

PCB – szkodliwe ksenobiotyki w środowisku

Alina Ficek, Justyna Czupioł*

Wprowadzenie

Postępująca degradacja środowiska to wynik działań człowieka towarzyszący postępowi technicznemu, na który składa się przede wszystkim: postępująca urbanizacja, eksploatacja dóbr naturalnych, produkcja przemysłowa oraz intensyfikacja rolnictwa i związany z nią wzrost zużycia nawozów sztucznych, środków ochrony roślin i preparatów owadobójczych i grzybobójczych. W efekcie do środowiska naturalnego przedostaje się wiele substancji, w tym trwale zanieczyszczenia organiczne (TZO). Do związków tych zalicza się m.in.: polichlorowane dibenzo-para-dioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF) i polichlorowane bifenyle (PCB). Wymienione substancje chemiczne poprzez środowisko kumulują się na różnych poziomach troficznych, ostatecznie gromadząc się w organizmach ludzkich i zwierzęcych (np. z żywnością, przez skórę, czy drogi oddechowe). Pomimo, iż większość PCDD, PCDF i PCB występuje w ekosystemach w małych stężeniach i utrzymuje się na relatywnie niezmiennym od dziesięcioleci poziomie, to chroniczne narażenie, zdolność do bioakumulacji oraz szkodliwość sprawiają, iż stanowią one

szczególne zagrożenie dla organizmów żywych, w tym człowieka.

PCB – charakterystyka ogólna

Wśród trwałych zanieczyszczeń organicznych wymienia się polichlorowane bifenyle. Jest to grupa organicznych związków chemicznych będących pochodnymi bifenylu, w których cząsteczce, jako podstawniki w pierścieniach związków aromatycznych występują atomy chloru. Są związkami syntetycznymi, o wzorze cząsteczkowym $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, gdzie $1 \leq n \leq 10$ i strukturze przedstawionej na rysunku 1 [1, 2]. Możliwych jest 209 kongenerów PCB, numerowanych wg IUPAC, od 1 do 209, z których 180 występuje w mieszaninach handlowych, a około 130 identyfikowanych jest w próbkach środowiskowych, przy czym, jak już wspomniano żaden z nich nie występuje w przyrodzie jako naturalny związek [3].

Budowa i właściwości fizykochemiczne polichlorowanych bifenyli

Cząsteczka PCB zbudowana jest z dwóch pierścieni fenylowych, w których atomy chloru są podstawione w miejscach atomów wodoru. Miejsce podstawienia oraz ilość atomów chloru w głównej mierze decydują o ich właściwościach fizykochemicznych [4].

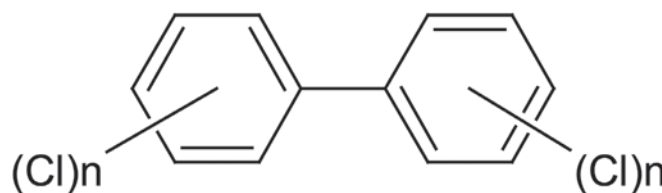
PCB stanowią grupę związków charakteryzujących się niskim przewodnictwem elektrycznym, wysokim przewodnictwem cieplnym, wysoką temperaturą zapłonu (170 - 380°C), niską prężnością par, niską rozpuszczalnością w wodzie (0,000004 - 7,48 mg/l) oraz wysoką rozpuszczalnością w tłuszczach (od 6 ppm dla monochlorobifenylu do 0,007 ppm dla oktachlorobifenylu), która zwiększa się wraz z liczbą atomów chloru w cząsteczce. W przemyśle występują najczęściej w postaci bezbarwnych, bładożółtych lub ciemnobrązowych cieczy

o łagodnym zapachu węglowodorów [4].

PCB wczoraj i dziś

Wymienione właściwości PCB przyczyniły się do ich przydatności w procesach technologicznych i produkcji na szeroką skalę w ubiegłym wieku. Produkcję polichlorowanych bifenyli zapoczątkowała amerykańska firma Monsanto w 1929 roku. Związki te znalazły zastosowanie, jako cieczy dielektryczne do kondensatorów i transformatorów wysokiego napięcia, płyny robocze w siłownikach hydraulicznych i wymiennikach ciepła, środki zmniejszające palność, środki uszczelniające, kleje, dodatki do pestycydów, farb i lakierów, czy plastyfikatory do tworzyw sztucznych [5, 6].

Przez ponad 30 lat były produkowane z nieświadomością następstw ich wieloletniego, niekontrolowanego obiegu w ekosystemie. Dopiero w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX wieku zaczęto dostrzegać negatywne skutki występowania PCB w środowisku. Odnotowano zmiany chorobowe w organizmach fok bałtyckich, natomiast w badaniach w Szwajcarii zaobserwowano obniżenie reprodukcji wydr. Jednak uwagę toksykologów zwróciło masowe zatrucie



Rys. 1. Struktura chemiczna PCB

olejem ryżowym, zanieczyszczonym PCB, które miało miejsce w 1969 roku w japońskiej miejscowości Yusho oraz zbiorowe zatrucie tymi związkami w 1979 roku na Tajwanie [3]. W latach 70-tych zajęto się problemem usuwania PCB z środowiska, poprzez ograniczenie sprzedaży i stosowania tych ksenobiotyków w produkcji. W 1997 roku, po wykryciu rakotwórczych, toksycznych i immunodepresyjnych właściwości zaprzestano ich produkcji [3, 7, 8].

Światowa produkcja PCB szacowana jest na 1,2 do 1,5 mln ton, przy czym jako głównego producenta wymienia się Stany Zjednoczone. Z uwagi na ich długi okres połowicznego rozkładu (10-15 lat) przewiduje się, że około 0,5 z 1,5 mln ton wyprodukowanych między 1929 i 1970 nadal pozostaje w środowisku [3, 7, 8].

W Polsce polichlorowane bifenyle produkowano w dwóch miejscowościach w Tarnowie (Tarnol) i Ząbkowicach Śląskich (Chlorofen). Szacuje się, że łącznie wyprodukowano 1679 ton PCB [9].

Tabela 1. Produkcja PCB w latach 1955-1980, w tonach [4]

Okres	Francja	Niemcy	Japonia	Wielka Brytania	USA
1955-1959	7 085	7 427	3 960	2 042	6 800
1960-1964	14 401	14 854	10 530	10 215	94 500
1965-1969	16 975	25 466	24 750	22 973	166 300
1970-1974	25 759	34 424	19 879	22 017	114 000
1975-1979	28 141	34 072	0	9 501	32 900
1980	6 419	7 309	0	0	0
Razem	98 780	123 552	59 119	66 748	414 500

Tabela 2. Antropogeniczne emisje PCB w latach 1990-1995-2000 w Polsce [9]

Źródło zanieczyszczenia	1990	1995	2000
	Produkcja PCB w kg/rok		
Wszystkie sektory	2 425	2 323	2 265
Stosowanie rozpuszczalników i innych substancji	1 632	1 632	1 632
Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii	445	374	377
Spalanie w sektorze komunalnym i mieszkaniowym	96	131	98

Transport i krążenie PCB w środowisku

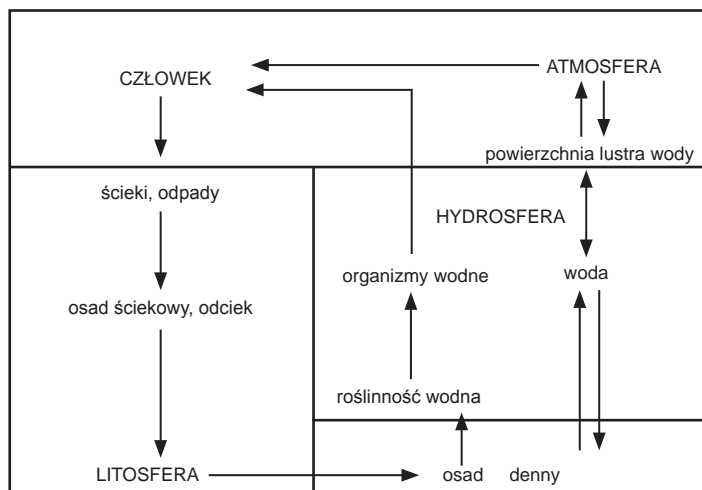
Główne drogi transportu PCB do ekosystemów to pożary i wycieki z transformatorów i kondensatorów oraz wysypisk odpadów, nieodpowiednie przechowywanie zużytych olejów przemysłowych, ich nieprawidłowa regeneracja oraz niewłaściwe procesy utylizacyjne, ponadto związki te mogą przedostawać się do środowiska wraz z opadami atmosferycznymi i wodami spływającymi z terenów za-

nieczyszczonych, czy być odprowadzane do środowiska ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi (rys. 2). Należy podkreślić, że pożary transformatorów i wysypisk śmieci oraz nieprawidłowo funkcjonujące spalarnie śmieci mogą być nie tylko źródłem emisji PCB, ale również przyczyną tworzenia i rozprzestrzenienia się dioksyn i furanów [3, 8].

Ze względu na właściwości lipofilowe, niski współczynnik parowania i oporność na degradację PCB przedostają się prawie do każdego elementu środowiska, ulegając na kolejnych szczeblach drabiny troficznej procesom biokumulacji i biomagnifikacji. W tabeli 2

przedstawiono spotykane stężenia PCB w różnych ekosystemach [5, 6].

W związku ze zdolnością PCB do kumulowania się w tkance tłuszczowej, najwyższe stężenie tych ksenobiotyków, oznaczane jest w produktach żywnościowych pochodzenia zwierzęcego, o dużej zawartości lipidów - zwłaszcza w rybach [3]. Ponadto występowanie toksycznych związków w tkankach organizmów wodnych może ulec wielokrotnieniu poprzez kumulację w łańcuchu pokarmowym. Zanieczyszczone tymi związkami wody i osady denne mogą wpływać na ograniczenie liczebności lub eliminację



Rys. 2. Obieg PCB w środowisku

Tabela 3. Spotykane stężenia polichlorowanych bifenylów w środowisku [4, 6]

Środowisko	Stężenie PCB
Powietrze	0,1 – 20 ng/m ³
Woda	0,001 – 908 ng/l
Osady	1,1 – 6000 µg/kg s.m.o.
Organizm	Stężenie PCB
Plankton	0,01 – 20 mg/kg
Bezkręgowce	0,01 – 10 mg/kg
Ryby	0,01 – 25 mg/kg
Jaja ptaków	0,1 – 500 mg/kg
Organizm człowieka	0,1-10 mg/kg

wielu gatunków mających znaczenie użytkowe i ekologiczne, np. ryb, ślimaków, krabów. Mogą też przyczyniać się do rozwoju organizmów tolerujących szkodliwe substancje, zaburzając tym samym naturalną konkurencyjność [5].

W produktach roślinnych badane stężenia są niższe niż w produktach zwierzęcych, jednakże duże spożycie produktów zanieczyszczonych PCB może stanowić istotne źródło substancji toksycznych. Szacuje się, że narażenie człowieka na działanie ksenobiotyków, takich jak dioksyny i polichlorowane bifenyly w 90% odbywa się przez spożywanie skażonej wody i żywności, a jedynie w 8% przez wdychane powietrze i w 2% przez skórę. [8].

Charakterystyka toksykologiczna

Polichlorowane bifenyly pod względem właściwości toksykologicznych dzieli się na dwie grupy: dl-PCB - „polichlorowane bifenyly o działaniu podobnym do dioksyn” - grupa 12 kongenerów wykazujących właściwości toksykologiczne podobne do dioksyn oraz ndl-PCB - „polichlorowane bifenyly o działaniu niepodobnym do dioksyn” - kongenery nie wykazujące toksyczności podobnej do dioksyn, ale mające inne właściwości toksykologiczne [10]. Wśród grupy ndl-PCB Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska zaleca oznaczać w próbkach środowiskowych 7 kongenerów o kodach (wg IUPAC): PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180 [11].

Według Komitetu Naukowego ds. Żywności Komisji Europejskiej (SCF) pobieranie tygodniowe dla dioksyn i dl-PCB nie powinno przekraczać 14 pg WHO-TEQ/kg masy ciała. Jednostka WHO-TEQ została ustalona przez Światową Organizację Zdrowia i określa stężenia dioksyn i PCB za pomocą tzw. równoważnika toksyczności TEQ (ang. Toxic Equivalent), który wyraża toksyczność dioksyn, furanów i PCB w odniesieniu do najbardziej toksycznej postaci dioksyny, 2,3,7,8-TCDD. W 2001 roku Wspólny Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności (JECFA) ustanowił tymczasowe tolerowane pobranie miesięczne na poziomie 70 pg WHO-TEQ/kg masy ciała, co w przeliczeniu odpowiada 2,33 pg TEQ/kg masy ciała na dobę. Z kolei według UK Committee on Toxicity Światowej Organizacji Zdrowia dopuszczalne dzienne pobranie nie powinno przekraczać 2 pg WHO-TEQ/kg masy ciała. [8]. W populacji polskiej dzienne narażenie na dioksyny i dl-polichlorowane bifenyly z pożywienia wynosi około 116,93 pg WHO-TEQ/osobę w miesiącach lipiec-wrzesień, a w pozostałych miesiącach około 80,37 pg WHO-TEQ/osobę [8]. W produktach w Polsce dopuszczalne stężenie PCB nie może przekraczać odpowiednio: woda przeznaczona do spożycia - 0,5 µg/l, mięso i przetwory - 0,2 mg/kg, mleko i przetwory do 4% tłuszczu - 0,1 mg/kg, jaja bez skorup - 0,2 mg/kg. Ocenę jakości żywności dokonuje się na podstawie wytycznych Głównego Lekarza Weterynarii i określa

jako sumę wybranych kongenerów (PCB nr 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180). Na podstawie dostępnych informacji można stwierdzić, że sumaryczne stężenia wybranych kongenerów PCB jest dla wielu produktów niskie i nie przekracza dopuszczalnej normy NDP (najwyższego dopuszczalnego poziomu pozostałości). Wyjątek mogą stanowić konserwy z wątróbek dorszowych [9].

Zagrożenia będące następstwem narażenia na wybrane ksenobiotyki

PCB są związkami rakotwórczymi, toksycznymi i immunodepresyjnymi. U ludzi transportowane są przez lipidy krwi do wątroby oraz tkanki tłuszczowej, gdzie ulegają kumulacji. Oprócz działania szkodliwego na wątrobę, mogą wpływać negatywnie na układ dokrewny, nerwowy, hormonalny, zwiększając metabolizm hormonów tarczycy, czy powodować zaburzenia rozrodczości i zwiększenie wad rozwojowych u dzieci matek narażonych na PCB [8, 12].

Jak już wcześniej podkreślono 90% narażenia człowieka na PCB odbywa się przez spożywanie skażonej wody i żywności. Porównując zawartości całkowitych PCB w produktach spożywczych z wartościami wytycznymi Głównego Lekarza Weterynarii dla tych produktów, pobranie PCB z pokarmem przez dorosłego człowieka nie powinno stwarzać ryzyka dla zdrowia. Oszacowane Dzielne Pobranie kształtuje się na poziomie 0,578 ng/kg masy ciała/dzień. Jednak na tej podstawie nie-

możliwe jest ustalenie Tolerowanego Dziennego Pobrania dla PCB, pozwalającego na prognozowanie ryzyka zdrowotnego. Na sumę kongenerów PCB oznaczanych w produktach spożywczych w Polsce składają się kongenery (za wyjątkiem PCB118), które nie zaliczają się do „dioksynopodobnych” i dla których nie stosuje się równoważnika toksyczności TEQ. Z tych względów istnieje konieczność przeprowadzenia badań narażenia na PCB dla uzyskania danych reprezentatywnych dla całego kraju, umożliwiających dokonanie oceny ryzyka dla zdrowia [9].

Podsumowanie

Polichlorowane bifenyly określane skrótem PCB, nie występują w przyrodzie jako naturalne związki, a ich pojawienie się w środowisku wynika z nieświadomej bądź nieodpowiedzialnej działalności człowieka. Ze względu na ich lipofilowy charakter, łatwo przenikają przez błony komórkowe organizmów i włączają się w łańcuchy pokarmowe. W środowisku przemysłowym PCB są wchłaniane przez drogi oddechowe i skórę, podczas gdy w środowisku ogólnym są pobierane z żywnością, głównie pochodzenia zwierzęcego. Związki te normalnie w ekosystemie występują w bardzo niskich stężeniach, a mechanizm ich toksycznego działania nie jest w pełni poznany. Rosną natomiast obawy związane z chronicznym narażeniem oraz ich zdolnością do biokoncentracji i/lub biomagnifikacji. Długotrwałe narażenie na polichlorowane



bifenyle prowadzi do zaburzenia pracy układu rozrodczego i powoduje zagrożenie przetrwania pewnych gatunków zwierząt. Obecnie nasza wiedza o toksycznym działaniu PCB pochodzi z doświadczeń nad krótkotrwałym narażeniem danych gatunków na wysokie stężenia (nie spotykane w środowisku naturalnym) oraz w jednorodnych warunkach laboratoryjnych. Dane uzyskane w ten sposób nie dają pełnego obrazu skutków ekologicznych w systemach wielogatunkowych narażonych na zmienne, niskie stężenia w kompleksowych warunkach środowiskowych. Praktycznie nie są znane wartości NOEC (najwyższa dawka lub stężenie substancji toksycznej, przy którym nie obserwuje się niekorzystnego efektu jej działania) i LOEC (najniższa dawka lub stężenie, przy którym zaobserwowano pierwsze niekorzystne zmiany) dla populacji, czy ekosystemu, dlatego są to kierunki dalszych badań ekotoksykologicznych nad PCB.

Literatura

[1] F.L. Leaes, A.P. Daniel, G.B. Mello, V. Battisti, S. Bogusz Jr., T. Emanuelli, L.L.M. Fries, I. Co-

stabeber: Degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by *Staphylococcus xylosus* in liquid media and meat mixture, *Food and Chemical Toxicology* 2006, 44, 847–854.

[2] Ministerstwo Gospodarki: Polichlorowane bifenyly (PCB) w urządzeniach i odpadach. Wytyczne postępowania. Broszura Informacyjna Ministerstwa Gospodarki, Warszawa, 1999.

[3] J. Lulek: PCB czy dioksyny węzłem gordyjskim końca stulecia? [w] Program informacyjno-edukacyjny w zakresie likwidacji w Polsce urządzeń i odpadów zawierających PCB/PCT. Materiały prezentowane na konferencjach PCB-STOP, Wrocław, 2002.

[4] M. Urbaniak: Analiza porównawcza zawartości dioksyn i związków dioksynopodobnych w zbiornikach zaporowych o różnych formach antropopresji, Praca doktorska. Uniwersytet Łódzki, Wydział biologii i ochrony środowiska, Studium Doktoranckie ekologii i ochrony środowiska. Łódź, 2009.

[5] A. Rosińska: Badania zawartości polichlorowanych bifenyli w wodzie i osadach dennych Warty na wysokości Częstochowy, *Ochrona Środowiska* 2010, 32, 1, 15–20.

[6] M. Rodziewicz, A. Kaczmarczyk, E. Niemirycz: Polychlorinated Biphenyls in the Sediments of the Odra River and Its Tributaries, *Polish Journal of Environmental Studies* 2004, 13, 2, 203–208.

[7] R. F. de Sena, J. L. Tambosi, S. L. Floriani, E. Virmond, H. Fr. Schröder, R. F.P.M. Moreira, H. J. José: Determination of inorganic and organic priority pollutants in biosolids from

meat processing industry, *Waste Management* 2009, 29, 2574–2581.

[8] M. Stec, E. Kurzeja, A. Kościółek, K. Pawłowska-Góral: Zagrożenia wynikające z narażenia na dioksyny i dioksynopodobne polichlorowane bifenyly, *Problemy Higieny i Epidemiologii* 2012, 93, 4, 639–646.

[9] J. Krajewski: Oceny i prognozy ryzyka dla zdrowia wynikające z narażenia na TZO (HCB, PCDD/F, PCB). Faza inwentaryzacji projektu GEF w Polsce. Materiały robocze do sporządzenia profilu TZO w Polsce, GF/POL/INV/R.14, Łódź, 2002.

[10] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1259/2011 z dnia 2 grudnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów dioksyn, polichlorowanych bifenyli o działaniu podobnym do dioksyn i polichlorowanych bifenyli o działaniu niepodobnym do dioksyn w środkach spożywczych.

[11] A. Rosińska: Fermentacja mezofilowa osadów ściekowych przy zwiększonej zawartości PCB, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2010, 13, 4, 287–299.

[12] R. Rolecki: Charakterystyka toksykologiczna trwałych zanieczyszczeń organicznych i szlaki narażenia ludzi na te zanieczyszczenia. Faza inwentaryzacji projektu GEF w Polsce. Materiały robocze do sporządzenia profilu TZO w Polsce, GF/POL/INV/R.15.

* mgr inż. Alina Ficek, mgr inż. Justyna Czupioł; Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, e-mail: alina.ficek@ipis.zabrze.pl, justyna.czupiol@ipis.zabrze.pl

W serii Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN

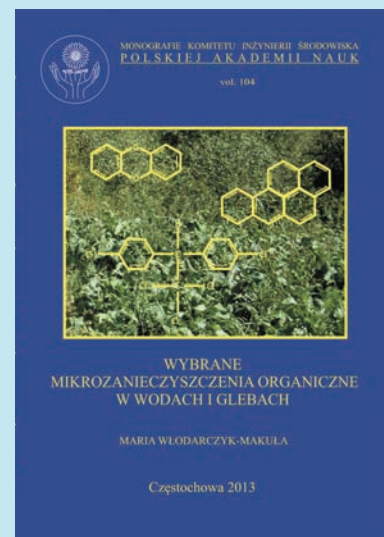
ukazała się praca

prof. dr hab. inż.

Marii Włodarczyk-Makuły

pt. „Wybrane

mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach”.



W monografii opisano wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne wyszczególnione w Konwencji Sztokholmskiej oraz innych międzynarodowych i krajowych dokumentach prawnych. Scharakteryzowano także inne zanieczyszczenia organiczne, których nie wymienia się w obecnie obowiązujących dokumentach prawnych, a stanowią zagrożenie dla środowiska i życia ludzi ze względu na estrogeniczną aktywność biologiczną (EDC), działanie kancerogenne, mutagenne lub teratogenne.

W pracy podano źródła zanieczyszczeń w środowisku wodnym i glebowym, a następnie scharakteryzowano właściwości i persistencję i oddziaływanie na organizmy wskaźnikowe. Przedstawiono aktualne uregulowania prawne, podano informacje dotyczące metodyki oznaczania mikrozanieczyszczeń w tych matrycach. Na podstawie doniesień literaturowych przedstawiono możliwości usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych w procesach fizyko-chemicznych oraz z udziałem mikroorganizmów. Zamieszczono informacje dotyczące warunków biodegradacji mikroorganizmów zdolnych do tych przemian, szlaków degradacji prowadzących do rozpadu związków podstawowych oraz powstawania pośrednich produktów rozkładu i metabolitów przemian biologicznych.

Ponadto charakteryzowano inne mikrozanieczyszczenia – nie wymieniane w przepisach prawnych – ale będące przedmiotem zainteresowania specjalistów. W tej grupie znalazły się pozostałości farmaceutyków, kosmetyków, środków bakterioobójczych, konserwantów i impregnatów.