

PCB-i I SERTIFIKOVANI REFERENTNI MATERIJALI KAO BITAN ELEMENT KVALITETA U SLUŽBI ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

PCBs AND CERTIFIED REFERENCE MATERIALS AS IMPORTANT ELEMENT OF QUALITY IN PLACE OF ENVIRONMENTAL MENAGEMENT SYSTEM

Mr Vesna Miletić¹, Emina Mrkalić², Mr Vesna Matović³, Marija Karajović Zogović⁴

Rezime: Standardi o proizvodnji i upotrebi opasnih materija su ustanovljeni još 1976. godine (TSCA) i najčešće spominjane materije su polihlorovani bifenili (PCB). U širokoj industrijskoj upotrebi PCB-i su godinama bili zbog svojih termootpornih karakteristika kao dielektrični fluid u transformatorima i kondenzatorima. Nađeno je da je karcinogen, a ustanovljen je u tkivima riba i ptica.

PCB-i se identifikuju poređenjem sa odgovarajućim autentičnim standardom. Kvalitet analize je osiguran kroz reproduktivnu kalibraciju i proveru prilikom ekstrakcije, prečišćavanja i gasne hromatografije i/ili masene spektrometrije. Na bazi dostupnih toksikoloških i fizičkih osobina PCB-a neophodno je upotrebiti odgovarajući standard sa kojim treba da radi obučeno osoblje upoznato sa rukovanjem, procedurama i mogućim rizicima.

Gljučne reči: PCB, sertifikovani referentni materijali

Abstract: The Toxic Substances Control Act (TSCA) passed in 1976, set standards for the manufacture and use of certain hazardous substances. Most important to most organizations were polychlorinated biphenyls or PCBs. The electrical utility industry used PCBs, hailed for its fireproof characteristics for years as the dielectric fluid in electrical transformers and capacitors. PCBs, also linked to cancer, appear in the tissues of fish and birds.

An individual PCB congener is identified by comparing with corresponding authentic standard. The quality of the analysis is assured through reproducible calibration and testing of the extraction, cleanup, and gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS) system. On the basis of the available toxicological and physical properties of the PCBs, pure standards should be handled only by highly trained personnel thoroughly familiar with handling and cautionary procedures and the associated risks.

Key words: PCB, certified reference materials

1. UVOD

Jedna od materija koja je poslednjih godina u žiži interesovanja svetskih, a u poslednje vreme i domaćih stručnjaka iz oblasti zaštite životne sredine su polihlorovani bifenili (PCB). Polihlorovani bifenili (PCB) predstavljaju smeše 209 sintetizovanih organskih jedinjenja sa širokim mogućnostima primene. Laboratorijski su sintetisani 1866. godine, ali su prvi put proizvedeni u industrijskim razmerama 1929. godine u Monsanto hemijskoj industriji (SAD) pod komercijalnim nazivom "Askarel" i od tada datira njihova industrijska upotreba. Kao tehnički materijal, polihlorovani bifenili poseduju niz korisnih osobina, što je dovelo do veoma velike upotrebe - proizvodnja izolacionih materijala, plastičnih masa, boja, lakova, maziva, adhezivnih

sredstava, ulja za hidraulične uređaje, pesticida, štamparskih boja, radnih fluida za prenos toplote i drugih. Otporni na dejstvo plamena i nezavisni od uslova grejanja i transporta, PCB-i su našli najširu primenu u dielektričnim fluidima u elektro-energetskim uređajima 1.

Međutim, pored svojih dobrih namena PCB karakteriše i izuzetna toksičnost što ga svrstava u grupu izuzetno opasnih i štetnih materija. Otpad biohazardnog porekla ima sve karakteristike opasnog otpada u koji se ubraja ne samo zbog svoje toksičnosti, već i kancerogenosti, teratogenosti i mutagenosti, odnosno biohazardnih karakteristika i kao takav negativno utiče na zdravlje ljudi i biosistema i predstavlja naglašeni rizik zagađenja životne sredine, vode, vazduha i zemljišta. Neadekvatno i rizično postupanje, kao i upravljanje otpadom predstavlja jedan od najvećih

1) Mr Vesna Miletić, Prirodno-matematički fakultet, Kragujevac, e-mail: vmiletic@kg.ac.rs

2) Emina Mrkalić, Prirodno-matematički fakultet, Kragujevac, e-mail: emrkalic@kg.ac.rs

3) Mr Vesna Matović, Institut za javno zdravlje Kragujevac, e-mail: izzzkg@eunet.yu

4) Marija Karajović Zogović, Institut za javno zdravlje Kragujevac, e-mail: izzzkg@eunet.yu

problema u oblasti zaštite životne sredine. Do ovakvog zaključka došlo se brojnim analizama stanja životne sredine na teritoriji Republike Srbije koje su urađene poslednjih nekoliko godina (Uprava za zaštitu životne okoline – Ministarstvo zdravlja i zaštite životne sredine, 2001; Ministarstvo za zaštitu prirodnih bogatstava i životne sredine, 2002–2003; Svetska banka, 2002; Ekonomska Komisija za Evropu Ujedinjenih nacija, 2002; i drugi).

Preporuke naučnika i istraživača širom sveta su da se primena materijala koji sadrže PCB zaustavi i da se PCB podvrgne metodama konačne prerade u cilju njegovog uništavanja, ili da se odgovarajućim postupcima konačno i bezbedno odloži u skladištima opasnog otpada. Sam izbor metode za konačan tretman kao i postupanje sa PCB-om je, u svetskim razmerama, zakonski veoma precizno definisano.

U našoj zemlji problem tretmana materija i artikala koji sadrže ili koje su zagađene PCB-om nije tehnički rešen, a takođe ne postoji ni specifična regulativa kao ni tehnička literatura. Činjenica je da se u ogromnoj većini naših fabrika, negde u nekom ćošku nalazi gomila upotrebljenih i poluupotrebljenih buradi ili kontejnera, čija sadržina više nikome nije poznata, koji predstavljaju potencijalnu opasnost po čoveka i životnu sredinu, a valjda najzad dolazi vreme da se ove «deponije» saniraju. Postupci njihove sanacije se ni malo ne razlikuju od postupaka neutralizacije PCB-a.

Prema Bazelskoj konvenciji polihlorovani bifenili (Y10, Y45) pripadaju kategoriji opasnih otpadnih materija i podležu posebnom postupku karakterizacije i propisanim načinom upravljanja njihovim tokovima od nastanka, transporta, prerade, do konačnog uništenja.

2. SUDBINA U ŽIVOTNOJ SREDINI

Dugo godina se ovoj grupi jedinjenja nije pridavala potrebna pažnja sa aspekta zaštite životne sredine, pa nisu preduzimane posebne mere zaštite tako da su velike količine dospele na komunalne i industrijske deponije, a česti su bili i akcidenti pri kojima je dolazilo do direktnog zagađivanja vodotoka, tako da su PCB brzo odneti do svetskih mora i okeana.

Isparavanjem iz površinskih voda i zemljišta PCB dospevaju u atmosferu gde se vezuju za najsitnije čestice, stepen adsorpcije raste sa brojem atoma hlora. Vazдушnim strujanjima PCB bivaju transportovani do najudaljenijih predela, pa su otkriveni u snegu Antarktika i vodama polarnih mora. Taloženjem čestica prašine i ispiranjem padavinama, ponovo dospevaju na zemlju i počinje novi ciklus kruženja.

U vazduhu se koncentracija PCB-a kreće od 0,002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a u padavinama od 0,001 $\mu\text{g}/\text{l}$ do 0,25 $\mu\text{g}/\text{l}$, s tim što se više koncentracije sreću u urbanim nego u ruralnim područjima. Najviše koncentracije u stanu zabeležene su u kuhinji i prostorijama sa dosta električnih uređaja. U radnoj sredini koncentracija u vazduhu dostiže 1,0 mg/m^3 , a u havarijskim situacijama i 16 mg/m^3 . Pri eksplozijama i požarima koncentracija PCB na česticama čadi dostiže 8 gr/m^3 . U zagađenim površinskim vodama koncentracija se kreće od 0,1-0,5 $\mu\text{g}/\text{l}$, a u vodama okeana 0,05-0,6 $\mu\text{g}/\text{l}$. Zemljište i sedimenti obično sadrže < 2,0 mg/kg , a u zagađenim zonama i do 500 mg/kg .

U organizam čoveka dominantno dospevaju preko hrane ili preko kože, dok je unos vazduhom i vodom za piće tako mali da je praktično bez značaja. Unos preko kože je karakterističan za radnu sredinu. Praktično svaka osoba ima u organizmu određenu količinu PCB, čak i novorođenčad koja se hrane majčinim mlekom.

Kao najznačajniji izvori PCB 4 navode se sledeće namirnice: riba, školjke, meso, mleko, zbog visokog sadržaja masti u kojima se PCB kumuliraju. Do kontaminacije namirnica dolazi na tri načina:

- » preko lanaca ishrane (ribe, živina, stoka),
- » migracijom iz ambalaže,
- » direktnom kontaminacijom namirnica ili hrane za životinje u slučaju industrijskih akcidenata.

Namirnica	% pozitivnih uzor. >0,1mg/kg	srednja koncentracija	maksimalna koncentracija
Sir	6	0,25	1,0
Mleko	7	2,3	27,8
Jaja	29	0,55	3,7
Riba	54	1,87	35,3

Tabela 1 - Koncentracija PCB-a u namirnicama u SAD

Sadržaj PCB u životinjskim mastima je 20-240 $\mu\text{g}/\text{kg}$, u kavijaru i ribljem ulju koncentracija dostiže i više od 10 mg/kg . Povrće, voće i žitarice su od malog značaja kao izvori PCB-a, jer sadrže manje od 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Međunarodna agencija za ispitivanje raka (IARC) svrstala je PCB u grupu 2 A⁵ a EPA u grupu 2 B⁶, odnosno u "hemijske materije verovatno kancerogene za ljude".

Dokazano je da PCB ne izazivaju oštećenja hromozoma, već su jaki induktori tumora⁶.

Stepen izloženosti organizma definiše efekte na zdravlje, a on zavisi od:

- » Količine zagađujuće materije,
- » Karakteristika zagađujuće materije,
- » Dužine izloženosti,
- » Zdravstvenog stanja eksponirane osobe i
- » Prisustva drugih hemikalija.

3. SERTIFIKOVANI REFERENTNI MATERIJALI KAO BITAN ELEMENT KVALITETA

Kvantitativno određivanje izomera u smeši polihlorovanih bifenila vrši se tehnikom kapilarne gasne hromatografije visoke rezolucije sa detektorom elektronskog zahvata (EC detektorom) ili detektorom masa (MS detektorom). S obzirom da komercijalni polihlorovani bifenili predstavljaju različite smeše izomera, njihovi hromatogrami će se međusobno znatno razlikovati. Prilikom određivanja količine polihlorovanih bifenila u supstratima životne sredine analitičar ima mogućnosti dvostrukog pristupa:

- » određivanje ukupne količine polihlorovanih bifenila u odnosu na komercijalnu formulu Aroclora, pri čemu je neophodno odrediti u odnosu na koji Aroclor se vrši kvantifikacija i
- » na osnovu izabranih izomera polihlorovanih bifenila.

Priprema uzoraka za određivanje rezidua polihlorovanih bifenila zavisi od matriksa samog uzorka koji se analizira. Postupak pripreme uzoraka može se podeliti na dva dela:

- » ekstrakcija pogodnim organskim rastvaračem i
- » prečišćavanje na koloni, da bi se odstranile interferirajuće materije koje mogu da ometaju analizu.

Provera rada gasnog hromatografa se vrši postupkom kalibracije koja se sastoji od inicijalne kalibracije i kalibracione verifikacije. Inicijalna kalibracija se izvodi prilikom uvođenja analitičke metode, a kalibraciona verifikacija se izvodi radi provere rada gasnog hromatografa, svakodnevno pre analize uzoraka, nakon dvadeset analiza uzoraka i na kraju serije analiza korišćenjem sertifikovanih referentnih materijala. Najveća greška može da se napravi upotrebom standardnih referentnih kalibracionih materijala koje standardizuje sama istraživačka laboratorija. Laboratorije pribegavaju ovoj metodi najčešće iz razloga što žele da smanje troškove izrade analiza.

Sertifikovani referentni materijali predstavljaju supstance od čijih osobina, dobro ustanovljenih od strane više laboratorija, zavisi karakterisanje kontaminiranih uzoraka. Mogu da budu organskog ili neorganskog porekla u zemlji,

talogu, vodi, otpadnoj vodi, ulju i sl. Oni moraju da zadovoljavaju zahteve laboratorije ne samo u pogledu vrste materijala već i u odnosu na metodologiju, koncentracioni nivo, pH i slično, shodno kriterijumu kontrole kvaliteta (QC).

Svaka metoda iziskuje sertifikovane referentne materijale!

Kontrola kvaliteta i provera tačnosti:

Pri primeni metode od posebnog značaja su tačnost, reproduktivnost, osetljivost i selektivnost.

Tačnost (*absolute error*) pokazuje koliko rezultat (ili srednja vrednost rezultata) odstupa od prave vrednosti. Pritom se pod srednjom vrednosti podrazumeva zbir niza promenljivih podeljen brojem promenljivih u nizu. Prema tome apsolutna greška predstavlja razliku između rezultata i prave vrednosti. Iz podataka o tačnosti postupka može se zaključiti koji je od postupaka iste osetljivosti bolji za analizu.

Reproduktivnost (*precision, reproducibility*) pokazuje u kojoj meri postoji slaganje između ponovljenih merenja iste koncentracije. Izražava se kao prosečna devijacija pojedinih rezultat od srednje vrednosti. Dobra reproduktivnost ne pokazuje da je postupak tačan, jer postoji mogućnost da se čini sistematska greška pri uzimanju uzorka, analizi ili merenju. Ova greška se može izbeći kalibracijom pomoću standarda poznatog sastava ili statističkim ocenjivanjem sistemske greške.

Osetljivost pokazuje u kojoj meri mala promena koncentracije ili mase komponente prouzrokuje promenu veličine koja se meri. Za razliku od osetljivosti, granica određivanja ili granica detekcije (*detection limit*) predstavlja najmanju koncentraciju (relativna) ili masu (apsolutna) komponente koja se može odrediti sa sigurnošću nekim postupkom. Ona obično odgovara dvostrukoj vrednosti šuma pri nultoj koncentraciji (tzv. slepa ili nulta - blank proba). Pri tome se pod šumom podrazumeva izlazni signal koji nije prouzrokovan prisustvom ispitivane komponente.

Osim pomenutih, u eksperimentalnoj tehnici se koriste još dva veoma važna pojma:

- » kontrola kvaliteta (*quality control*), koja predstavlja rutinsku primenu procedura za kontrolisanje procesa merenja, i
- » garancija (tačnost) kvaliteta (*quality assurance*), koja se često naziva "kontrola kvaliteta kontrole kvaliteta". Ovaj pojam je uveden zato što svaki eksperimentalni rad zahteva da se osigura da su svi podaci dobijeni iz jedne ili grupe laboratorija dobijeni po istom standardu i da su uporedljivi. Ona je, prema tome, garancija da je kontrola kvaliteta bila primenjena i

da je izršena validacija dobijenih podataka.

Krajnji troškovi, kada se sagleda korišćeni materijal, neophodno vreme, kompleksnost izrade standarda i stepen analitičke validnosti uz odgovornost ovlašćene laboratorije su zanemarljivi.

4. DOZVOLJENE KONCENTRACIJE

Preporučene koncentracije, koje propisuje EPA, vezane su za pojavu dodatnog broja obolelih od raka. Za površinske vode preporučene su koncentracije od 0,0079 do 0,79 $\mu\text{g/l}$. Uprava za hranu i lekove (FDA) ograničava sadržaj PCB-a na 0,2 do 3 mg/kg, za dečju hranu, jaja, mlečne i životinjske masti.

Nacionalni institut za zaštitu na radu i zdravlje (NIOSH) preporučuje da vazduh radne sredine ne bi trebalo da sadrži više od $1\mu\text{g/m}^3$ PCB-a, za ekspoziciju od 40 časova nedeljno.

Direktiva EU, kao i naš Pravilnik dozvoljavaju samo 0,5 $\mu\text{g/l}$ PCB-a u vodi za piće.

Internacionalni program za procenu merenja (International Measurement Evaluation Programme-IMEP) je 2006. u međulaboratorijskom poređenju 204 participanta iz 45 zemalja, među kojima su bile i 2 laboratorije iz naše zemlje prikazao objektivni stepen tačnosti i kvalitet hemijskih merenja u odnosu na referentne vrednosti za polihlorovane bifenile. Ovaj program je bio baziran na sledećim standardima:

- » ISO/IEC 17025:1999 - Opšti zahtevi za kompetentnost, proveru i kalibraciju u laboratorijama,
- » ISO/DIS 13528 - Statističke metode za međulaboratorijsku proveru,
- » CEN (Evropski komitet za standardizaciju),
- » Evropska asocijacija za oblast geologije,
- » Internacionalna metrološka organizacija,
- » ISO 22000 standard takođe predviđa mere opreza sa hazardima u ishrani (Prevent, Eliminate, Reduce, or Mitigate - PERM),
- » 6 standarda iz grupe ISO 14000.

5. ZAKLJUČAK

S obzirom da u našoj zemlji problem tretmana materija koje sadrže PCB nije tehnički rešen niti u potpunosti pravno regulisan, a postoje ogromne količine ovakvih opasnih materija predstoji nam period karakterizacije i "oslobađanja" ovih hazarda.

Metode karakterizacije su jako komplikovane, a s obzirom da od njih zavisi dalji tretman neophodno ih je pravilno primeniti. Da bi se zadovoljili zahtevi u pogledu tačnosti i kontrole

kvaliteta neophodno je primeniti preporučene metode i pri tom ispoštovati međunarodne standarde i to bez ikakvih modifikacija i uz upotrebu odgovarajućih sertifikovanih materijala.

LITERATURA

- [1] mr Hristina Stevanović Čarapina, doc. dr Aleksandar Jovović, mr Milica Sovrlić, Prof. dr Dušan Antonović, mr Vladimir Pavićević, Snežana Lekić, Vladica Čudić, Ljiljana Ađanski Spasić, Prof. dr Miloš Kuburović, dr Marina Ilić, prof. dr Miroslav Stanojević, mr Dejan Radić, Tehnički priručnik za postupanje sa materijama zagađenim polihlorbifenilima pcb, Beograd, 2003.
- [2] Proceedings of the Expert Panel Workshop to Evaluate the Public Health Implications for the Treatment and Disposal of Polychlorinated Biphenyls-Contaminated Waste, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Bloomington, 1993;
- [3] Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Polychlorinated Terphenyls (PCTs) Health and Safety Guide, Health and Safety Guide No.68, WHO, Geneva 1992;
- [4] Prim.dr. Miroslav Tanasković, Efekti polihlorovanih bifenila na životnu sredinu i zdravlje ljudi, Gradski zavod za zaštitu zdravlja, Beograd, 2004;
- [5] Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Overall Evaluations of Carcinogenicity, IARC, France, 1987;
- [6] Polychlorinated biphenyls (PCBs), U.S. EPA Integrated Risk Information System, 1997;
- [7] IMEP-21 Trace Elements, PCBs and PaHs in Sewage Certification Report, Luxembourg, 2006.
- [8] PCB Analysis by EPA Method 1668A January, 2005