,4'-/2,4',5-TrCB (nr 28/31) występujące w stężeniu 20 mg/kg, a nie wykryto obecności 3,4,4'-TrCB (nr 37) i 2,3,3'-TrCB (nr 20).

Tabela I. Skład i zawartość (% wagowo) chlorobifenyli w Chlorofenie
Composition and content (% w/w) of chlorobiphenyl congeners in Chlorofen

IUPAC No.	Struktura	Chlorofen	
		HRMS	ECD
Dichlorobifenyle			
6	2,3'-DiCB	0,000	
7/9	2,4-/2,5-DiCB	0,004	
8	2,4'-DiCB	0,000	
15	4,4'-DiCB	0,003	
4	2,2'-DiCB	0,000	
U2CB	DiCB	0,000	
DiCBs		0,007	
Trichlorobifenyle			
16/32	2,2',3-/2,4',6-TrCB	0,000	
17	2,2',4-TrCB	0,000	
18	2,2',5-TrCB	0,002	
19	2,2',6-TrCB	0,000	
20	2,3,3'-TrCB	0,000	<0,01
24	2,3,6-TrCB	0,000	
28/31	2,4,4'/2,4',5-TrCB	0,002	0,01
33	2,3',4'-TrCB	0,000	
34	2,3',5'-TrCB	0,000	
37	3,4,4'-TrCB	0,000	0,01
U3CB	TrCB	0,000	
U3CB	TrCB	0,000	
TrCBs		0,004	
Tetrachlorobifenyle			
40	2,2',3,3'-TeCB	0,000	
41	2,2',3,4'-TeCB	0,000	<0,01
42	2,2',3,4'-TeCB	0,000	
44	2,2',3,5'-TeCB	0,000	
47	2,2',4,4'-TeCB	0,000	
49/69	2,2',4,5'-/2,3',4,6'-TeCB	0,001	
51	2,2',4,6'-TeCB	0,000	

52	2,2',5,5'-TeCB	0,002	<0,01
53	2,2',5,6'-TeCB	0,000	
58/74	2,3,3',5'-/2,4,4',5'-TeCB	0,000	<0,01
60	2,3,4,4'-TeCB	0,000	0,01
66	2,3',4,4'-TeCB	0,000	0,01
67	2,3',4,5'-TeCB	0,000	
68/72	2,3',4,5'-/2,4',5,5'-TeCB	0,000	
70	2,3',4',5'-TeCB	0,000	0,01
77	3,3',4,4'-TeCB	0,001	
81	3,4,4',5'-TeCB	<0,001	
U4CB (1)	TeCB	0,000	
U4CB (2)	TeCB	0,000	
U4CB (3)	TeCB	0,000	
U4CB (4)	TeCB	0,000	
U4CB (5)	2,2',3,3'-TeCB	0,000	
TeCBs		< 0,005	
Pentachlorobifenyle			
82/110/120	2,2',3,3',4'-/2,3,3',4',6'-/2,3',4,5,5'-PeCB	0,000	
83	2,2',3,3',5'-PeCB	0,000	
84/90/92	2,2',3,3',6'-/2,2',3,4',5'-/2,2',3,5,5'-PeCB	0,000	
85	2,2',3,4,4'-PeCB	0,000	<0,01
87/117	2,2',3,4,5'-/2,3,4,5,6'-PeCB	0,000	0,01
91/95	2,2',3,4',6'-/2,2',3,5',6'-PeCB	0,013	0,04
97/113	2,2',3',4,5'-/2,3,3',5',6'-PeCB	0,000	<0,01
99	2,2',4,4',5'-PeCB	0,000	
101	2,2',4,5,5'-PeCB	0,018	0,05
102	2,2',4,5,6'-PeCB	0,000	
105	2,3,3',4,4'-PeCB	0,000	0,01
114	2,3,4,4',5'-PeCB	0,000	
118	2,3',4,4',5'-PeCB	0,000	0,09
123	2',3,4, 4',5'-PeCB	0,000	
126	3,3',4,4',5'-PeCB	0,000	
U5CB (1)	PeCB	0,003	0,02
U5CB (2)	PeCB	0,000	<0,01
U5CB (3)	PeCB	0,000	<0,01

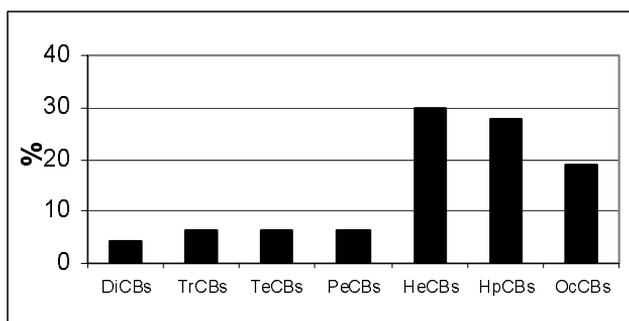
PeCBs		0,034	
Heksachlorobifenyly			
128	2,2',3,3',4,4'-HxCB	0,018	0,06
129	2,2',3,3',4,5'-HxCB	0,000	
130	2,2',3,3',4,5'-HxCB	0,000	
132	2,2',3,3',4,6'-HxCB	0,022	0,05
133	2,2',3,3',5,5'-HxCB	0,000	
134/144/149	2,2',3,3',5,6-/2,2',3,4,5',6-/2,2',3,4',5',6'-HxCB	1,115	1,89
135	2,2',3,3',5,6'-HxCB	0,083	0,14*
136	2,2',3,3',6,6'-HxCB	0,092	0,20
137	2,2',3,4,4',5'-HxCB	0,000	
138	2,2',3,4,4',5'-HxCB	0,611	1,18
141	2,2',3,4,5,5'-HxCB	0,153	0,26
147	2,2',3,4',5,6'-HxCB	0,000	
151	2,2',3,5,5',6'-HxCB	0,524	0,95
153	2,2',4,4',5,5'-HxCB	5,310	6,82
156	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0,009	0,04
157	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0,241	
159	2,3,3',4,5,5'-HxCB	<0,001	
167	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0,000	
169	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0,000	
U6CB (1)	HxCB	0,038	0,05
U6CB (2)	HxCB	0,281	7,87
U6CB (3)	HxCB	0,000	0,40
HxCBs		8,938	
Heptachlorobifenyly			
170	2,2',3,3',4,4',5'-HpCB	0,952	1,77
172	2,2',3,3',4,5,5'-HpCB	0,224	0,25
173	2,2',3,3',4,5,6'-HpCB	0,475	0,67
176	2,2',3,3',4,6,6'-HpCB	2,526	3,43
177	2,2',3,3',4,5',6'-HpCB	1,501	1,85
178	2,2',3,3',5,5',6'-HpCB	0,748	1,17
180	2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	12,028	17,21
183/185	2,2',3,4,4',5',6-/2,2',3,4,5,5',6'-HpCB	0,978	1,01
187	2,2',3,4',5,5',6'-HpCB	4,926	6,66

189	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0,000	
U7CB (1)	HpCB	0,483	0,76
U7CB (2)	HpCB	8,636	0,39
U7CB (3)	HpCB	3,060	<0,01
U7CB (4)	HpCB	0,876	1,15
HpCBs		37,426	
Oktachlorobifenyle			
194	2,2',3,3',4,4',5,5'-OcCB	16,607	6,64
195	2,2',3,3',4,4',5,6-OcCB	3,203	2,06
196/201	2,2',3,3',4,4',5,6'-/2,2',3,3',4,5,5',6'-OcCB	19,723	9,26
198	2,2',3,3',4,5,5',6-OcCB	9,518	6,00
200	2,2',3,3',4,5,6,6'-OcCB	1,102	1,12
202	2,2',3,3',5,5',6,6'-OcCB	1,669	1,72
U8CB (1)	OcCB	0,619	3,43
U8CB (2)	OcCB	1,060	0,86
U8CB (3)	OcCB	0,529	0,97
OcCBs		54,426	
Nonachlorobifenyle			
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NoCB	NA	0.78
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoCB	NA	1.05
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoCB	NA	3.79
NoCBs			
Dekachlorobifenyl			
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DeCB	NA	0.16

U = niezidentyfikowany chlorobifenyl, dla którego nie dysponowano wzorcem
 CB = chlorobifenyl, NA – nie analizowano

Tetrachlorobifenyle. Spośród teoretycznie możliwych 42 izomerów tetrachlorobifenylu w Chlorofenie zidentyfikowano 2,2',4,5'-/2,3',4,6-TeCB (nr 49/69), oraz potwierdzono obecność 2,2',5,5'-TeCB (nr 52). Ponadto kolei w przypadku planarnych non-*orto* tetrachlorobifenyli potwierdzono obecność 3,3',4,4'-TeCB (nr 77), a nie wykazano obecności 3,4,4',5-TeCB (nr 81). Ponadto także nie potwierdzono obecności chlorobifenyli nr 41, 58/71, 60 i 66.

Pentachlorobifenyle. Z pośród teoretycznie możliwych 46 izomerów pentachlorobifenylu w Chlorofenie zidentyfikowano 4 izomery, a w tym potwierdzono obecność chlorobifenyli nr 91/95, 101 o nieznannej strukturze penta-CB oznakowanego jako U5CB. Ponadto nie potwierdzono obecności penta-CBs nr 85, 87/117, 97/113, 105 i 118 oraz dwóch innych o niepoznanej dotąd strukturze U5CB(1) i U5CB(2). W Chlorofenie nie wykryto obecności planarnego non-*orto* 3,3',4,4',5-PeCB (nr. 126) (Tab. II).



Ryc. 1. Profil (%) grup homologicznych chlorobifenylu w chlorofenie (mono-, nona- i deka-CB nie badano)

Profile (%) of chlorobiphenyl homologue groups in Chlorofen (mono-, nona- and deca-CB not quantified)

Heksachlorobifenyle. Z spośród teoretycznie możliwych 42 izomerów heksachlorobifenylu w Chlorofenie potwierdzono obecność wcześniej wykrytych 16, a w tym 3 koeluujących (nr. 134/144/149). Nie potwierdzono obecności jednego niezidentyfikowanego heksa-CB oznakowanego jako U6CB, który był wymywany jako ostatni z spośród tej grupy homologów.

Ponadto zidentyfikowano dwa dalsze chlorobifenyle, tj. 2,3,3',4,4',5'-HxCB (nr 157) i 2,3,3',4,5,5'-HxCB (nr 159). W Chlorofenie nie wykryto obecności planarnego non-*ortho* 3,3',4,4',5,5'-HxCB (nr 169) (Tab. II).

Tabela II. Stężenie ($\mu\text{g/g}$) oraz wartości równoważnika TCDD TEQ (ng/g) non-*ortho* i mono-*ortho* planarnych chlorobifenylu w Chlorofenie
Absolute concentration (mg/g) and TCDD TEQs (ng/g) of non-*ortho* and mono-*ortho* planar chlorobiphenyls in Chlorofen

Struktura	nr IUPAC	ng TEQ/g	Stężenie ($\mu\text{g/g}$)
3,3',4,4'-TeCB	77	1	5,4
3,4,4',5'-TeCB	81	0	0
3,3',4,4',5'-PeCB	126	0	0
3,3',4,4',5,5'-HxCB	169	0	0
2,3',4,4',5'-PeCB	118	0	0
2,3,4,4',5'-PeCB	114	0	0
2',3,4,4',5'-PeCB	123	0	0
2,3,3',4,4'-PeCB	105	0	0
2,3',4,4',5,5'-HxCB	167	0	0
2,3,3',4,4',5'-HxCB	156	79	86
2,3,3',4,4',5'-HxCB	157	2247	2420
2,3,3',4,5,5'-HxCB	159	0	5,4

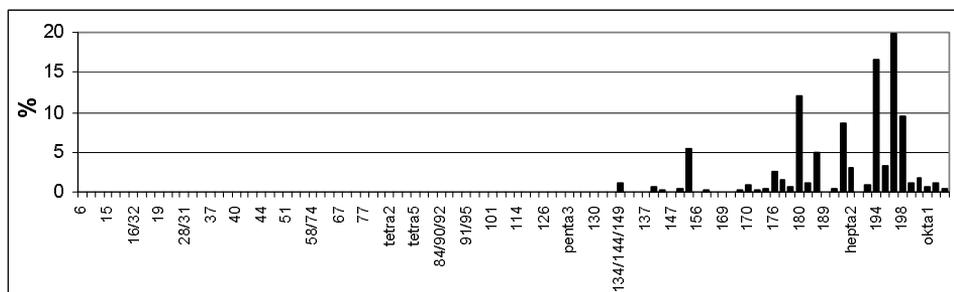
Heptachlorobifenyle. Z pośród teoretycznie możliwych 24 izomerów heptachlorobifenylu w Chlorofenie zidentyfikowano 14, obecność tym dwa koeluujące (nr 196/201). Potwierdzono obecność wszystkich 14 wcześniej wykrytych izomerów heptachlorobifenylu, a ponadto wykazano brak mono-*orto* 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (no. 189). Dwa, hepta-CBs, których tożsamość pozostaje nieznana, oznakowane jako U7CB(2) i U7CB(3) wykryto w stężeniu ok. 8 i 3 %, tj. znacznie większym niż poprzednio (Tabela I).

Oktachlorobifenyle. Z pośród teoretycznie możliwych 12 izomerów oktachlorobifenylu w Chlorofenie potwierdzono obecność wszystkich 10 wcześniej zidentyfikowanych 10, a w tym 2 koeluujących. Analiza z rozdziałem i detekcją techniką HRGC wykazała, że takich okta-CBs jak: 2,2',3,3',4,4',5,5'-OcCB, 2, 2',3,3',4,4',5,6'-/2,2',3,3',4,,5,5',6'-OcCB i 2, 2',3,3',4,5,5',6-OcCB (nr 194, 196/201 i 198) jest więcej, tj. odpowiednio ok. 16, 19 i 9% (Tab. I).

Takasuga i in. [14] badali skład jakościowy i ilościowy kongenerów chlorobifenylu w Chlorofenie prowadząc rozdział w kolumnie kapilarnej (DB-5; 60 m; 0,32 nm; 0,25 μ m) w połączeniu z wysokorozdzielczą spektrometrią mas – zdolność rozdzielcza ponad 12000 amu. Cytowani autorzy przedstawili profil (%) składu kongenerów CB reprezentujących 72,4% zawartości PCBs ogółem w Chlorofenie. Zawartość dominujących chlorobifenylu, tj. nr. 180, 203/196 i 194 określono na, odpowiednio, ok. 18, 15 i 11%. Jak wynika z danych zestawionych w Tabeli I i ryciny 2 w badaniach własnych kongenery nr 180, 201/196 i 194 wykryto w Chlorofenie w stężeniu, odpowiednio, 12, 19 i 16%.

W Polsce Chlorofen zużywano przede wszystkim jako wysokiej jakości smar (niepalny, a z punktu widzenia technologa także praktycznie nielotny i nierozpuszczalny w wodzie) w urządzeniach górniczych. Chlorobifenyle są określane jako substancje „praktycznie” nielotne lub bardzo mało lotne. Najłatwiej odparowują do powietrza atmosferycznego monochlorobifenyle, a lotność poszczególnych kongenerów chlorobifenylu maleje w miarę powiększania się ich masy cząsteczkowej. Jak wynika to z zestawienia w Tabeli I oraz badań przeprowadzonych wcześniej Chlorofen to silnie schlorowany produkt o złożonym składzie tworzących go, głównie bardzo słabo lotnych kongenerów chlorobifenylu.

Niemniej nawet silnie schlorowane heksa-, hepta-, okta-, nona- i dekachlorobifenyl są w minimalnym stopniu lotne, a znacznie lepiej lotne z powiększaniem się temperatury otoczenia. Można przyjąć tezę, że Chlorofen zastosowany jako smar w urządzeniach górni-



Ryc. 2. Profil (%) kongenerów chlorobifenylu w Chlorofenie (mono-, nona- i dekaCB nie badano)
Profile (%) of chlorobiphenyl congeners in Chlorofen (mono-, nona- and deca-CB not quantified)

czych podczas ich eksploatacji będzie uwalniał część składników do atmosfery, a uwolnione PCB będą adsorbowane na powierzchni surowców kopalnych (węgiel kamienny, itp.). z kolei zanieczyszczone Chlorofenem surowce kopalne przetwarzane w wysokiej temperaturze (obróbka termiczna, wytapianie, przetapianie) lub spalane będą z jednej strony źródłem zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego gwałtownie odparowywującymi chlorobifenylami, a z drugiej potencjalnie także tworzącymi się z chlorobifenyli bardzo silnie toksycznych substancji takich jak polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny (PCDD) i polichlorowane dibenzourany (PCDF). Chlorofen potencjalnie sam w sobie może być także zanieczyszczony PCDF. Niemniej rola Chlorofenu jako źródła zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego w Polsce PCB, a bezpośrednio lub pośrednio także PCDF i PCDD, pozostaje nieznana. Wyniki badań składu jakościowego i ilościowego chlorobifenyli w Chlorofenie przedstawione w tej pracy winny być pomocne w identyfikacji źródeł pochodzenia czy zanieczyszczenia środowiskowych matryc biologicznych i abiotycznych w kraju.

J. Falandysz, S. Taniyasu, M. Flisak, A. Świętojańska, Y. Horii, N. Hanari, N. Yamashita

COMPOSITION OF CHLOROBIPHENYL CONGENERS IN THE CHLOROFEN FORMULATION

Summary

Qualitative and quantitative composition of di- to octa-CBs have been determined in the Polish PCB mixture Chlorofen after HRGC-LRMS and 2D-HPLC and HRGC-HRMS separation, identification and quantification. 103 peaks representing up to 121 congeners from di-to octa-CB were quantified. Of the highly toxic planar PCBs only PCB IUPAC no. 77 was found at 10 $\mu\text{g/g}$ concentration, while nos. 81, 126 and 169 were absent. Of the di- to octa-CBs a dominating congeners quantified in Chlorofen were nos.: 196/201 (19.7 %), 194 (16.6 %), 180 (12 %), 198 (9.5 %), U7CB (8.6 %) and 153 (5.3 %).

PIŚMIENNICTWO

1. Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C.: Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 1. Global production and consumption. *Sci. Total Environ.* 2001, 290, 181-188.
2. Falandysz J.: Obecność polichlorowanych dwufenyli (PCB) w żywności. *Roczn. PZH.* 1975,
3. Falandysz J.: Polichlorowane bifenyle w środowisku: chemia, analiza, stężenia, toksyczność i ocena ryzyka. Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 1999. ISBN 83-86230-52-5.
4. Falandysz J.: Badanie występowania pozostałości polichlorowanych dwufenyli (PCB) w żywności pochodzenia morskiego oraz próba oszacowania dziennego spożycia tych związków w Polsce w latach 1970-1982. *Studia i Materiały Morskiego Instytutu Rybackiego*, 1987, seria D, Nr. 16.
5. Falandysz J., Yamashita N., Tanabe S., Tatsukawa R.: Composition of PCB isomers and congeners in technical Chlorofen formulation produced in Poland. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 1992, 47, 129-136.
6. Falandysz J., Szymczyk K.: Data on manufacture, use, inventory and disposal of polychlorinated biphenyls (PCBs) in Poland. *Pol. J. Environ. Stud.* 2001, 10, 189-193.

7. Falandysz J., Wyrzykowska B., Puzyn T., Strandberg L., Rappe C.: Polychlorinated biphenyls (PCBs) and their congener-specific accumulation in edible fish from the Gulf of Gdańsk, Baltic Sea. *Food Addit. Contam.* 2002, 19, 779-795.
8. Jiang K., Li L., Chen Y., Jin J.: Determination of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in Chinese commercial PCBs and emission from a testing PCB incinerator. *Chemosphere* 1977, 34, 941-950.
9. Kannan K., Blankenship L. A., Jones P. D., Giesy J. P.: Toxicity reference values for the toxic effects of polychlorinated biphenyls to aquatic mammals. *Human Ecol. Risk Assessm.* 2000, 6, 181-195.
10. Kocan A., Petrik J., Jursa S., Chovancova J., Brobna B.: Environmental contamination with polychlorinated biphenyls in the area of their former manufacture in Slovakia. *Chemosphere* 2001, 43, 595-600.
11. Langer P., Kocan A., Tajtakova M., Petrik J., Chovancova J., Drobna B., Jursa S., Pavuk M., Koska J., Trnovec T., Sebokova E., Klimes I.: Possible effects of polychlorinated biphenyls and organochlorinated pesticides on the thyroid after long-term exposure to heavy environmental pollution. *J. Occup. Environ. Med.* 2003, 45, 526-532.
12. Slade B.A., Canady R.A., Moore S., Calame P.: „Move the mountain or move the people” PCB contamination in Anniston, Alabama. PCB Workshop: Recent advances in the environmental toxicology and health effects of PCBs. April 9-12, 2000. Embassy Suites Lexington, Lexington, KY. Poster presentations. Poster 60.
13. Tanabe S., Tatsukawa R., Phillips D.J.H.: Mussels as bioindicators of PCB pollution: a case study on uptake and release of PCB isomers and congeners in green-lipped mussels (*Perna viridis*) in Hong Kong coastal waters. *Environm. Pollut.* 1987, 47, 41-62.
14. Takasuga T., Inoue T., Ishida T., Ireland Ph.: Determination of the composition of the commercial PCBs: Kanechlor, Clophen, Aroclor, Chlorofen, and Sovol, by HRGC-HRMS. *Organohalogen Compounds* 1996, 27, 391-396.

Otrzymano: 2004.02.27