

ZDZISŁAW PRZYBYLSKI

*Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu, Terenowa Stacja Doświadczalna w Rzeszowie*

## POLICHLORODWUFENYLE ICH OBECNOŚĆ W ŚRODOWISKU NATURALNYM I WŁAŚCIWOŚCI TOKSYCZNE \*

Wśród szerokiej opinii społeczeństwa utarło się przekonanie, że wykrywane ślady środków chemicznych w żywności i środowisku życia człowieka są wynikiem przede wszystkim masowego stosowania pestycydów w ochronie roślin uprawnych. Jest niewątpliwie w tym część prawdy, gdyż obok niezaprzeczalnych powszechnych korzyści jakie świat osiągnął dzięki powszechnej metodzie chemicznego zwalczania chorób i szkodników roślin, zaistniało równocześnie niebezpieczeństwo kumulowania się niektórych pestycydów w glebie, roślinach i w wodzie. Pozostałości pestycydów z roślin dostają się z kolei do tkanek zwierzęcych oraz do organizmu człowieka. Stwierdzenie tego faktu było możliwe, dzięki zastosowaniu w analizach chemicznych, nowoczesnych metod instrumentalnych, między innymi chromatografii gazowej.

Pozostałości o których mowa, dotyczą jednak przede wszystkim insektycydów z grupy węglowodorów chlorowanych (DDT, HCH), a więc pestycydów, których zaprzestano stosowania w ochronie roślin.

Z uwagi jednak na wieloletnie stosowanie tych związków w rolnictwie, jeszcze przez szereg lat wykrywane będą ślady węglowodorów chlorowanych w środowisku naturalnym. Z tego względu właściwa interpretacja uzyskanych wyników analitycznych ma doniosłe znaczenie w ocenie sytuacji w zakresie zanieczyszczania środowiska tymi związkami. Jest to tym bardziej istotne, że w wielu przypadkach wszelkie skażenia środkami chemicznymi przypisuje się zwykle rolnictwu.

Jak niesłuszny jest taki pogląd niech świadczy fakt stwierdzenia w środowisku naturalnym, szczególnie w krajach wysoko uprzemysłowionych, związków należących do grupy chlorowanych węglowodorów o dużej zawartości atomów chloru. Większość badaczy pracując nad pozostałościami pestycydów identyfikowała te związki z insektycydami o zbli-

\*) Artykuł opracowany w oparciu o udostępnione materiały w Centralnym Instytucie Badań Rolniczych w Wersalu.

żonej budowie chemicznej, a więc z preparatami szeroko stosowanymi do niedawna w ochronie roślin.

Uzyskiwane bowiem piki na chromatogramach nie zawierały nic szczególnego, choć czasem zaobserwować można było serie nietypowych dla znanych insektycydów pików. Materiał, który dawał te piki pochodził najczęściej z wyciągu tkanek drapieżników wodnych oraz ryb.

Badania Jensen'a (79), wykonane przy użyciu chromatografu gazowego z nasadką elektronową wykazały, że uzyskiwane piki odpowiadają polichlorodwufenylom (PCB).

Syntetyczne związki chemiczne, którymi są polichlorodwufenyle, używane są w przemyśle z górami od 40 lat, przy czym wielokrotnie miały miejsce zatrucia wśród robotników, znajdujących się pod działaniem par PCB. Nowością natomiast było stwierdzenie obecności PCB w tkankach dzikich zwierząt, a szczególnie odkrycie jego w mleku ludzkim (2,18,28).

Fakt ten wskazuje na konieczność podjęcia studiów nad pochodzeniem tych produktów, ich obecnością i rozkładem w środowisku oraz ewentualną ich toksycznością. Jest to również przykład jak niesłuszne mogą być często poglądy rozpowszechnione od szeregu lat wśród społeczeństwa głoszące, że jedynym trucicielem wód, płodów rolnych i produktów pochodzenia rolniczego jest rolnictwo. Z tego względu, upowszechnienie dotychczasowych wyników badań uzyskanych w zakresie oceny stopnia występowania polichlorodwufenylów w środowisku naturalnym może być interesujące zwłaszcza dla tych wszystkich, którzy stykają się bezpośrednio z produkcją żywności.

### *Właściwości PCB oraz ich zastosowanie*

PCB zawierają, jak na to wskazuje nazwa, dwa pierścienie aromatyczne posiadające większą lub mniejszą liczbę atomów chloru.

Stosowanie ich w przemyśle wynika z posiadanych właściwości fizykochemicznych. PCB są chemicznie obojętne, nie reagują ani z kwasami, ani też z zasadami, nie rozpuszczają się w wodzie, dobrze natomiast rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych (zjawisko lipofilowości jest bardzo znamienne, ponieważ warunkuje gromadzenie się PCB w tłuszczach zwierzęcych i w mleku).

PCB są termoplastyczne i ogniotrwałe, wykazują wysoką adhezję łatwo łącząc się z powierzchnią metalu oraz szkłem.

Z tych właściwości wynika ich szeroki zakres zastosowania w przemyśle elektrotechnicznym, budowlanym i chemicznym.

PCB używany jest również jako nośnik insektycydów, dzięki czemu przedłuża aktywność DDT i innych związków organochlorowych. Rów-

niez lindan pozostaje dłużej toksyczny, jeśli zostanie zmieszany z PCB (14, 22).

Francuskie nazwy firmowe PCB są następujące: Aroclor — Clophen — Phenochlor.

### Obecność PCB w środowisku naturalnym

PCB znajdowano w tkankach różnych gatunków zwierząt. Jak już wspomniano wyżej po raz pierwszy Jensen (7) zwrócił uwagę na te związki, znajdując duże ich ilości w zwierzętach morskich w pobliżu Szwecji. W tabeli przedstawiono pozostałości PCB w porównaniu do DDT w tkankach różnych zwierząt.

Tabela  
Koncentracja związków chloroorganicznych w zwierzętach w Szkocji wg Jensena (7)

Wyszczególnienie	Liczba prób	ppm w tłuszczu		ppm w tkance świeżej		% tłuszczu
		suma DDT (DDT + DDE + DDD)	PCB	DDT	PCB	
<b>Zachodnia strona Szwecji</b>						
Małże	17	1	2	0,02	0,084	1,3
Wąsusz	4	1	7,3	0,005	0,019	0,3
Żarłacz psi	7	1,5	1,5	0,15	0,15	9
Oliwa z ryb	3	2,1	0,74			
<b>Morze Bałtyckie</b>						
Małże	40	6	4,3	0,003	0,003	0,9
Śledź	18	17	6,8	0,68	0,27	4,4
Wąsusz	5	19	11	0,063	0,033	0,3
Łosoś	11	31	2,9	3,4	0,30	11
Wątroba foki (szarej	1	96	44	3,9	1,8	4,1
Foki (pospolitej i szarej)	2	130	30	66	15	52
Jaja Murzyka	9	570	250	40	16	7

Z innych danych wynika, że w Wielkiej Brytanii wykrywa się PCB o największej ilości chloru.

Koeman studiując faunę Renu oraz Holandii wykrywał PCB w małżach, różnych gatunkach ryb oraz ptakach.

Holmes (6) stwierdził, że w niektórych ptakach ilości PCB są wyższe niż ilości DDT.

W Anglii Prestt (60) przebadał w kwietniu 1966 r. i sierpniu 1968 r. 559 gatunków zwierząt, przede wszystkim ptaków drapieżnych. PCB wykryto w gatunkach zwierząt naziemnych większości rejonów Wielkiej Brytanii oraz we wszystkich jajach ptaków morskich. Najwyższy poziom stwierdzono w ptakach żywiących się rybami.

Pozostałości PCB towarzysząc lindanowi, aldrynowi i DDT zostały wykryte przez Richardsona (17) w masie tkankowej małych kormoranów i czapli przy użyciu chromatografu GCL i spektografii.

Skażenie zwierząt przez PCB skłoniło uczonych do badania wód. Rezultatem wykonanych analiz chemicznych było znalezienie PCB w wodach przybrzeżnych i błotach USA, jak również w wodzie opadowej Wielkiej Brytanii.

Również we Francji Mestres (10) stwierdził, pozostałości PCB w różnych rzekach, szczególnie i Cissy i Loary: woda Loary — PCB: 34 mg/m<sup>3</sup>, woda Cissy: — 1,7 mg/m<sup>3</sup>.

Przeprowadzone badania młodych fok w okresie laktacji, a szczególnie ich mięśni, wątroby, mózgu, tkanki tłuszczowej oraz mleka wykazały, iż jedynie tkanka mózgowa nie zawierała śladów PCB (1).

Problem występowania PCB u ludzi stanowi przedmiot dyskusji, lecz brak jest zgodności poglądów w tej sprawie.

Wielu autorów informuje o stwierdzeniu obecności PCB w mleku ludzkim (18, 28).

Jeśli jednak koncentracja PCB w środowisku będzie się zwiększać to należy liczyć się z coraz częstszym wykrywaniem tych substancji u ludzi, przy równoczesnym wzroście jego wskaźnika liczbowego.

### *Przenikanie PCB do ekosystemu*

Po stwierdzeniu PCB w tkankach zwierząt, w wodzie pochodzącej z rzek i mórz postawiono pytanie, jakie jest źródło pochodzenia tych związków oraz w jaki sposób następuje dyspersja tych związków w naturze. Problem polega na zbadaniu, czy PCB syntetyzowane są w naturze, czy też pochodzą z odpadów przemysłowych, a jeśli tak, to w jakiej formie produkt ten przechodzi do fauny.

Pierwsza zaproponowana hipoteza, tj. syntezy PCB w naturze w drodze kondensacji związków aromatycznych w obecności metali jako katalizatorów może być prawdopodobna (16).

Można też przedstawić drugą hipotezę, opartą na eksperymentach wykonanych niedawno we Francji, tj. przejścia PCB do środowiska z odpadów przemysłowych (worki plastyczne, lakier, farby itp.), przy udziale wody opadowej, która została skażona odpadami. Skażona woda zanieczyszcza rzeki, a następnie wody przybrzeżne mórz.

Mestres (11) wykazał przejście PCB z materii plastycznych do wody. W wyniku przebywania 6 g materiału plastycznego w 500 ml wody destylowanej w okresie dwóch miesięcy, wykryto skażenie wody przez PCB w ilości 3,3 mg/m<sup>3</sup>.

Inną, choć jeszcze mało poznaną formą skażenia, lecz bardzo ważną z punktu widzenia przechodzenia PCB do żywności jest przenikanie PCB z opakowań plastikowych do produktów spożywczych, szczególnie gdy mamy do czynienia z tłuszczami z uwagi na lipofilowość PCB.

Miejskie ścieki stanowią dla wód przybrzeżnych również poważne źródło skażenia przez PCB.

Holden (5) stwierdził w próbach mułu u Wybrzeży Szkocji obecność PCB dochodzącą aż do 11 ppm. W wodach przybrzeżnych Kalifornii PCB stanowi drugi czynnik skażający środowisko po pp' DDE (20).

W wyniku słabej rozpuszczalności PCB w wodzie i ich silnego powinowactwa w stosunku do lipidów, duża frakcja tych związków przechodzi do łańcucha żywnościowego.

Z uwagi na dużą stabilność PCB w wodzie, jak również z faktu, iż eliminacja tych związków z organizmu jest bardzo powolna, koncentracja PCB u ryb i ptaków stanowi szczególnie poważny problem toksykologiczny.

### *Toksykologia*

Uwagę toksykologów zwraca przede wszystkim podobieństwo struktury między PCB a pochodnymi DDT. Przegląd literatury w zakresie toksyczności tych związków został dokonany w 1955 r. przez Von Dettin-gena (27). Pierwsze eksperymenty wykonane zostały w 1944 r. przez Millera (13), lecz przede wszystkim badania wykonane w ostatnich latach są najbardziej interesujące.

Prace przeprowadzane przez tego samego badacza wykazały różnicę w szybkości metabolizmu PCB: związki o krótszym czasie retencji, prawdopodobnie słabiej chlorowane są w wyższym stopniu metabolizowane.

Obserwacja ta zgodna jest z badaniami wykonywanymi na przepiórkach żywionych fenochlorem DPG (9). Pozostałości Arochloru we krwi zależą od stopnia w jakim czasie podany został on doustnie oraz od aktywności metabolicznej organizmu.

Grant (4), prowadząc doświadczenia na szczurach stwierdził zmianę ciężaru różnych organów tych zwierząt. Waga ciała szczura uległa zmniejszeniu. W jednym z przypadków zatrzymane związki w lipidach wątroby spowodowały jej powiększenie.

Tanaka i Al (23), zanotowali zwiększenie cholesterolu u szczurów, którym podawano PCB w ilości 100 mg/kg/dzień w ciągu 28 dni.

Natomiast Grant i Villeneuve (26), stosując dawki słabsze 1 i 10 mg/kg nie zaobserwowali zmiany ilości cholesterolu u królików.

Część badaczy sądzi, że PCB zmniejsza grubość skorupy jaj ptaków i łącznie z DDT związki te są przyczyną zmniejszania populacji niektórych ptaków — szczególnie drapieżnych (19).

Badania Villeneuvego i Granta (26) wykazały zmianę w rezerwie witaminy A w wątrobie w przypadku podawania wysokiej dawki Arochloru.

Wpływ na człowieka PCB jest na ogół jeszcze mało poznany. Obserwacje na człowieku w zakresie intoksykacji zostały przeprowadzone przede wszystkim w Japonii.

Toksyczność PCB dla ludzi jest niewątpliwa, lecz istnieje problem wysokości dawek, gdyż eksperymenty (na zwierzętach) są zawsze wykonywane przy dużych koncentracjach. Byłoby zatem bardzo celowe prowadzenie badań w warunkach toksycznych, w jakich aktualnie stykają się ludzie, tj. przy dawkach dużo słabszych lecz w długim okresie czasu.

Reasumując ten niewątpliwie dla nauki nowy problem można być pewnym, iż jeszcze niejednokrotnie przemysł chemiczny postawi przed rolnictwem zagadnienia niełatwe do rozwiązania.

#### LITERATURA

1. Anas, Raymond E.: Pesticid Monitor Journal vol. 4, nr 3 p. 114—116, 1970.
2. Biros F.J., Walker A.C.: Medbery A. Bull. environ, contam. toxico. vol. 5, nr 4, p. 317—323, 1970.
3. Cole H., Barry D.: Bull. Environ. Contam. toxico. Vol. 2 nr 3 p. 127—146, 1967.
4. Grant D.L., Phillips W.E.J., Willenneuve D.C.: Bull. environ. contam. Toxico. V vol. 6 nr 2 p. 102—112, 1971.
5. Holden A.V.: Nature Vol. 228 nr 5273 p. 1220—1221, 1970.
6. Holmes D.C., Simmons J.: Tattonjog Nature vol. 216 n° 5111 p. 227—228, 1967.
7. Jensen S.: Nature vol. 224 nr 5216 p. 247—251, 1969.
8. Koeman J.H., Vos J.G.: Toxico Appl. Pharmaco vol. 17 nr 3 p. 656—658, 1970.
9. Koeman J.H.: Nature vol. 221 nr 5186 p. 1126—1128, 1969.
10. Mestres R., Belamie R.: Trav. Soc. Pharm. Montpellier vol. 31 nr 2 p. 85—86, 1971.
11. Mestres R., Belamie R.: Trav. Soc. Pharm. Montpellier Vol. 31 nr 3 p. 90—93, 1971.
12. Mestres R., Illes S.: Trav. Soc. Pharm. Montpellier Vol. 31 nr 3 p. 237—243, 1971.
13. Miller J.W.: US public Hlth Rop Wach vol. 59 nr 33 p. 1085, 1944.
14. Monsato: UŞ the Aroclor compound p. 17, 1967.
15. Prestt Isn. Jeffreries D.J. Environ, Pollut. vol. 1 nr 1 p. 3—26, 1970.
16. Reynolda L.M.: Residue Reviews. vol. 34 p. 27—55, 1971.
17. Richardson A., Robinson J.: Pestic. Monitor J. vol. 4 nr 4 p. 169—176, 1971.

18. Risebrough R.W.: Report of the secretary's commission on pesticides and their relationships.
19. Risebrough R.W., Peakall D.B.: *Nature* vol. 220 nr 5172 p. 1098—1102, 1968.
20. Risebrough R.W.: Chlorinated hydrocarbons in marine ecosystems p. 5, 1969.
21. Sparr: *Agricultural waste waters* (1966) vol. 10 p. 82—89, 1966.
22. Takeshita, Koku Shikan: vol. 3 p. 17—23, 1970.
23. Tanaka K., Fujita S.: *Fukuoka Igaku Zasshi* vol. 60, 544, 1969.
24. Tarrant K.: *Nature* vol. 219, p. 725—727, 1968.
25. Timothy T., Schmidt: *Bull. environ. centam. toxico.* vol. 6 nr 3 p. 235—244, 1971.
26. Villeneuve D.C., Phillips W.E.J.: *Bull. envir. contam. toxico* vol. 6 nr 2 p. 120—128, 1971.
27. Von Oettingen W.F.: *Public. Hlth service publication* Vol. 306 nr 414.
28. Westoo C., Noren K., Anderson M.: *Vardofa* vol. 22 nr 9, 1970.