

PAWEŁ STRUCIŃSKI, KATARZYNA GÓRALCZYK, JAN K. LUDWICKI

ABIOTYCZNE I BIOTYCZNE PRZEMIANY
PERSISTENTNYCH ZWIĄZKÓW CHLOROORGANICZNYCH
W ŚRODOWISKU

ABIOTIC AND BIOTIC TRANSFORMATION
OF PERSISTENT ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN THE ENVIRONMENT

Z Zakładu Toksykologii Środowiskowej Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie
Kierownik: prof. dr hab. J.K. Ludwicki

Obecność persistentnych związków chloroorganicznych w środowisku naturalnym jest efektem działalności człowieka – zamierzonej (np. produkcja pestycydów, rozpuszczalników, dielektryków, płynów hydraulicznych itp.) jak i niezamierzonej (np. przy produkcji pulpy celulozowej, dezynfekcji chlorem wody do picia, spalaniu odpadów, itp.). Są one szczególnie niebezpieczne ze względu na zjawisko biokumulacji w poszczególnych ogniwach łańcucha pokarmowego oraz działanie toksyczne.

W artykule przedstawiono współczesne poglądy dotyczące przemian tych związków w środowisku pod wpływem czynników abiotycznych (fotoliza, hydroliza) oraz biotycznych (biotransformacja przez mikroorganizmy i przemiany w organizmach wyższych).

WSTĘP

Z punktu widzenia toksykologii środowiska szczególne znaczenie ma wnikanie związków persistentnych w skomplikowany układ zależności troficznych czego efektem jest biokumulacja w poszczególnych ogniwach łańcucha pokarmowego. Biokumulacja jest funkcją współczynnika podziału tłuszcz-woda substancji i jej odporności na degradację i biotransformację. Potencjalna biokumulacja rośnie wraz z lipofilowością wyrażaną jako współczynnik podziału oktanol: woda (K_{ow}), a jej stopień zależy od długości łańcucha pokarmowego [50]. Związki charakteryzujące się wysokim udziałem wiązań C-C (alifatycznych i/lub aromatycznych), C-H oraz C-Cl, masą molową ok. 300, odpornością na degradację, wartością $\log K_{ow}$ od 2 do 5-6 oraz bardzo małą rozpuszczalnością w wodzie (rzędu 0,02-0,002 mol/m³) wykazują szczególnie silne zdolności od biokumulacji [17].

Typową grupą związków spełniających powyższe warunki i wykazujących niepożądane cechy w niewielkich stężeniach są związki halogenoorganiczne. Należą do nich przede wszystkim pestycydy chloroorganiczne (np. DDT, lindan, dieldrin, aldrin, heptachlor), heksachlorobenzen (HCB), polichlorowane bifenyly (PCB), polichlorowane terfenyly (PCT), polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF) i wiele innych.

Pomimo niskiej prężności par tych związków stwierdzono, że podstawową formą ich transportu na duże odległości jest przenoszenie się wraz z ruchami powietrza [25]; w przypadku izomerów HCH, HCB oraz niektórych homologów PCB – w formie gazowej, natomiast w przypadku DDT, PCDD, PCDF oraz homologów PCB zawierających więcej niż 6 atomów chloru – po zaadsorbowaniu się na powierzchni cząsteczek lotnych pyłów „zawieszonych” w powietrzu [9].

Charakterystycznym elementem budowy chemicznej związków halogenoorganicznych jest wiązanie węgiel-chlorowec. Jest ono, w przypadku związków aromatycznych, szczególnie trwale na skutek sprzężenia elektronów chlorowca z elektronami Π pierścienia aromatycznego, co prowadzi do zmniejszenia reaktywności chlorowca. Stopień podstawienia pierścienia aromatycznego chlorowcem wpływa na stopień delokalizacji elektronów, a więc zmienia reaktywność i lipofilowość związku. Generalnie, trwałość związków aromatycznych wzrasta wraz z liczbą atomów chlorowca w cząsteczce [7, 34, 35].

Wiązania węgiel-chlorowec bardzo rzadko występują w związkach chemicznych pochodzenia naturalnego. Jedynym związkiem produkowanym naturalnie w ilościach znacznie przewyższających emisję antropogeniczną jest chlorometan. Jego źródłem są głównie morskie glony, fitoplankton, ale i niektóre gatunki grzybów i roślin wyższych, a także pożary lasów i erupcje wulkanów [27, 30, 47]. Liczbę naturalnie występujących w biosferze związków halogenoorganicznych ocenia się obecnie na około 2000 [27].

Przemysłowa produkcja chloru sięga około 40 mln ton rocznie (co w konsekwencji oznacza wiązanie 40 mln ton chloru do trwałych związków organicznych). Większość produkcji chloru przypada na Europę i Amerykę Północną. Około 3/4 produkcji jest wykorzystywane do przemysłowej syntezy kilkunastu tysięcy różnych związków chloroorganicznych wśród których są m.in. pestycydy, rozpuszczalniki, smary, środki poślizgowe, płyny hydrauliczne, impregnaty drewna, tkanin, papieru, przenośniki ciepła, dodatki do farb, lakierów i klejów oraz półprodukty do dalszych syntez. Przemysł celulozowo-papierniczy, który zużywa rocznie około 8 mln ton chloru w procesie bielenia pulpy, jak również dezynfekcja wody do picia przy użyciu chloru są również istotnymi źródłami zanieczyszczeń środowiska tysiącami, często niezidentyfikowanych związków [30, 47].

WYBRANE ZWIĄZKI CHLOROORGANICZNE

Insektycydy chloroorganiczne

Właściwości owadobójcze niektórych związków chloroorganicznych odkryto w czasie II Wojny Światowej. DDT i γ -HCH uważano wówczas za insektycydy doskonale, tanie w produkcji, o działaniu owadobójczym na wiele szkodników, a także stosunkowo nieszkodliwe dla człowieka i innych organizmów stałocieplnych. Stosowano je do walki z malarią, tyfusem lub z gryzącymi muchami. Produkcja tych związków rosła osiągając szczyt w połowie lat 60-tych [25]. Po wykryciu zjawiska ich biokumulacji i stwierdzeniu toksycznego wpływu na środowisko naturalne, począwszy od 1970 roku kolejne kraje zaczęły wprowadzać ograniczenia i zakaz

stosowania DDT; wkrótce potem podobne restrykcje objęły lindan (γ -HCH), dieldrin, HCB i inne.

Ze względu na budowę chemiczną, insektycydy chloroorganiczne można podzielić na 3 grupy:

- pochodne DDT (m.in.: p,p'-DDT, metoksychlor, dikofol);
- γ -HCH (lindan), a także pozostałe izomery HCH stanowiące zanieczyszczenie lindanu, głównie α i β ;
- chlorowane cyklodieny (m.in.: aldrin, dieldrin, chlordan).

Polichlorowane bifenyle (PCB)

Historia ich stosowania sięga przełomu lat 20-tych i 30-tych naszego stulecia. Teoretycznie możliwe jest istnienie 209 homologów (kongenerów) PCB, ale produkowane w różnych krajach preparaty (znane pod nazwami handlowymi Aroclor, Clophen, Kanechlor itd.), zawierają od 60 do 100 homologów. Polichlorowane bifenyle były powszechnie stosowane jako dielektryki, przenośniki ciepła, płyny hydrauliczne, środki zmniejszające palność np. tkanin czy tworzyw, składniki preparatów do impregnacji czy też farb, lakierów i klejów odpornych na działanie wody i czynników atmosferycznych.

Ocenia się, że do 1980 roku w krajach należących do OECD wyprodukowano ok. 1–1.5 mln ton polichlorowanych bifenyli z czego połowę wykorzystano w produkcji transformatorów i kondensatorów. W połowie lat 70-tych, w niektórych krajach zaczęto ograniczać stosowanie PCB wyłącznie do układów zamkniętych [2, 7, 20].

Polichlorowane dioksyny

Dioksyny należą do grupy chlorowanych trójcyklicznych eterów aromatycznych, o konformacji praktycznie planarnej, wykazujących podobne właściwości fizykochemiczne. Ze względu na budowę chemiczną, można je podzielić na polichlorowane dibenzo-p-dioksyny – PCDD (75 homologów) oraz polichlorowane dibenzofurany – PCDF (135 homologów).

Jest to grupa związków wytwarzanych przez człowieka w sposób niezamierzony w wielu procesach, m.in. w wyniku spalania organicznych chlorowcopochodnych, bielenia masy celulozowej i produkcji tworzyw sztucznych; dioksyny są też produktem ubocznym przy wytwarzaniu herbicydu – kwasu 2,4,5-trichlorofenoksyoctowego (2,4,5-T) oraz substancji konserwującej drewno – pentachlorofenolu. Mogą także tworzyć się w środowisku naturalnym podczas pożarów lasów (piroliza chlorofilu), czy też jako produkty przemiany chlorofenoli. PCDF stanowią zanieczyszczenie technicznych mieszanin polichlorowanych bifenyli [20].

Niektóre związki należące do grupy dioksyn charakteryzują się dużą toksycnością oraz niezwykle stabilnością w środowisku [4, 50].

Inne związki chloroorganiczne

– Polichlorowane naftaleny (PCN) mają właściwości podobne do PCB. Teoretycznie możliwe jest występowanie 75 homologów PCN. Ze względu na właściwości dielektryczne znalazły zastosowanie w przemyśle elektrotechnicznym. Używane są

jako impregnaty tkanin, drewna i papieru dla nadania im cech niepalności i wodoodporności. Są także składnikiem olejów silnikowych. PCN nie były nigdy produkowane na tak wielką skalę jak PCB [5,7].

– **Chlorowane fenole** miały zastosowanie jako fungicydy, herbicydy, insektycydy oraz moluskocydy (pentachlorofenol) lub związki konserwujące drewno (tri- i tetra-chlorofenole).

– **Chlorowane gwajakole** są produktem ubocznym powstającym w procesie bieleńcia masy celulozowej;

– **Polibromowane bifenyle** – są do dziś stosowane jako związki opóźniające zapłon (głównie dekabromobifenyl);

– **Chlorowane parafiny** – chlorowane węglowodory alifatyczne o różnej długości łańcucha (C_{10} - C_{30}) i stopniu chlorowania; są do dziś stosowane jako związki opóźniające zapłon, środki poślizgowe, zmiękczacze, ciecze chłodząco-smarujące.

PRZEMIANY PERSYSTENTNYCH ZWIĄZKÓW CHLOROORGANICZNYCH W ŚRODOWISKU

Wyjątkowa trwałość omawianych związków w środowisku naturalnym nie oznacza jednak, że nie podlegają one żadnym przemianom. W środowisku istnieje szereg mechanizmów, które mogą modyfikować strukturę chemiczną tych związków. Niekiedy jednak, produkty tych przemian charakteryzują się większą toksycznością i/lub trwałością w środowisku od związku macierzystego.

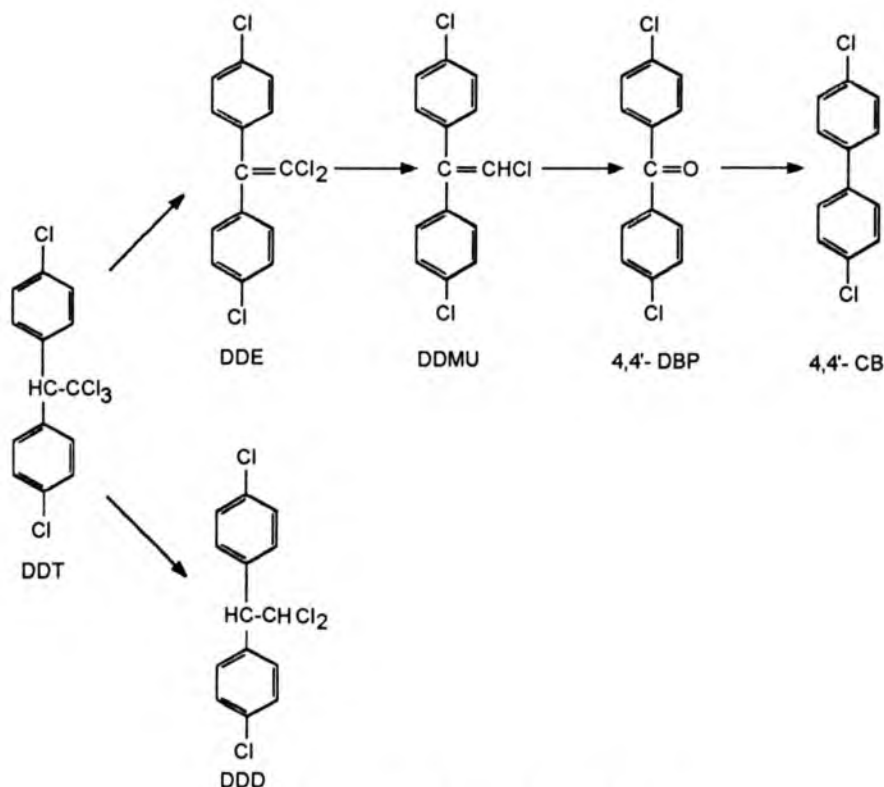
W środowisku, przemiany ksenobiotyków mogą mieć charakter abiotyczny bądź biotyczny.

Wśród czynników abiotycznych, za najistotniejsze uważa się: promieniowanie słoneczne, zwłaszcza w zakresie ultrafioletu, hydrolizę i rozpad pod wpływem różnych form aktywnego tlenu.

Krążące i zalegające w środowisku związki halogenoorganiczne ulegają również biotransformacji – zachodzącej w organizmach żywych pod wpływem enzymów. Przemiany te, nie spełniając definicji „metabolizmu” rozumianego jako współzależny system reakcji chemicznych niezbędny dla zdobywania przez komórki energii i przekształcania pokarmu w składniki własnej struktury, są często nazywane kometabolizmem. W przypadku organizmów prostych, takich jak bakterie czy grzyby, przemiany te ograniczają się często do biotransformacji związków o zbliżonej budowie chemicznej czy przestrzennej, a nawet poszczególnych enancjomerów. U kręgowców natomiast, w toku ewolucji wykształciły się skomplikowane systemy enzymatyczne umożliwiające mniej lub bardziej wydajną biotransformację praktycznie nieograniczonej liczby ksenobiotyków dostających się do organizmu.

Przemiany abiotyczne

Za szczególnie ważne należy uznać przemiany persystentnych związków chloroorganicznych zachodzące pod wpływem energii świetlnej, a więc reakcje fotochemiczne. Reakcje te mogą zachodzić zarówno w atmosferze, jak i w powierzchniowych warstwach gleby i wody.



Ryc. 1. Proponowany schemat fotolizy DDT
Proposed schema of DDT photolysis

W warunkach naturalnych, podstawowym produktem fotolitycznego rozpadu DDT jest DDE, a także w mniejszym stopniu DDD. DDE ulegać może dalszym przemianom tworząc w cyklu reakcji dichlorobenzofenon i dalej 4,4'-dichlorobifenyl (Ryc. 1) [31].

Izomer γ -HCH (lindan), pod wpływem promieniowania UV ulega szybkiemu odchlorowaniu tworząc pentachlorocyklohekseny (PCCH) i tetrachlorocyklohekseny (TCCH) [19].

Heptachlor – insektycyd z grupy chlorowanych cyklodienów, uważany był za związek oporny na fotodegradację [18]. Jednakże obecnie stwierdza się, że w wyniku działania promieni UV, heptachlor ulega wewnątrzcząsteczkowej fotocyklizacji czego efektem jest powstanie tzw. fotoheptachloru. Fotoheptachlor jest związkiem bardziej toksycznym od jakiegokolwiek przedstawiciela tej grupy; ponadto jego okres półtrwania w środowisku jest dłuższy od związku macierzystego. Pomimo zakazu stosowania w wielu krajach świata heptachloru i technicznego chlordanu (którego głównym składnikiem jest heptachlor), fotoheptachlor jest wykrywany w próbkach środowiskowych (osocze krwi człowieka, tkanka tłuszczowa foki i niedźwiedzia polarnego) [51].

Mireks, jeden z najtrwalszych pestycydów chloroorganicznych może powoli ulegać przemianom pod wpływem promieni słonecznych. Produkt jego rozpadu – fotomireks – charakteryzuje się większą persystentnością i jest co najmniej tak samo toksyczny jak substancja wyjściowa [37, 47]. Również fotoizomer dieldryny jest związkiem trwalszym i o wyższej toksyczności od związku wyjściowego [37].

Innym przykładem tworzenia związków bardziej toksycznych od substancji macierzystej może być fotoliza pentachlorofenolanu sodu (PCPNa) w środowisku wodnym. Produktem tej przemiany, poza niższymi chlorofenolami i pochodnymi niearomatycznymi, są śladowe ilości PCDD, głównie oktachlorodibenzo-p-dioksyny [32]. Inna dioksyna – najgroźniejszy przedstawiciel grupy – 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyna jest produktem fotolitycznej przemiany trichlorofenolu w powietrzu [47].

Abiotyczna degradacja polichlorowanych bifenyli w środowisku jest ściśle zależna od stopnia chlorowania. Trwałość homologów PCB rośnie wraz z liczbą atomów chloru w cząsteczce. W troposferze, dominującym procesem jest reakcja homologów PCB z rodnikami hydroksylowymi będącymi produktem fotolitycznego rozkładu wody. Oszacowany czas półtrwania tej reakcji wynosi od 10 dni w przypadku mono-CB do 1.5 roku dla hepta-CB. Polichlorowane bifenyli w środowisku wodnym nie ulegają ani hydrolizie, ani utlenieniu. Wydaje się, że fotoliza może tu być jedynym abiotycznym czynnikiem zdolnym do oddziaływania na strukturę PCB, jednakże jak dotąd brak doniesień na temat prędkości i kierunków tych przemian [20].

Ciekawym przykładem hydrolitycznego rozkładu związków chloroorganicznych w wodzie mogą być przemiany chlorolignin, związków o dużej masie cząsteczkowej, pochodzących ze ścieków odprowadzanych przez zakłady celulozowo-papiernicze. Chloroligniny dostarczają do środowiska naturalnego duże ilości „organicznie związanego chloru”. Są one uważane za związki względnie nietoksyczne i niepersystentne. Ulegają powolnej hydrolizie do związków o mniejszej masie cząsteczkowej – chlorowanych fenoli, gwajakoli, katecholi, które mogą ulegać dalszej przemianie do chloroweratoli, wykazujących znaczną toksyczność chroniczną [47].

Przemiany biotyczne

Rozkład przez mikroorganizmy

Rozkład persystentnych związków chloroorganicznych przez mikroorganizmy zachodzi w miejscach ich zalegania tzn. głównie w glebie oraz środowisku wodnym – w osadach dennych. Degradacja tych związków w glebie zachodzi przy udziale głównie bakterii (m.in. z rodzaju *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Pseudomonas*), promieniowców (m.in. z rodzaju *Nocardia* i *Streptomyces*) i przede wszystkim grzybów (m.in. z rodzaju *Penicillium*, *Aspergillus*, *Fusarium* czy *Rhizopus*) [19, 21, 32, 41].

Biodegradacja w osadach dennych zachodzi przy udziale bakterii, zarówno tlenowych, jak i beztlenowych.

Podstawową reakcją w biodegradacji związków chloroorganicznych jest usunięcie atomu chlorowca z cząsteczki. W przypadku bakterii i pozostałych grup mikroorganizmów, proces ten może zachodzić według 3 podstawowych mechanizmów [6]:

- hydrolizy – zastąpienie atomu chlorowca grupą hydroksylową;
- redukcyjnej dehalogenacji – zastąpienie atomu chlorowca atomem wodoru. Jest to podstawowy mechanizm beztlenowej biodegradacji alifatycznych chlorowcowpochodnych;

– dehydrohalogenacji – usunięcie atomu chlorowca i wodoru z sąsiednich atomów węgla z powstaniem podwójnego wiązania.

DDT w glebie ulega rozkładowi głównie w warunkach beztlenowych. Istnieją 2 główne szlaki jego przemiany: dehydrohalogenacja do DDE i redukcyjna dehalogenacja do DDD, a także w niewielkim stopniu hydroksylacja węgla benzyłowego do dikofolu. Należy podkreślić, że jeden z produktów przemiany DDT – DDE charakteryzuje się większą trwałością od związku macierzystego. Dikofol jest związkiem biologicznie aktywnym i był głównym składnikiem środka roztoczobójczego – akarycydu – znanego pod nazwą Keltan. DDD i dikofol mogą ulegać dalszym przekształceniom przy udziale mikroorganizmów do p,p'-dichlorobenzofenonu (DBP). Przemiana DDT w DDE jest często nazywana „ślepą uliczką” przemiany DDT [13, 16, 36].

W ostatnich latach stwierdzono istnienie organizmu zdolnego do rozkładu DDE do DBP, a po rozbiciu pierścieni aromatycznych – do dwutlenku węgla (Ryc. 2) [16]. Jest nim przedstawiciel formy niedoskonałej grzybów z klasy podstawczaków – *Phanerochaete chrysosporium*. Posiada on wyjątkową umiejętność całkowitego rozkładu lignin i wykorzystuje jako źródło węgla celulozę. Zdolność do rozkładu szerokiej gamy ksenobiotyków (m.in. wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – WWA, związków chloroorganicznych – insektycydów i PCB, aromatycznych pochodnych nitrowych, cyjanków, azydków itd.) zawdzięcza wyjątkowo niespecyficznemu, zewnątrzkomórkowemu systemowi peroksydaz i nadtlenkowi wodoru [8, 48].

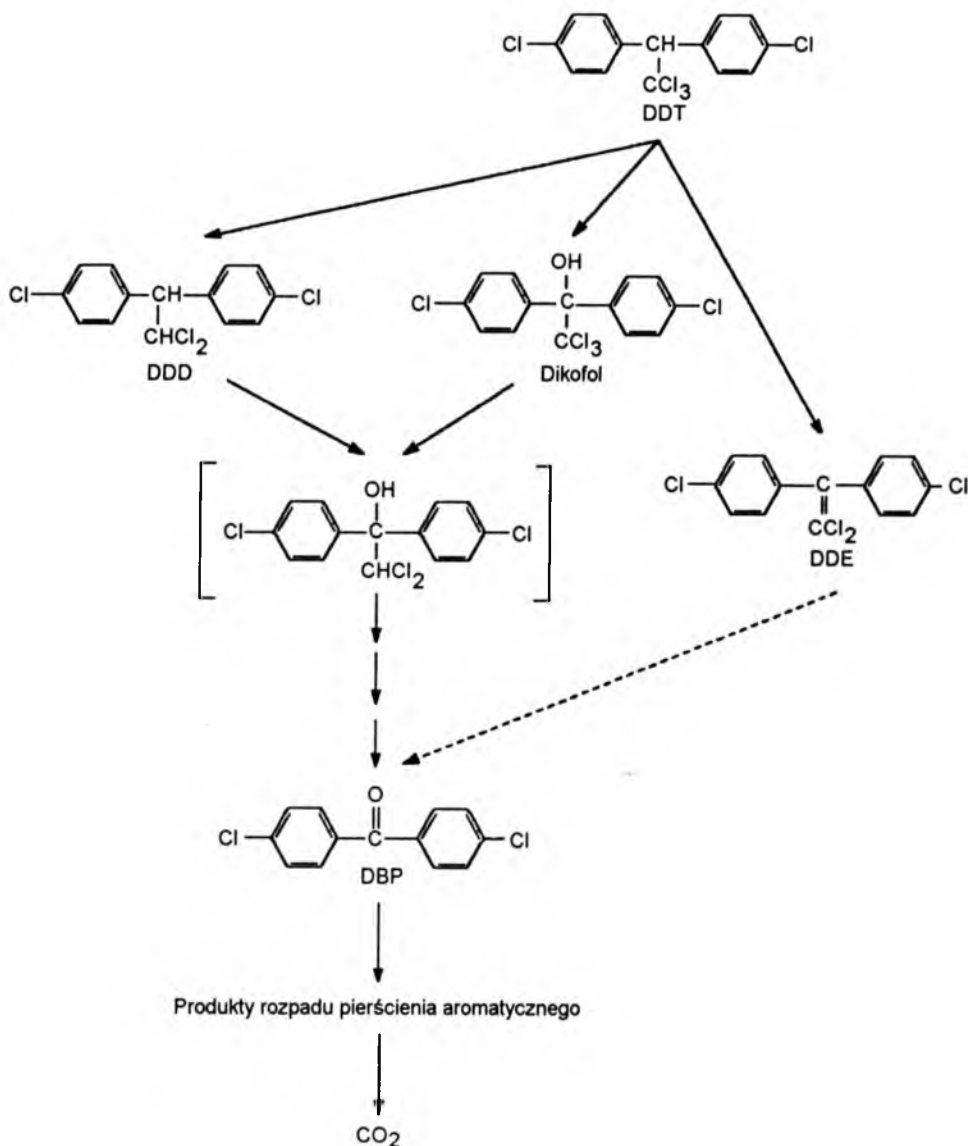
Niedawno wykazano również możliwość rozkładu DDT w warunkach tlenowych przez szczep bakterii *Alcaligenes eutrophilus* A5 [36]. Jest to pierwsze doniesienie opisujące taki rozkład DDT z wytworzeniem kwasu 4-chlorobenzoesowego (4-CBA) jako produktu pośredniego. Mechanizm tej reakcji polega na utlenieniu przez dioksygenazę pierścienia aromatycznego w przylegających pozycjach orto- i meta- z wytworzeniem 2,3-dihydroksydiolu DDT. Następnie, pod wpływem dehydrogenazy powstaje 2,3-dihydroksy-DDT, dochodzi do rozerwania pierścienia w pozycji meta- i wieloetapowej przemiany do 4-CBA. Innymi produktami przemiany są 5- lub 6-węglowe chlorowane kwasy.

Badania rozkładu przez bakterie innego, powszechnie do niedawna stosowanego insektycydu chloroorganicznego – lindanu (γ -HCH), oraz innych izomerów HCH – α , β czy δ prowadzone są już od końca lat 60-tych.

Wiadomo jest, że niektóre bakterie mogą powodować powolną izomeryzację lindanu do α -, β - i δ -HCH – głównie w warunkach beztlenowych. Rozkład HCH jest powolny, a jego wydajność w warunkach beztlenowych jest większa niż w tlenowych. Izomerem najtrwalszym jest β -HCH co wynika m.in. z najkorzystniejszej energetycznie konfiguracji przestrzennej [34].

Głównymi produktami przemiany HCH w warunkach beztlenowych jest tetrachlorocykloheksen (TCCH), a w warunkach tlenowych – pentachlorocykloheksen (PCCH). Z nich powstają następnie (w minimalnych ilościach) chlorofenole i chlorobenzeny, przy czym należy zwrócić uwagę na zdolność bakterii do przemiany HCH w HCB. Produktami końcowymi są: metan, dwutlenek węgla, wodór i chlor [11, 28, 33, 46].

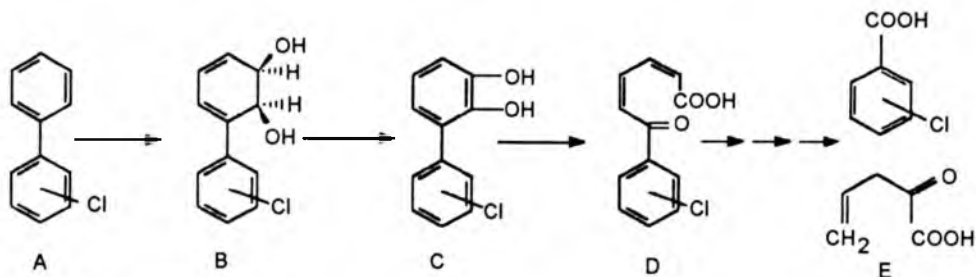
Osady denne, zarówno w wodach słodkich, jak i w morzach i oceanach stanowią potężny rezerwuuar wielu zanieczyszczeń – metali ciężkich, WWA oraz polichlorowanych bifenyli. PCB, pomimo wyjątkowej trwałości, ulegają w osadach dennych



Ryc. 2. Beztlenowa biodegradacja DDT w glebie [16]
 Anaerobic biodegradation of DDT in soil [16]

przemianom pod wpływem bakterii. Istnieją 2 zasadnicze mechanizmy tych przemian: najważniejsza redukcyjna dehalogenacja w warunkach beztlenowych oraz rzadziej występująca degradacja oksydacyjna.

Reakcje redukcyjnej dehalogenacji PCB polegają na zastępowaniu atomów chloru atomami wodoru w pozycji meta-, a następnie para-. Dochodzi w ten sposób do kumulacji mniej chlorowanych, orto-podstawionych homologów, przy czym stężenie



- A – Polichlorowany bifenyl;
 B – Polichlorowany 2,3-dihydro-2,3-dihydroksybifenyl;
 C – Polichlorowany 2,3-dihydroksybifenyl;
 D – Polichlorowany kwas 2-hydroksy-6-oksofenyloheksa-2,4-dienowy;
 E – Kwas polichlorobenzoesowy i fragment 5-węglowy

Ryc. 3. Tlenowa biodegradacja PCB przez mikroflorę osadów dennych [24]
 Aerobic biodegradation of PCB by microorganisms present in river sediments [24]

Σ PCB nie ulega zmianie, zmienia się jedynie ich profil. Proces ten jest bardzo powolny i może trwać w warunkach naturalnych wiele miesięcy, a nawet lat.

Dynamika i sposób usuwania atomów chloru z cząsteczek PCB w osadach dennych są bardzo różne w różnych, często bliskich miejscach, co może wynikać z różnic jakościowych flory bakteryjnej osadów, inhibicji przez inne zanieczyszczenia obecne w osadzie (oleje, WWA, metale ciężkie) czy też biodostępności PCB wynikającej z różnic w matrycy osadów [3, 38–40, 44].

Mechanizm tlenowego rozkładu PCB jest analogiczny do wcześniej przedstawionego rozkładu DDT przez bakterię *Alcaligenes eutrophus* i prowadzi do powstania kwasu (poli)chlorobenzoesowego oraz fragmentu 5-węglowego (Ryc. 3) [1, 22, 24].

Biotransformacja w organizmach wyższych

Podstawowym źródłem narażenia człowieka oraz zwierząt na persistencyjne związki chloroorganiczne jest pożywienie. W przypadku osób zawodowo narażonych na kontakt z tymi związkami należy również wziąć pod uwagę wchłanianie przez skórę oraz płuca.

Związki chloroorganiczne w organizmie gromadzą się selektywnie w tkance tłuszczowej. Jednakże, niewielka ich część krążąca wraz z krwią ulega, podobnie jak inne ksenobiotyki, biotransformacji.

Ogólnie, przemiany ksenobiotyków w organizmach ludzi i zwierząt można podzielić na 2 grupy reakcji: reakcje I fazy i reakcje II fazy. Reakcje I fazy: hydroliza, utlenienie i redukcja modyfikują strukturę chemiczną substancji przez wytworzenie grup funkcyjnych, które są potrzebne do reakcji II fazy, czyli sprzęgania ze związkami endogennymi, m. in. kwasem glukuronowym, aminokwasami, glutationem, metylacji czy acetylacji. Związki sprzężone są zazwyczaj dobrze rozpuszczalne w wodzie i łatwo wydalane przez nerki.

Biotransformacja ksenobiotyków zachodzi przy udziale enzymów obecnych m.in. w wątrobie, nerkach, płucach, jelicie cienkim, osoczu krwi. Najważniejszą rolę w przemianach substancji obcych odgrywają enzymy mikrosomalne siateczki śródplazmatycznej hepatocytów, których podstawowym elementem jest cytochrom P-450. Występuje on

w postaci wielu izoenzymów charakteryzujących się m.in. swoistością substratową [41, 42, 50].

DDT i jego izomery tworzą w organizmach ssaków wiele produktów przemiany. W tkankach, wydzielinach i wydalinach ludzi i zwierząt, poza substancją macierzystą, powszechnie wykrywane są metabolity: DDD, DDE i DDA. DDE oraz w mniejszym stopniu DDD są deponowane w tkance tłuszczowej, natomiast DDA jest głównym metabolitem wydalonym z moczem.

Aktywność metaboliczna enzymów mikrosomalnych wątroby jest cechą gatunkową; np. podstawowym produktem przemiany DDT u człowieka i szczura jest DDE, u małp z gatunku *Rhesus* – DDA, a u gołębia przebiega ona poprzez DDD do DDMU.

Badania dotyczące biotransformacji γ -HCH oraz, w mniejszym stopniu, izomerów α i β są intensywnie prowadzone od początku lat 70-tych.

Istnieje zgoda co do wydalanych z moczem i kałem końcowych produktów przemian lindanu i pozostałych izomerów HCH, zarówno u ludzi jak i zwierząt. Są nimi głównie trichlorofenole oraz mono-, di- i tetrachlorofenole wydalane w postaci wolnej oraz związanej – głównie z glutationem, kwasem glukuronowym oraz jako siarczany. Różnice pojawiają się w przypadku produktów pośrednich biotransformacji HCH. Przeglądowy artykuł *Macholza i Kujawy* [33] dotyczący biotransformacji lindanu, informuje o wykryciu ponad 80 jego metabolitów, z czego około 70 u organizmów stałocieplnych.

Istnieją 4 główne typy reakcji inicjujących przemianę lindanu:

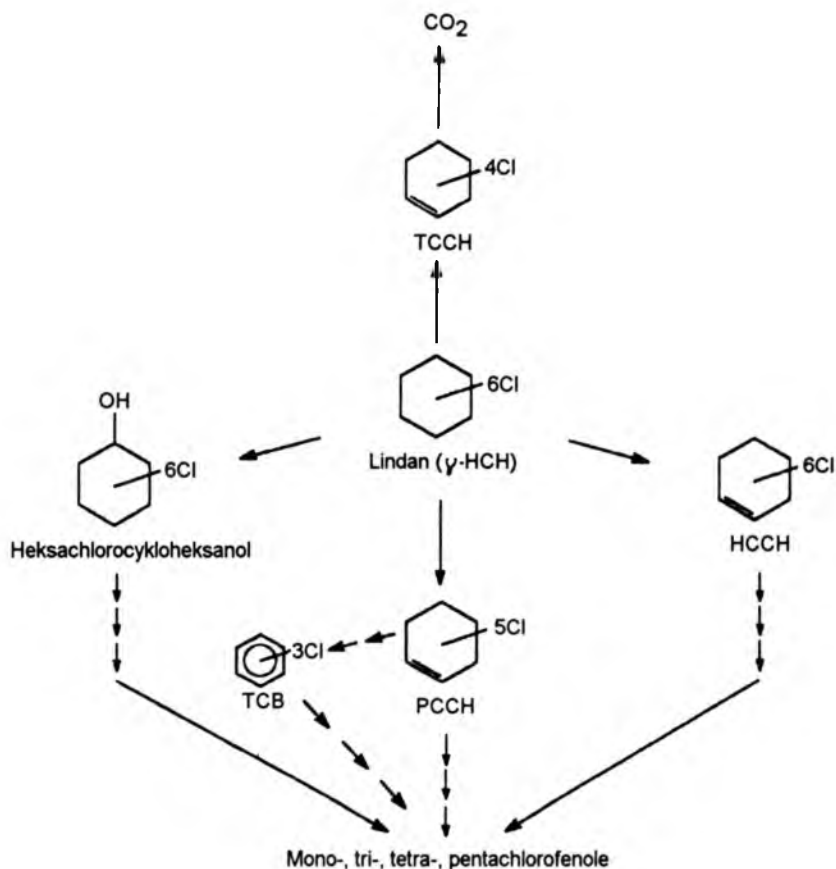
- dehydrogenacja do heksachlorocykloheksenu (HCCH); jego dalsza hydroksylacja i dehydrohalogenacja do 2,3,4,6-tetrachlorofenolu;
- Dehydrohalogenacja do pentachlorocykloheksenu (PCCH); jego dalsza hydroksylacja i dehydrohalogenacja do 2,4,5-trichlorofenolu lub aromatyzacja do 1,2,4-trichlorobenzenu;
- dehalogenacja do tetrachlorocykloheksenu (TCCH), aromatyzacja pierścienia i jego dalszy rozpad do dwutlenku węgla;
- hydroksylacja do heksachlorocykloheksanolu prowadząca do powstania 2,4,6-trichlorofenolu (Ryc. 4) [11, 19, 23, 26, 29, 33, 45].

Bioizomeryzacja lindanu do izomerów α - i β -HCH nie została jak dotąd w sposób jednoznaczny udowodniona u ssaków [19, 28, 33].

Kierunki i szybkość biotransformacji polichlorowanych bifenyli (PCB) zależą od ilości i pozycji atomów chloru w obu pierścieniach cząsteczki bifenyli, a także są cechą gatunkową. Podstawowymi produktami przemian polichlorowanych bifenyli u zwierząt i ludzi są pochodne fenolowe, a także w mniejszym stopniu trans-dihydrodirole, dwu- i trójhydroksypochodne. Mogą one w reakcjach II fazy ulegać sprzężeniu m.in. z kwasem glukuronowym czy glutationem, a także tworzyć pochodne O-metylowe.

Okresy półtrwania poszczególnych homologów u ludzi sięgają wielu miesięcy, a nawet lat. Szybkość biotransformacji PCB maleje wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce.

Hydroksylacja PCB może mieć charakter bezpośredni lub odbywać się za pośrednictwem nietrwałych epoksydów. Preferowana jest hydroksylacja pierścienia aromatycznego w pozycji para-, a także meta-. Utlenianiu sprzyja obecność w cząsteczce 2 sąsiadujących, niepodstawionych atomów węgla (zwłaszcza w pozycji meta- i para-). Podobnie jak w przypadku mikroflory osadów dennych, pozycja orto- jest praktycznie niedostępna dla biotransformacji [2, 12, 14, 15, 20, 43].



Ryc. 4. Podstawowe kierunki przemian lindanu u ssaków [19, 26, 33]
The main pathways of lindane metabolism in mammals [19, 26, 33]

Tworzenie pochodnych fenolowych uważane jest za reakcję ułatwiającą wydalenie z organizmu wielu ksenobiotyków – w postaci wolnej lub związanej. Tymczasem, najnowsze doniesienia wskazują, że niektóre hydroksypochoodne PCB mogą być selektywnie zatrzymywane we krwi, przy czym nie wykrywa się ich w tkance tłuszczowej. Przyczyna takiego zachowania może tkwić w podobieństwie tych metabolitów PCB do tyroksyny i ich trwałym wiązaniu się z białkiem przenoszącym tyroksynę (transtyretyną – TTR) [2, 10].

PODSUMOWANIE

Pomimo istnienia szlaków abiotycznej i biotycznej przemiany persystentnych związków chloroorganicznych zanikanie tych związków w środowisku jest procesem niezwykle powolnym.

Okresy półtrwania związków halogenoorganicznych w organizmie człowieka sięgają kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu lat (Tab. I) [49]. Szacuje się, że po nagłym

ustąpieniu narażenia człowieka np. na PCB, ich stężenia w tkankach spadłyby poniżej granicy wykrywalności dopiero w szóstym pokoleniu [47].

Tabela I. Okresy półtrwania wybranych związków chloroorganicznych u człowieka
Half-lives of some organochlorine compounds in humans

Związek	$t_{1/2}$ [w latach]
DDT	7
α -, β -, γ -HCH	6
HCB	5
PCB	1–15 (40)
PBB	12
2,3,7,8-TCDD	5–10

Jednak nagle ustanie narażenia człowieka na te związki nie jest możliwe, chociaż intensywność ich emisji jest mniejsza niż w latach 60-tych i 70-tych, m.in. dzięki wycofaniu w większości krajów z praktyki rolniczej insektycydów chloroorganicznych (np. DDT czy lindan) czy ograniczeniu stosowania PCB.

Związki te należy więc traktować jako niepożądany ale nieodłączny element naszej cywilizacji. W tej sytuacji, pamiętając że człowiek znajduje się na szczycie piramidy pokarmowej, należy kontynuować badania mechanizmów toksyczności, przemian w środowisku i biotransformacji u człowieka oraz monitorować ich stężenia w różnych elementach środowiska.

Wyjaśnienie używanych skrótów nazw związków:

CB	– chlorobifenyl, np. hepta-CB – heptachlorobifenyl
4-CBA	– kwas 4-chlorobenzoesowy
DBP	– p,p'-dichlorobenzofenon
DDA	– kwas 2,2-bis (4'-chlorofenylo)octowy
DDD	– 1,1-dichloro-2,2-bis (4'-chlorofenylo)etan
DDE	– 1,1-dichloro-2,2-bis (4'-chlorofenylo)etylen
DDMU	– 1-chloro-2,2-bis (4'-chlorofenylo)etylen
DDT	– 1,1,1-trichloro-2,2-bis (4'-chlorofenylo)etan
HCB	– heksachlorobenzen
HCCH	– heksachlorocykloheksen
HCH	– 1,2,3,4,5,6-heksachlorocykloheksan (izomery α , β , γ – lindan, i δ)
PBB	– polibromowane bifenyle
PCB	– polichlorowane bifenyle
PCCH	– pentachlorocykloheksen
PCDD	– polichlorowane dibenzo-p-dioksyny
PCDF	– polichlorowane dibenzofurany
PCN	– polichlorowane naftaleny
PCP	– pentachlorofenol
PCPNa	– pentachlorofenolan sodu
PCT	– polichlorowane terfenyle
TCB	– trichlorobenzen
TCCH	– tetrachlorocykloheksen
2,3,7,8-TCDD	– 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyna
WWA	– wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

P. Struciński, K. Góralczyk, J.K. Ludwicki

ABIOTIC AND BIOTIC TRANSFORMATION OF PERSISTENT ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN THE ENVIRONMENT

Summary

The presence of persistent organochlorine compounds in the environment is defined as being of anthropogenic origin. They are the result of intentional production (pesticides, solvents, dielectric and hydraulic fluids, flame retardants etc.) as well as they are produced as unintentional by-products from many processes (incineration, pulp and paper production, use and production of chlorinated aromatic chemicals and PVC).

Nowadays, they are recognized as one of the major classes of the contaminants in the environment because of their wide distribution and a high capacity to bioaccumulate in organisms – especially in higher levels of the trophic food chain. They have been also claimed to cause adverse effects on organisms and human.

In the paper, the main classes of chlorinated hydrocarbons are presented, including pesticides, polychlorinated biphenyls and dioxins. The proposed degradative pathways – abiotic (photolysis, hydrolysis) as well as biotic (biotransformation by microorganisms and higher organisms, including human) are reviewed on the basis of current literature.

PIŚMIENNICTWO

1. *Abramowicz D.A., Brennan M.J., Van Dort H.M., Gallagher E.L.*: Factors Influencing the Rate of Polychlorinated Biphenyl Dechlorination in Hudson River Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 1125. – 2. *Ahlborg U.G., Hanberg A., Kenne K.*: Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs). Nordic Council of Ministers, Nord 1992:26. – 3. *Alder A.C., Höggblom M.M., Oppenheimer S.R., Young L.Y.*: Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in Anaerobic Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 530. – 4. *Allsopp M.*: Achieving zero dioxin. An emergency strategy for dioxin elimination. Greenpeace International, London, 1994. – 5. *Alsberg T., Balk L., Nylund K., De Wit C., Bignert A., Olsson M., Odsjö T.*: Persistent Organic Pollutants and the Environment. Swedish Environmental Protection Agency Report 4246, 1993. – 6. *Anderson A.C.*: Environmental Toxicology – Biodegradation of Xenobiotics. *J. Environ. Health*, 1986, 48, 196. – 7. *Asplund L.*: Development and Application of Methods for Determination of Polychlorinated Organic Pollutants in Biota. Doctoral Dissertation, Stockholm University, 1994. – 8. *Aust S.D., Benson J.T.*: The Fungus among Us: Use of White Rot Fungi to Biodegrade Environmental Pollutants. *Environ. Health. Perspect.*, 1993, 101, 232. – 9. *Ballschmiter K.*: Global distribution of organic compounds. *Environ. Carcino. Ecotox. Revs.*, 1991, C9 (1), 1. – 10. *Bergman A., Klasson-Wehler E., Kuroki H.*: Selective Retention of Hydroxylated PCB Metabolites in Blood. *Environ. Health Perspect.*, 1994, 102, 464.

11. *Bewerskens J.E.M., Stams A.J.M., Zehnder A.J.B., Bachmann A.*: Relative Biochemical Reactivity of Three Hexachlorocyclo-hexane Isomers. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 1991, 21, 128. – 12. *Borlakoglu J.T., Dils R.R.*: PCBs in human tissues. *Chem. Br.*, 1991, 27, 815. – 13. *Boul H.L., Garnham M.L., Hucker D., Baird D., Aislabie J.*: Influence of Agricultural Practices on the Levels of DDT and Its Residues in Soil. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 1397. – 14. *Brown Jr. J.F.*: Determination of PCB Metabolic, Excretion, and Accumulation Rates for Use as Indicators of Biological Response and Relative Risk. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 2295. – 15. *Brown Jr. J.F., Lawton R.W., Morgan C.B.*: PCB metabolism, persistence, and health effects after occupational exposure: implications for risk assessment. *Chemosphere*, 1994, 29, 2287. – 16. *Bumpus J.A., Powers R.H., Sun T.*: Biodegradation of DDE (1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethene) by *Phanerochaete chrysosporium*. *Mycol. Res.*, 1993, 97, 95. – 17. *Connell. D.W.*: Bioaccumulation Behaviour of Persistent Organic Chemicals with Aquatic Organisms. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 1988, 101, 117. – 18. Environmental Health Criteria 38. Heptachlor. WHO/IPCS, Geneva, 1984. – 19. Environmental Health Criteria 124. Lindane; WHO/IPCS,

Geneva, 1991. – 20. Environmental Health Criteria 140. Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls (Second Edition). WHO/IPCS, Geneva, 1993.

21. *Fiebig R., Schulze D., Erlemann P., Slawinski M., Dellweg H.*: Microbial degradation of polychlorinated biphenyls in contaminated soil. *Biotechnology Letters*, 1993, 15, 93. – 22. *Fish K.M., Principe J.M.*: Biotransformations of Aroclor 1242 in Hudson River Test Tube Microcosms. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1994, 60, 4289. – 23. *Fitzloff J.F., Portig J., Stein K.*: Lindane metabolism by human and rat liver microsomes. *Xenobiotica*, 1982, 12, 197. – 24. *Flanagan W.P., May R.J.*: Metabolite Detection as Evidence for Naturally Aerobic PCB Biodegradation in Hudson River Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 2207. – 25. *Goldberg E.D.*: Halogenated hydrocarbons: past, present and near-future problems. *Sci. Total Environ.*, 1991, 100, 17. – 26. *Gopaldaswamy U.V., Aiyar A.S.*: Biotransformation of Lindane in Rat. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1984, 32, 148. – 27. *Gribble G.W.*: The Natural Production of Chlorinated Compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 310A. – 28. Integrated Criteria Document. Hexachlorocyclohexanes; National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM). Bilthoven, 1988. – 29. Integrated Criteria Document. Hexachlorocyclohexanes. Effects; National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM). Bilthoven, 1988. – 30. *Johnston P., McCrea I.* (Eds.): Death in small doses. The effect of organochlorines on aquatic environment. Greenpeace International, Amsterdam 1992.

31. Kryteria Zdrowotne Środowiska. Tom 9. DDT i jego pochodne. PZWL, Warszawa, 1984. – 32. Kryteria Zdrowotne Środowiska. Tom 71. Pentachlorofenol; Instytut Medycyny Pracy, Łódź, 1992. – 33. *Macholz R.M., Kujawa M.*: Recent state of lindane metabolism. Part III. *Residue Rev.*, 1985, 94, 119. – 34. *Mastalerz T.*: Chemia organiczna. PWN, Warszawa, 1986. – 35. *Morrison R.T., Boyd R.N.*: Chemia organiczna. PWN, Warszawa, 1985. – 36. *Nadeau L.J., Menn F.-M., Breen A., Sayler G.S.*: Aerobic Degradation of 1,1,1-Trichloro-2,2-Bis (4-Chlorophenyl) Ethane (DDT) by *Alcaligenes eutrophus* A5. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1994, 60, 51. – 37. *Nikonorow M.*: Pestycydy w świetle toksykologii środowiska. PWRiL, Warszawa, 1979. – 38. *Ølfjord G.D., Puhakka J.A., Ferguson J.F.*: Reductive Dechlorination of Aroclor 1254 by Marine Sediment Cultures. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 2286. – 39. *Rhee G.-Y., Sokol R.C., Bethoney, C.M., Bush B.*: Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls by Hudson River Sediment Organisms: Specificity to the Chlorination Pattern of Congeners. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 1190. – 40. *Rhee G.-Y., Sokol R.C., Bush B., Bethoney, C.M.*: Long-Term Study of the Anaerobic Dechlorination of Aroclor 1254 with and without Biphenyl Enrichment. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 714.

41. *Różański L.*: Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku. PWRiL, Warszawa, 1992. – 42. *Seńczuk W.*: Toksykologia. PZWL, Warszawa, 1990. – 43. *Sipes I.G., Schnellman R.G.*: Biotransformation of PCBs: Metabolic Pathways and Mechanisms. In: Environmental Toxin Series. Vol. 1, Springer-Verlag, 1987. – 44. *Sokol R.C., Kwon O.-S., Bethoney C.M., Rhee G.-Y.*: Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in St. Lawrence River Sediments and Variations in Dechlorination Characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 2054. – 45. *Stein K., Portig J., Fuhrmann H., Koransky W., Noack G.*: Steric factors in the pharmacokinetics of lindane and α -hexachlorocyclohexane in rats. *Xenobiotica*, 1980, 10, 65. – 46. *Straube G.*: Microbial Transformation of Hexachlorocyclohexane. *Zentralbl. Mikrobiol.*, 1991, 146, 327. – 47. *Thornton J.*: The Product Is the Poison. The Case for a Chlorine Phase-out. A Greenpeace Report. Greenpeace USA, Washington 1991. – 48. *Vyas B.R.M., Šašek V., Matuscha M., Bubner M.*: Degradation of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl by selected white rot fungi. *Chemosphere*, 1994, 28, 1127. – 49. *Woodruff T., Wolff M.S., Davis L.D., Hayward D.*: Organochlorine Exposure Estimation in the Study of Cancer Etiology. *Environ. Res.*, 1994, 65, 132. – 50. *Zakrzewski S.F.*: Podstawy toksykologii środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1995.

51. *Zhu J., Norstrom R.J., Muir D.C.G., Ferron L.A., Weber J.-P., Dewailly E.*: Persistent Chlorinated Cycloidiene Compounds in Ringed Seal Blubber, Polar Bear Fat, and Human Plasma from Northern Québec, Canada: Identification and Concentration of Photoheptachlor. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, 267.