

Heksabromocyklododekan w próbkach przemysłowych i w żywności

Joanna KUC*, Adam GROCHOWALSKI – Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

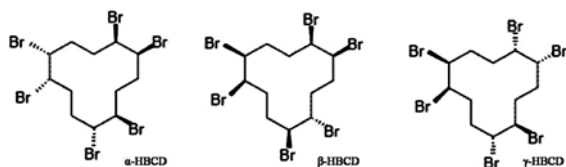
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 6, 524–527

Wstęp

Heksabromocyklododekan (HBCD) jest bromowanym opóźniaczem zapłonu, który stosowany jest głównie podczas produkcji polistyrenu spienianego (EPS) i wylączonego (XPS), używanych jako materiały do termoizolacji budynków [1]. Typowa zawartość HBCD w piankach EPS wynosi 0,67% natomiast w piankach XPS 1–3% [2].

HBCD jako addytywny opóźniacz zapłonu nie jest chemicznie związany z danym materiałem, w wyniku czego mogłoby nastąpić jego uwalnianie do środowiska podczas produkcji i przetwarzania oraz składowania odpadów zawierających ten związek [3]. Ze względu na właściwości, typowe dla trwałych zanieczyszczeń organicznych, takie jak trwałość w środowisku, zdolność do bioakumulacji oraz toksyczność, wnioskowano o włączeniu tego związku do Protokołu Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych [4]. Według Europejskiej Agencji Chemikaliów i Dyrektywy 67/548/EEC, HBCD został sklasyfikowany jako niebezpieczny dla płodu i niemowląt karmionych piersią [5]. Ponadto w krajach Unii Europejskiej, HBCD identyfikuje się jako substancję wzbudzającą szczególne obawy w ramach rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń dotyczących chemikaliów (REACH) [6].

Stosowanie HBCD na szeroką skalę doprowadziło do znacznego rozpowszechnienia tego związku w różnych elementach środowiska [7], w związku z czym prowadzenie badań w zakresie oznaczania zawartości HBCD w żywności, środowisku i przemyśle jest bardzo wskazane. Techniczny HBCD, dostępny komercyjnie, jest mieszaniną trzech dominujących izomerów α -, β - i γ -HBCD [8], strukturę których przedstawiono na Rysunku 1.



Rys. 1. Struktura chemiczna izomerów α -, β - i γ -HBCD

Metody oznaczania HBCD są podobne jak w przypadku trwałych związków organicznych i zostały dobrze opracowane w ciągu ostatnich kilkunastu lat. Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS) i chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas (LC-MS) są najczęściej stosowanymi metodami oznaczania HBCD, jednak rozdzielanie poszczególnych izomerów tego związku jest możliwe wyłącznie przy zastosowaniu LC-MS [9].

Celem prezentowanych badań było oznaczenie izomerów HBCD w piankach polistyrenowych i w żywności (tkanka ryb) techniką rozcieńczeń izotopowych w LC-MS.

Materiały i metody

Izomery α -, β - i γ -HBCD oraz znaczone izotopowo d_{18} - γ -HBCD zostały dostarczone przez firmę Wellington Laboratories Inc. (Canada).

Autor do korespondencji:

Mgr inż. Joanna KUC, e-mail: jkuc@chemia.pk.edu.pl

Próbki przemysłowe stanowił EPS dostarczony przez firmę Termo Organika (Polska). Próbki rozpuszczono w dichlorometanie (Merck, Niemcy) i oczyszczono przy użyciu żelu krzemionkowego (70–230 mesh ASTM, Merck, Niemcy).

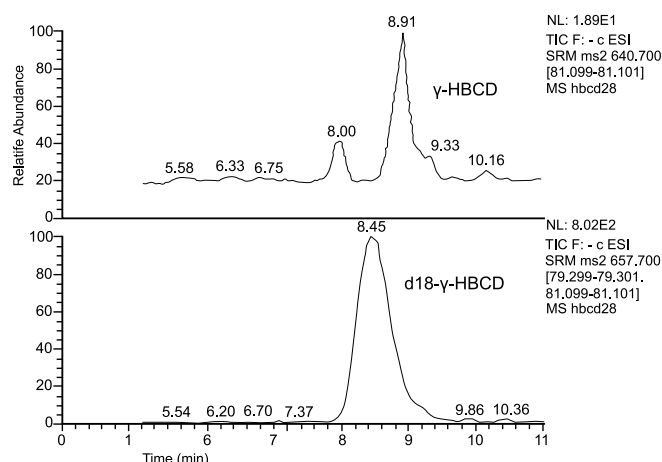
Próbki żywności stanowiły ryby z gatunku łosia (*Salmo salar*) zakupione w jednym z krakowskich supermarketów. Tkankę mięsną ryb poddano homogenizacji, liofilizacji, ekstrakcji dichlorometanem w aparacie Soxhleta oraz oczyszczaniu ekstraktu przy użyciu polietylenowych membran półprzepuszczalnych (ExposMeter, Sweden) i żelu krzemionkowego. Dokładny opis procedury przygotowania próbek żywności do analizy przedstawiono w [10].

Izomery HBCD oznaczano metodą rozcieńczeń izotopowych w chromatografii LC-MS (TSQ Quantum, Thermo, USA). Rozdzielanie prowadzono w kolumnie Phenomenex Kinetex 2.6 u C18 100 A 50 x 2.1 mm (Phenomenex, USA) oraz zastosowano izokratyczny przepływ eluentu, którym była mieszanina woda-metanol (30:70, v/v).

Wyniki i dyskusja

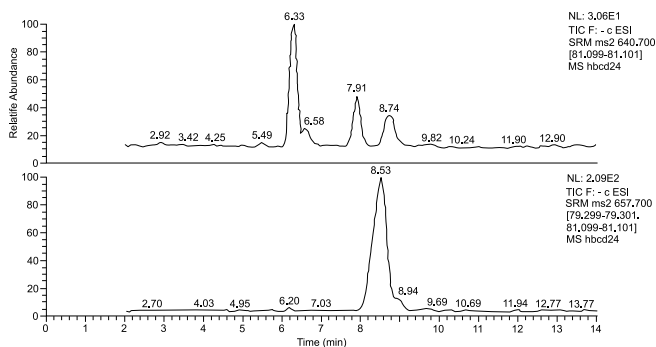
Detekcję poszczególnych izomerów α -, β - i γ -HBCD prowadzono techniką monitorowania wybranych reakcji (SRM), obserwując dwa przejścia jonowe: przejście adduktu HBCD z chlorem (676.6 m/z) do jonu molekularnego (640.6 m/z) oraz przejście jonu molekularnego do jonu bromkowego (81.1 m/z).

Średnie zawartości izomerów α -, β - i γ -HBCD w próbkach EPS wynosiły odpowiednio: 0,93 mg/g; 0,18 mg/g; 6,9 mg/g. Uzyskane wyniki potwierdzają doniesienia literaturowe [2], że techniczna mieszanina HBCD dodawana do EPS zawiera ponad 70% izomeru γ -HBCD. Przykładowy chromatogram otrzymany w wyniku analizy LC-MS próbki EPS przedstawiono na Rysunku 2.



Rys. 2. Chromatogram uzyskany w trakcie analizy LC-MS próbki EPS

W przypadku próbek ryb, średnie zawartości izomerów α -, β - i γ -HBCD wynosiły odpowiednio: 86 $\mu\text{g/g}$, 14 $\mu\text{g/g}$ i 48 $\mu\text{g/g}$ świeżej masy. Największą zawartość zanotowano dla izomeru α -HBCD, co potwierdza wnioski autorstwa Covaci et al. [7], że w większości badanych próbek ryb zawartość tego izomeru jest wyższa niż dwóch pozostałych. Przykładowy chromatogram otrzymany w wyniku analizy LC-MS próbki łosia przedstawiono na Rysunku 3.



Rys. 3. Chromatogram uzyskany w trakcie analizy LC-MS próbki łososia

Podsumowanie

Technika rozcieńczeń izotopowych w chromatografii LC-MS została zastosowana do oznaczania trzech izomerów α -, β -i γ -HBCD w przemysłowych piankach polistyrenowych EPS oraz tkankach ryb z gatunku łososia. Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość izomeru γ -HBCD była największa w przypadku próbek EPS, natomiast w próbkach ryb dominował izomer α -HBCD, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi. Przedstawiona metoda może być rutynowo stosowana do oznaczania izomerów HBCD w próbkach przemysłowych i w żywności.

Badania wykonane w ramach projektu „Młody Naukowiec II - Kreator Rzeczywistości Gospodarczej” organizowanego przez Centrum Transferu Technologii (CTT) Politechniki Krakowskiej.

Literatura

1. ACCBFRIP American Chemistry Council Brominated Flame Retardant Industry Panel. 2005. HPV data summary and test plan for hexabromocyclododecane (HBCD). CAS No. 3194556
2. EU RAR European Union Risk Assessment 2008. Report. Risk assessment Hexabromocyclododecane. CAS No. 25637-99-4. Office for Official Publications of the European Communities. http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/risk_assessment/REPORT/hbccdreport044.pdf (January 2014)
3. de Wit C. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 2002, **46**, 583–624.
4. Priority Existing Chemical Assessment Report No. 34. Hexabromocyclododecane. June 2012. Australia. ISBN 978-1-74241-715-8. Online ISBN: 978-1-74241-716-5. Publications approval number: D0755
5. Proposal for Harmonised Classification and Labelling Based on the CLP Regulation (EC) No 1272/2008, Annex VI, Part 2. Hexabromocyclododecane. Swedish Chemicals Agency 2009. ISBN 978-92-893-1665-1
6. Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC). 2011. Hexabromocyclododecane. Draft Risk Management Evaluation. Accessed at <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-POPRC6WG-EVAL-HBCD-draftRME-110412.En.doc> (January 2014)
7. Covaci A., Gerecke A.C., Law R.J., Voorspoels S., Kohler M., Heeb N.V., Leslie H., Allchin C.R., De Boer J.: *Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review*. *Environ Sci Technol.* 2006, **40**, 3679 – 3688.
8. Heeb, N. V.; Schweizer, W. B.; Mattrel, P.; Haag, R.; Gerecke, A. C.; Kohler, M.; Schmid, P.; Zennegg, M.; Wolfensberger, M.: *Solidstate conformations and absolute configurations of (+) and (-)alpha-, beta-, and gamma-hexabromocyclododecanes (HBCDs)*. *Chemosphere* 2007, **68**, 940–950.
9. Xua W., Wang X., Cai Z.: *Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review*. *Analytica Chimica Acta* 2013, **790**, 1–13.
10. Kuc J., Grochowalski A., Mach S., Placha D.: *Level of hexabromocyclododecane isomers in the tissue of selected commonly consumed fish in Central European countries*. *Acta Chromatographica* DOI:10.1556/AChrom.26.2014.4.1 online preview

*Mgr inż. Joanna KUC ukończyła studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Od 2011 roku pracuje jako asystent w Zakładzie Chemii Analitycznej Politechniki Krakowskiej. Zainteresowania naukowe: chromatograficzne oznaczanie zanieczyszczeń organicznych w próbkach środowiskowych, przemysłowych i w żywności.
e-mail: jkuc@chemia.pk.edu.pl; +48126282707

Dr hab inż. Adam GROCHOWALSKI, prof. PK jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej (1978). Doktorat (1991) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, a stopień doktora habilitowanego w 2001 r. w Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Obecnie jest kierownikiem Zakładu Chemii Analitycznej w Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Jest również kierownikiem akredytowanego Laboratorium Analiz Śladowych na Politechnice Krakowskiej. Od 2006 r. jest niezależnym ekspertem ONZ w zakresie ograniczania emisji dioksyn do środowiska. Zainteresowania naukowe: analityka śladowa związków organicznych, badania w zakresie emisji związków dioksynopodobnych z procesów termicznych.

Jest autorem 67. publikacji w czasopismach naukowych oraz autorem 10 rozdziałów w książkach.

Aktualności z firm

News from the Companies

ZMIANY PERSONALNE

Informacja o wynikach postępowania konkursowego na Dyrektora IWNiRZ

Prezydium Rady Naukowej Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich informuje, że po przeprowadzeniu w dniach 10.04.2014 – 12.05.2014 r. postępowania konkursowego przedstawiła Ministrowi Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Panu Markowi Sawickiemu, kandydaturę prof. dr. hab. Grzegorza Spychalskiego na dyrektora IWNiRZ. (kk) (<http://iwnirz.pl>, 19.05.2014)

Zmiana składu Rady Nadzorczej

Polski Koncern Naftowy ORLEN Spółka Akcyjna, jako akcjonariusz Spółki Rafineria Nafty Jedlicze SA, wyznaczył z dniem 1 maja 2014 r. Pana Marka Kaczorka oraz Pana Krzysztofa Łagowskiego do składu Rady Nadzorczej Rafinerii Nafty Jedlicze SA, jednocześnie powierzając funkcję Przewodniczącego Rady Nadzorczej Spółki Panu Markowi Kaczorkowi. Nowi członkowie Rady Nadzorczej zastąpili w składzie Rady Panów Przemysława Hartlińskiego oraz Wiesława Kowalczyka, którzy z dniem 30 kwietnia 2014 r. złożyli rezygnację z zasiadania w Radzie Nadzorczej Rafinerii Nafty Jedlicze SA (kk) (<http://www.rnjsa.com.pl>, 6.05.2014)

RYNEK

TAURON wypłaci blisko 333 mln PLN dywidendy

Zwyczajne Walne Zgromadzenie TAURON Polska Energia dokończyło 15 maja br. podziału zysku wypracowanego w 2013 r. (w wysokości 1,69 mld PLN). Na dywidendę przeznaczono 332,98 mln PLN, co daje 0,19 PLN na jedną akcję. Akcjonariusze zdecydowali o przeznaczeniu reszty zysku na kapitał zapasowy. Oprócz podziału zysku ustalono także dzień dywidendy, który przypada na 14 sierpnia br., a jej wypłata nastąpi 4 września. Z dniem odbycia Walnego rozpoczęła się nowa kadencja rady nadzorczej TAURON Polska Energia, w skład której wchodzić członkowie powołani przez Ministra Skarbu Państwa: Andrzej Gorgol, Michał Michalewski, Marek Ściążko, Antoni Tajduś, Agnieszka Woś oraz powołany przez ZZW – Jacek Szyke. (kk) (<http://media.tauron-pe.pl/>, 15.05.2014)

Dokończenie na stronie 527