

JERZY FALANDYSZ

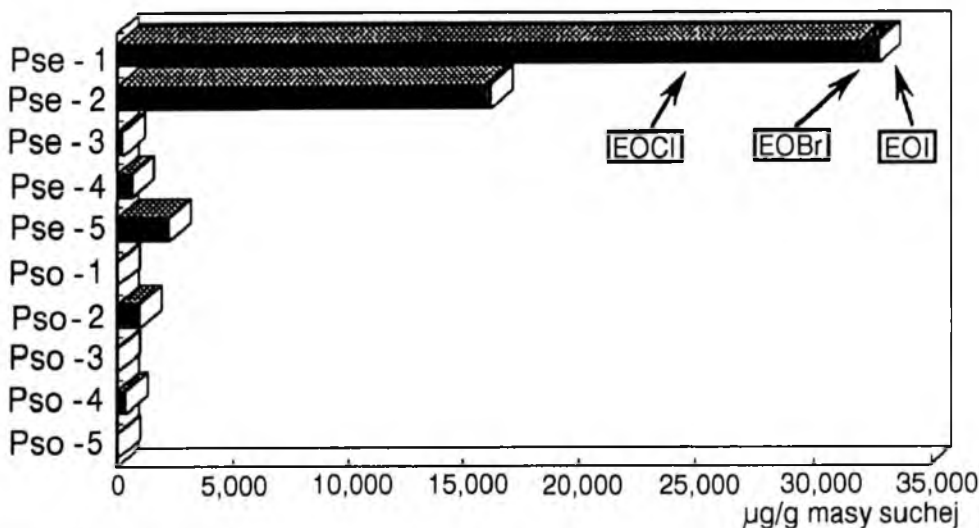
OCENA NARAŻENIA ŚRODOWISKOWEGO NA TRWAŁE I TOKSYCZNE  
ZWIĄZKI HALOGENOORGANICZNE\*AN ASSESSMENT ON THE ENVIRONMENTAL EXPOSURE ON PERSISTENT AND  
TOXIC ORGANOHALOGENSZakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii  
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego  
80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18  
Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz*Scharakteryzowano grupy znanych syntetycznych związków halogenoorganicznych współcześnie zanieczyszczających środowisko naturalne, przenikających do żywności i nagromadzanych w organizmie człowieka.*

Poza syntetycznymi związkami chloorganicznymi w środowisku naturalnym, żywności oraz organizmie człowieka wykrywana jest obecność także wielu syntetycznych związków bromoorganicznych i jodoorganicznych [8, 9]. W celach doświadczalnych zsyntetyzowano niedawno szereg homologów polifluorodibenzeno-*p*-dioksyn i polifluorodibenzofuranów – ale związki te miały by być raczej nietrwałe w środowisku [13].

O ile w przypadku ksenobiotyków chloro-, bromo- i jodoorganicznych zanieczyszczających środowisko i nagromadzanych w organizmach żywych możemy, stosując technikę aktywacji neutronowej, określić stężenie ogółem każdej z tych grup związków, to praktycznie zawsze nie do końca wiadomo jeszcze jakie związki chemiczne są obecne w badanej próbce. Nie wszystkie substancje chloro-, bromo- i jodoorganiczne zanieczyszczające środowisko naturalne zostały zidentyfikowane, poszukiwania w tym kierunku w laboratoriach analitycznych są prowadzone bardzo intensywnie.

Naturalne i syntetyczne związki chloro-, bromo- i jodoorganiczne podczas analizy próbki można wyekstrahować wszystkie razem jednym rozpuszczalnikiem. Dlatego też związki te nazwano wspólnym mianem EOX (*extractable organohalogens*; ekstrahowalne związki halogenoorganiczne). Jak dużo jest jeszcze potencjalnie do wykrycia może zaświadczyc jeden drobny przykład – dotyczący środowiska w Polsce.

We wrześniu 1993 roku pobrano do analizy próbki morskich osadów dennych z rejonu kompleksów portowych w Gdyni i Gdańsku oraz osadów rzecznych w Gdańsku i Katowicach (Ryc. 1). O ile duże stężenia EOX, w tym głównie EOCl (czarne słupki), wykryto w osadach morskich w rejonie Gdyni i Gdańska oraz osadach rzecznych w Katowicach – wielkości od 2500 do 32000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  w przeliczeniu na suchą masę próbki, to zidentyfikowane związki, takie jak PCBs, DDTs, HCHs, HCB i CHLs w morskich osadach dennych Gdyni i Gdańska stanowiły tylko 1,6 i 0,56% frakcji EOCl pochodzenia antropogenicznego. Z kolei w przypadku osadów rzecznych znane skład-



Ryc.1. Stężenie EQX ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  masy suchej) w osadach dennych (Pse) i glebie (Pso) z Gdyni, Gdańska i Katowic [1].

Fig. 1. EQX concentration ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry weight) in sediments (Pse) and oil (Pso) from Gdynia, Gdańsk and Katowice [1].

niki stanowiły od 1,3 do 34% frakcji EOCI, a gleby z okolic Gdańska i Katowic od 2,0 do 38%. Zatem w przypadku wspomnianych osadów morskich od 98 do 99% zawartego w nich ładunku syntetycznych związków chloroorganicznych pod względem składu jakościowego i stężeń pozostaje nieznana. Analogicznie w przypadku gleby, w zależności od miejsca pochodzenia próbek, nieznanymi EOCI było od 60 do 99%.

Trwałe w środowisku naturalnym związki halogenoorganiczne stanowią liczną grupę związków, nawet jeżeli się weźmie pod uwagę tylko te ksenobiotyki, które są już znane i potencjalnie obecne w próbkach materiału środowiskowego (Tab. I).

Większość spośród ksenobiotyków wymienionych w tabeli I zidentyfikowano ostatnio w środowisku i organizmach w Zatoce Gdańskiej oraz tkankach zwierząt z innych rejonów kraju.

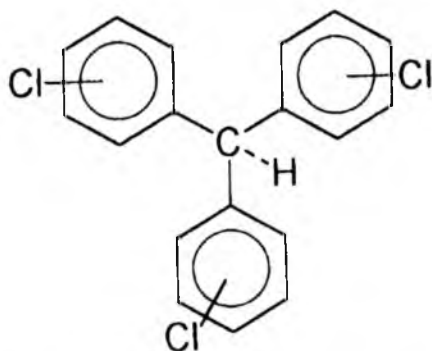
Spośród tej dużej liczby ksenobiotyków halogenoorganicznych substancje ostatnio wykryte w środowisku to: *tris*(4-chlorofenylo)metanol, *t*(CP)OH, *tris*(chlorofenylo)metan, *t*(CP)H i *bis*(chlorofenylo)sulfon, BCPS (Ryc.2) [1, 11]. Zarówno *t*(CP)H, *t*(CP)OH jak i BCPS wykryto w rybach bałtyckich w stężeniu równoważnym DDTs czy niektórym dominującym homologom polichlorowanych bifenyli (PCBs).

W przypadku *t*(CP)H i *t*(CP)OH są tylko skąpe informacje o zaledwie potencjalnych źródłach tych zanieczyszczeń w środowisku, a bez wątpienia są one rozprzestrzenione na półkuli północnej i południowej – zatem muszą być wytwarzane w odpowiednio dużej ilości [1].

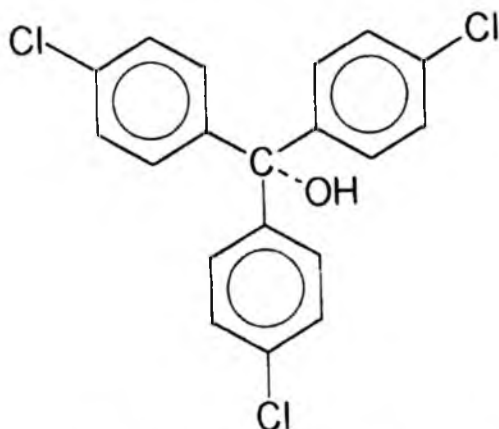
BCPS potencjalnie może być stosowany jako pestycyd – chociaż skala zastosowania tego związku pozostaje nieznana. Substancje pokrewne BCPS i powszechnie stosowane jako akarycydy to: 4-chlorofenylo sulfon (Sulphenone) i 4-chlorofenylo 2, 4, 5-trichlo-

Tabela 1. Zestawienie związków halogenoorganicznych najczęściej oznaczanych w materiale środowiskowym  
List of organohalogenes most frequently determined in environmental samples

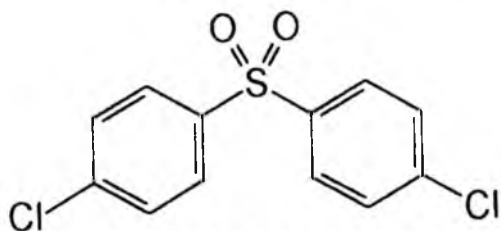
Związek lub grupa związków	Liczba składników
<b>Pestycydy chloroorganiczne</b>	
DDT i metabolity	Insektycydy (6 -7)
HCHs (izomer $\alpha$ ; BHC: izomer $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ , $\epsilon$ )	(5)
CHLs (chlordan)	
<i>cis</i> - i <i>trans</i> – chlordan	
<i>cis</i> - i <i>trans</i> – nonachlor	(~ 170)
oksychlordan	
U82, MC4, MC5, MC6 i MC&	
Heptachlor i epoksyd heptachloru	
Cyklodieny	
dieldryna, aldryna, endryna, izodryna	
PCCs (polichlorowane kamfeny)	
toksafen (melipax)	(kilka tysięcy)
Mirex	
Metoksychlor	
Endosulfan 1 i 2	
<b>Fungicydy</b>	
HCB (heksachlorobenzen)	
Chemikalia przemysłowe	
HCB (heksachlorobenzen)	
PCIBz (pentachlorobenzen)	
PCBs (polichlorowane bifenyle)	(209)
PCNs (polichlorowane naftaleny)	(75)
PCTs (polichlorowane trifenyle)	(kilka tysięcy)
Chlorowane parafiny	
T(CP)H <i>Tris</i> (chlorofenylo)metan	
BCPS <i>Bis</i> (4-chlorofenylo)sulfon	
HBBr (heksabromobenzen)	
PBBs (polibromowane bifenyle) (209)	
DBBE (eter dekabromobifenylu)	
<b>Inne związki</b>	
PCDDs (polichlorowane dibenzo- <i>p</i> -dioksyne)	(75)
PCDFs (polichlorowane dibenzofurany)	(135)
PCDEs (polichlorowane bifenyle etery)	
R-PCDFs (alkilowane polichlorowanedibenzofurany)	
6,8-dimetylo-2,3,4-tetrachlorodibenzofuran	
8-metylo-1,2,4,7-tetrachlorodibenzofuran	
6-metylo-2,3,4,8-tetrachlorodibenzofuran	



*Tris* (chlorofenylo) metan



*Tris*(4-chlorofenylo) metanol  
( *t* - CP - OH)



*Bis* ( 4 - chlorofenylo) sulfon

Ryc.2. Wzory strukturalne *t*(CP)H, *t*(CP)OH i BCPS  
Fig. 2. Structural formulas *t*(CP)H, *t*(CP)OH and BCPS

rofenylo sulfon (Tetradifon). BCPS stanowi także zanieczyszczenie techniczne pestycydów pochodnych 4 chlorobenzenosulfamidu. BCPS jest stosowany w przemyśle polimerów do produkcji tworzyw odpornych na wysokie temperatury – polimerów polisulfonowych, poliimidów i polianilin, tworzywa które mogą być źródłem tego ksenobiotyku w środowisku. Ponadto BCPS jest składnikiem barwników stosowanych w przemyśle włókienniczym [11].

Wszystkie substancje tworzące grupę trwałych i toksycznych związków halogenoorganicznych można oznaczyć z jednego analitu – stosując niedestruktywne metody oczyszczania – zaczynając od niedestruktywnej ekstrakcji oraz pierwszej fazy oczyszczania z użyciem półprzepuszczalnej membrany polietylenowej, a w dalszym toku postępowania analitycznego dzieląc analit na części i ich rozdzielając na frakcje, z zastosowaniem chromatografii sitowej, wysokosprawnej chromatografii cieczowej, cieczowej chromatografii absorpcyjnej z wymywaniem szeregiem rozpuszczalników o wzrastającej polarności, a na końcu detekcji i oznaczaniu przy pomocy wysokosprawnej chromatografii gazowej i wysokorozdzielczej spektrometrii mas z różnymi technikami jonizacji, i z dodatkiem trzech rodzajów wzorców znakowanych izotopowo – wzorca wewnętrznego, wzorca dla kontroli procesu oczyszczania i wzorca dla kontroli wstrzyku.

Niedestrukcyjna metoda oczyszczania z zastosowaniem półprzepuszczalnej membrany pozwala na dializę 100 g próbki tłuszczu i wydajne wyizolowane ksenobiotyków halogenoorganicznych – zatem praktyczne możliwości tej metody są duże [5]. Koszt w miarę pełnej analizy (PCDDs, PCDFs, R-PCDFs, PCBs, PCNs,  $\iota$ (CP)H,  $\iota$ (CP)OH i pestycydy chloroorganiczne) jest wysoki i wynosi ponad 5 tysięcy dolarów za próbkę. Niedestrukcyjna metoda analityczna daje taką korzyść, że w silnie zateżonych i odpowiednio zarchiwizowanych wyciągach z próbek w miarę potrzeby zawsze można szukać techniką HRGC/HRMS nowych związków.

O ile można w jednym analizie zidentyfikować i oznaczyć stężenie pozostałości praktycznie wszystkich znanych syntetycznych związków halogenoorganicznych zanieczyszczających środowisko oraz określić stężenie ogółem wszystkich syntetycznych – znanych i nieznanymi – ekstrahowalnych związków halogenoorganicznych (EOX), łącznie z podziałem na EOCl, EOBr i EOI, o tyle pełna ocena narażenia człowieka i zwierząt na te wszystkie substancje, z ekotoksykologicznego punktu widzenia, nie jest jeszcze możliwa.

Trwałe i toksyczne związki halogenoorganiczne to te ksenobiotyki, których okres półtrwania w jakimkolwiek elemencie składowym środowiska: wodzie, powietrzu, osadach dennych, glebie lub organizmach żywych przekracza 8 tygodni – zgodnie z przyjętymi już powszechnie ustaleniami Międzynarodowej Połączonej Komisji ds. Zanieczyszczenia Wielkich Jezior Ameryki Północnej. Dla wielu indywidualnych chemicznych z grupy trwałych i toksycznych związków halogenoorganicznych okres półtrwania w środowisku i organizmach żywych niejednokrotnie znacznie przekracza 8 tygodni. Zjawisko biokumulacji trucizn środowiskowych w organizmie człowieka i zwierząt, a także w roślinach i grzybach stanowi ryzyko toksykologiczne i jest wstępnym warunkiem negatywnego wpływu na ekosystem.

Związki halogenoorganiczne są produkowane w dużych ilościach w różnych miejscach na świecie już od osiemdziesięciu lat, a wszystkie substancje wymienione w tabeli 1 miałyby być jeszcze syntetyzowane na świecie w skali przemysłowej.

Tabela II. Rok rozpoczęcia produkcji niektórych związków chloroorganicznych w skali przemysłowej  
Year of the production of some organochlorines in technical scale

Rok	Substancja
1915	Heksachlorobenzen
1930	PCBs
1940	DDT
1945	Chlordan
1945	HCHs
1947	Toksafen
1950	Dieldryna

Mimo, że te syntetyczne związki towarzyszą człowiekowi już od osiemdziesięciu lat (Tab. II), to dopiero niedawno zdano sobie sprawę z zanieczyszczenia środowiska jakie przedstawiają one w skali całego globu. O rozprzestrzenianiu trwałych węglowodorów halogenoorganicznych po świecie decydują dwa procesy. Jeden z nich nazwano globalną frakcjonowaną destylacją a drugi zimną kondensacją. Konsekwentnie, w skali świata, trwałe i toksyczne związki halogenoorganiczne są ostatecznie przenoszone drogą powietrzną do zimnych stref wokołobiegunowych i przede wszystkim tam zalegają w środowisku. Po wielu latach stosowania tych związków najsilniej skażona jest nimi strefa wokołobiegunowa – zwłaszcza na półkuli północnej, a proces ten będzie się pogłębiał w miarę upływu lat, szczególnie jeżeli będą dalej stosowane. Następną w kolejności strefa gromadzenia to strefa klimatu umiarkowanego. Strefa tropiku i subtropiku jest stosunkowo szybko oczyszczana z wprowadzanych tam węglowodorów halogenoorganicznych. Zatem proces rozprzestrzeniania ksenobiotyków halogenoorganicznych w skali całego świata podlega prawom termodynamiki z uwzględnieniem różnic temperatur w różnych częściach globu.

W skali lokalnej, na przykład w Polsce o ryzyku ze strony trwałych węglowodorów halogenoorganicznych w dużym stopniu decyduje wielkość ich rozsiania w środowisku z własnych, domowych źródeł, która czasami bywa skorelowana z wielkością produkcji (Tab. III). Drogą powietrzną odbywa się import określonych ilości tych zanieczyszczeń – przypuszczalnie głównie z zachodu, południa i wschodu, zgodnie z dominującymi w roku kierunkami przemieszczania się mas powietrza atmosferycznego, a znacznie mniej i to przede wszystkim na zasadzie zwrotu, z północy. Pewne ilości pestycydów chloroorganicznych, a potencjalnie i wielu innych węglowodorów halogenoorganicznych, są nieuchronnie nanoszone nad terytorium Polski z różnych stron świata wraz z frontami atmosferycznymi i tutaj deponowane. Część produkcji własnej jest drogą atmosferyczną eksportowana. Przykładem zanieczyszczenia transgranicznego jest Mirex – pestycyd, którego pozostałości wykryto w 1992 r. w organizmach z Zatoki Gdańskiej i innych obszarów Polski. Mirex jest pestycydem stosowanym w Ameryce Północnej.

Zjawisko nanoszenia węglowodorów halogenoorganicznych będzie miało miejsce tak długo jak długo te związki będą produkowane i stosowane, a z uwagi na wyjątkową trwałość wielu z nich, nawet wiele lat od momentu ich ostatecznego uwolnienia do

środowiska ze źródła pochodzenia antropogenicznego. Źródłem narażenia na te substancje w Polsce są także, zanieczyszczone nimi, importowane pasze i żywność. Bez wątplenia wprowadzony w przyszłości na świecie i przestrzegany zakaz produkcji i stosowania węglowodorów halogenoorganicznych z czasem doprowadzić może do ich zaniku w środowisku.

W Polsce w latach 1947–1980 wyprodukowano i zużyto dużo DDT; znacznie mniej aldryny i dieldryny; stosunkowo dużo lindanu, brak jest natomiast danych o BHC (Tab. III). Również brak jest danych o wielkości produkcji, importu i zużycia w kraju innych pestycydów chloroorganicznych, PCBs, PCTs i PCNs. Ładunek PCDDs i PCDFs wnoszonych do środowiska naturalnego ze źródeł krajowych także jest nieznan.

Tabela III. Wielkość produkcji/zużycia wybranych związków chloroorganicznych w Polsce  
Production/consumption figures of selected organochlorines in Poland

Związek	Okres stosowania*	Wielkość produkcji/zużycia (t)
DDT	1947–1980	48151,7
Aldryna	1959–1963	15,65
Dieldryna	1958–1971	82,7
Lindan (g-HCH)	1956–1992	7510,3
BHC**	?	?
PCCs (Camphechlor)	1958–1969	380,9
(Melipax)	?	?
Metoksychlor	1957–1990	17437,2
Heksachlorobenzen (HCB)	1962–1972	187,6
Chlorofen***	?	?
Tarnol (PCBs)****	?	?
Sovol*****	?	?
PCDDs		?
PCDFs		?

\*Okres stosowania albo produkcji i/lub importu; zapasy

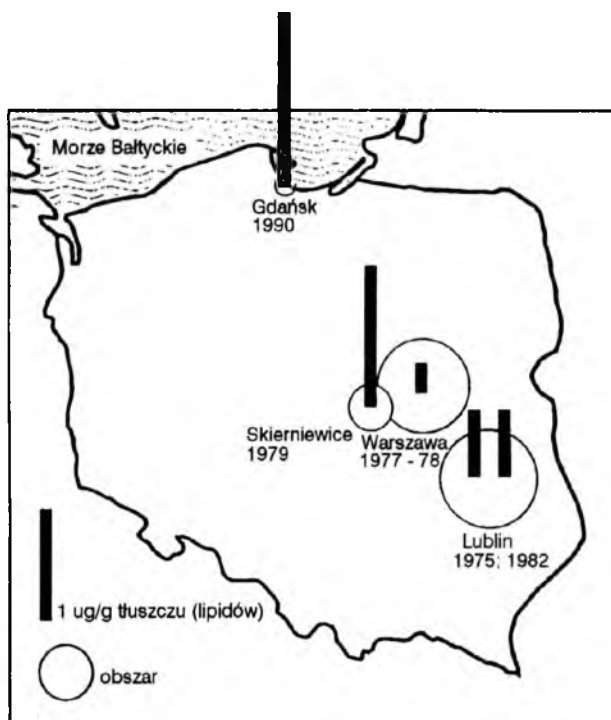
\*\*Preparat techniczny heksachlorocykloheksanu

\*\*\*Preparat PCBs, tzw. silnie zchlorowany, produkowany i stosowany w Polsce jako smar w urządzeniach górniczych

\*\*\*\*Preparat PCBs wytwarzany w Tarnowie – stosowany w Polsce m.in. w transformatorach

\*\*\*\*\*Preparat PCBs produkcji ZSRR – stosowany w Polsce co najmniej w przemyśle energetycznym (transformatory i kondensatory dużej mocy)

Fakt obecności dużych stężeń DDTs w organizmie Polaków, a szczególnie u populacji średniej i starszej wiekiem, bez wątplenia można tłumaczyć masowym stosowaniem w przeszłości DDT w Polsce. Z badań prowadzonych przez zespół *Juszkiewicza* wynika, że na lubelszczyźnie stężenie DDTs w tkance tłuszczowej ludzi znacznie zmalało na przestrzeni lat 1975–1982 [6](Ryc. 3).



Ryc. 3. Rozmieszczenie przestrzenne stężenia DDTs w tkance tłuszczowej Polaków.  
Fig. 3. Spatial distribution of DDTs in adipose fat of Poles.

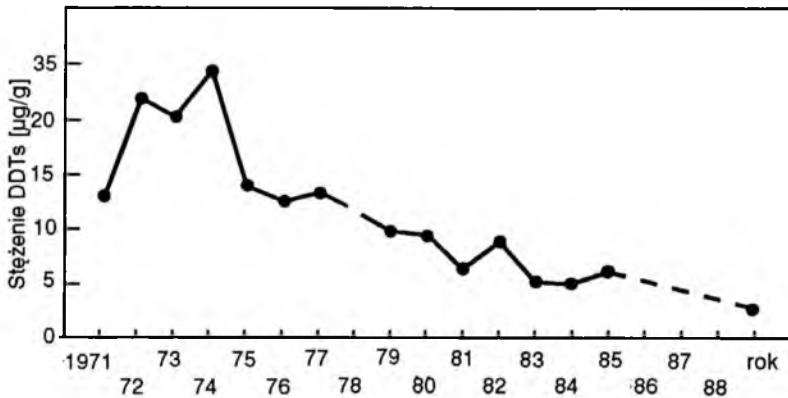
Niemniej stężenia DDTs zawarte w tkance tłuszczowej Polaków bywają jeszcze stosunkowo duże i porównywalne ze stężeniami wykrywanymi u mieszkańców Indii, kraju gdzie w latach dziewięćdziesiątych stosowano DDT, a przypuszczalnie stosuje się nadal ten insektycyd podobnie jak inne pestycydy chloroorganiczne (Tabela IV).

Tabela IV. Stężenia DDTs, HCHs i HCB w ludzkiej tkance tłuszczowej w niektórych krajach ( $\mu\text{g/g}$  masy lipidów) [12]  
Concentrations of DDTs, HCHs and HCB in human adipose fat in some countries ( $\mu\text{g/kg}$  lipid weight) [12]

Kraj	Rok	DDTs	HCHs	HCB
Polska	1990	15	0,25	0,26
Czechosłowacja	1980–81	8,2	0,65	8,4
Indie	1982	15	10	
Costa Rica	1980–81	59		0,15
Zair	1983	63	4,2	0,17

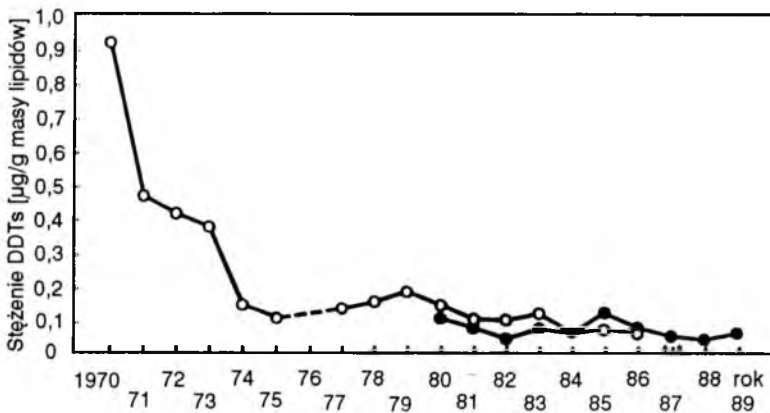
DDT i jego metabolity (DDTs) stopniowo znikają ze środowiska Morza Bałtyckiego (Ryc. 4). W przypadku lądowego terytorium Polski, jak to wynika m.in. z badań





Ryc. 4. Szybkość zaniku DDTs w tranach bałtyckich wyprodukowanych w Polsce  
 Fig. 4. Time-trends of DDTs in cod-liver oil produced in Poland.

zwierząt udomowionych, w pierwszej połowie lat siedemdziesiątych silnie zmalało stężenie DDTs (Ryc. 5). Niemniej DDT jest jeszcze produkowany i stosowany w zabiegach agrotechnicznych w krajach strefy tropiku i subtropiku, a nielegalnie i w innych krajach. Zatem związek ten nieprędko zupełnie zniknie ze środowiska.



Ryc. 5. Szybkość zaniku DDTs w tkance tłuszczowej bydła w Polsce.  
 Fig. 5. Time-trends of DDTs in adipose fat of cattle in Poland.

W Polsce bardzo duże stężenia DDTs wykrywane są jeszcze u orłów bielików – ostatnio zbadane okazały padły w 1992 roku, a te osobniki dorosłe, które pochodziły z Zalewu Szczecińskiego bez wątpienia cierpią jeszcze z powodu zatrucia m.in. DDTs.

Związkami, które w opinii wielu naukowców realnie przedstawiają największe ryzyko, z uwagi na stan i perspektywę zanieczyszczenia środowiska, są polichlorowane bifenyle (PCBs). W tabeli V przedstawiono udział (%) wybranych kongenerów i stę-

Tabela V. Udział (%) wybranych homologów i stężenie PCBs ogółem w tkance tłuszczowej Polaków [4]  
 Contribution (%) and concentration of selected PCBs congeners in adipose fat of Poles [4]

Homologi PCB	Nr IUPAC	Skiernewice 1979 (n=11)	Gdańska 1990 (n=9)
2,2',4,4',5,-CB	99	3,42	3,08
2,3,3',4,4',5,-CB	118	5,33	5,40
2,2',4,4',5,5'-CB	153	22,50	23,68
2,2',3,3',4',5,-CB	138	18,34	18,42
2,2',3,4,4',5,5'-CB	180	13,34	13,16
2,2',3,3',4,5,5',6,-CB	198	2,17	2,17
Stężenie PCBs ogółem		1,3 $\mu$ g/g m.l.	1,9 $\mu$ g/g m.l.

CB = chlorobifenyl

żenie PCBs ogółem w tkance tłuszczowej mieszkańców woj. skiernewickiego i miasta Gdańska.

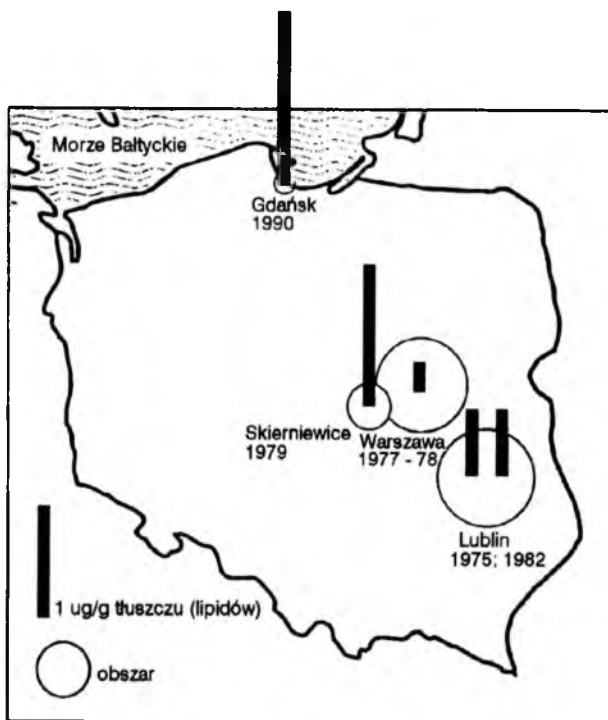
Z badań nad występowaniem pozostałości PCBs w organizmie Polaków wynika, że co najmniej od 20 lat nie ma poprawy w stopniu narażenia na te ksenobiotyki. Największe stężenia PCBs jak dotąd wykryto u mieszkańców Gdańska (materiał pobrany w 1990 roku), a niewiele mniejsze u mieszkańców woj. skiernewickiego w 1979 r. Na lubelszczyźnie stężenie PCBs w ludzkiej tkance tłuszczowej w 1982 roku było takie samo jak w 1975 (Ryc. 6) [6].

Ten stan braku pozytywnych tendencji w zanieczyszczeniu PCBs ludzi obserwowany jest nie tylko w Polsce, ale także co najmniej w ościennych Niemczech oraz niedalekiej Holandii i Danii.

W Polsce wyprodukowano preparat techniczny PCBs znany pod nazwą Chlorofen. Należy on do grupy silnie schlorowanych preparatów PCBs. W jego składzie dominują hepta-(49,19%) i oktachlorobifenyle (31,80%), tworzące ogółem 81% składu obecnych chlorobifenyli (Ryc. 7) [3]. Chlorofen przypuszczalnie znalazł zastosowanie jako smar w urządzeniach górniczych.

W badaniach własnych oznaczono m.in. stężenie i skład PCBs w glebie pobranej w Gdańsku i Katowicach w 1993 i 1994 roku. Gleba z terenu Śląska zawierała znacznie więcej PCBs niż gleba z rejonu Gdańska, a szczególnie dużo PCBs zawiera gleba w rejonie lokalizacji kopalń. Z kolei skład PCBs w glebie z Katowic, a szczególnie w tej z rejonu kopalń węgla kamiennego, jest bardzo zbliżony do składu PCBs w preparacie Chlorofen. Dodatkowo można wspomnieć, że znane związki chloroorganiczne, uszeregowane w stężeniach malejących: PCBs > DDTs > HCHs > HCB > CHLs, w glebie w Katowicach wnosili mniej niż 10 % ładunku EOCI [7].

Z analizy tranów bałtyckich wyprodukowanych w Polsce w latach 1971–1989 wynika, że brak jest pozytywnych tendencji w stopniu skażenia PCBs co najmniej w odniesieniu do południowej części Bałtyku (Ryc. 8). Trany lecznicze nie są podawane w czasie



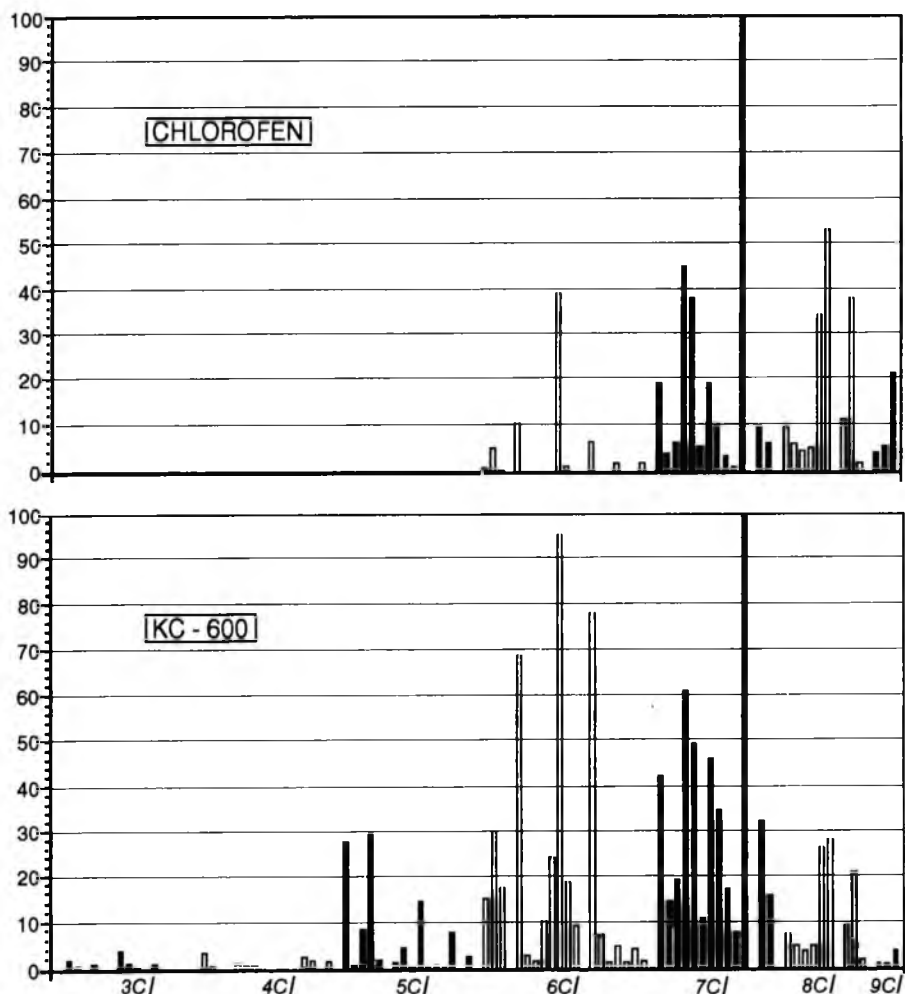
Ryc. 6. Rozmieszczenie przestrzenne stężenia PCBs w tkance tłuszczowej Polaków.

Fig. 6. Spatial distribution of PCBs in adipose fat of Poles.

produkcji destrukcyjnym zabiegom rafinacyjnym i są dobrym materiałem dla śledzenia tendencji zmian w stopniu zanieczyszczenia środowiska morskiego węglowodorami halogenoorganicznymi [2].

W Anglii od 1967 roku są prowadzone badania monitorowe pozostałości m.in. PCBs w wątrobie padłych ptaków. Wynika z nich, że u krogulca i pustułka, gatunków odzwierciedlających stan zanieczyszczenia i narażenia na PCBs na lądzie, stężenie tych ksenobiotyków w ciągu ostatnich 25 lat pozostawało bez zmian. Z kolei w przypadku czapli siwej, ptaka związanego z ekosystemami wodnymi, odnotowani obniżenie się stężeń PCBs, co może wskazywać na zmniejszanie się zanieczyszczenia tymi związkami środowiska wodnego w Anglii (Ryc. 9) [10].

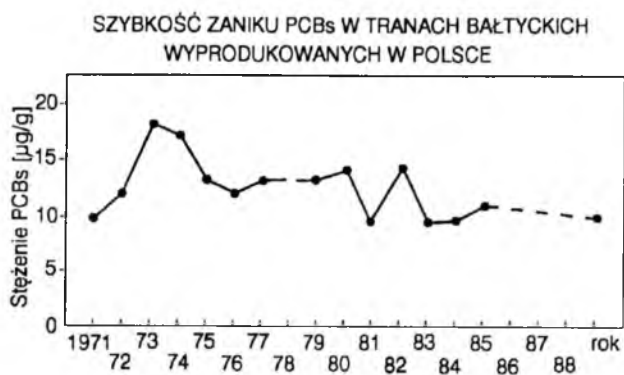
Z analizy pozostałości PCBs w tranach wyprodukowanych w latach 1980-tych z wątrób dorszy złowionych w części południowej i zachodniej Morza Bałtyckiego oraz z Morza Północnego, Morza Norweskiego i Szelfu Islandzkiego wynika, że różnice w stopniu skażenia PCBs pomiędzy tymi odległymi rejonami nie są tak duże (Ryc. 10). Dane z Ryc. 10, potwierdzają fakt niezbyt dużych różnic w stopniu narażenia na PCBs mieszkańców Europy Środkowej i Północnej, a w konfrontacji z brakiem pozytywnych tendencji w szybkości zaniku chlorobifenyli w tym rejonie świata wskazują na problemy ekotoksykologiczne dzisiaj i jutro, problemy związane z koniecznością bezpiecznego uniestwiania odpadów, a zwłaszcza wymienianych z konieczności i zawierających PCBs płynów transformatorowych.



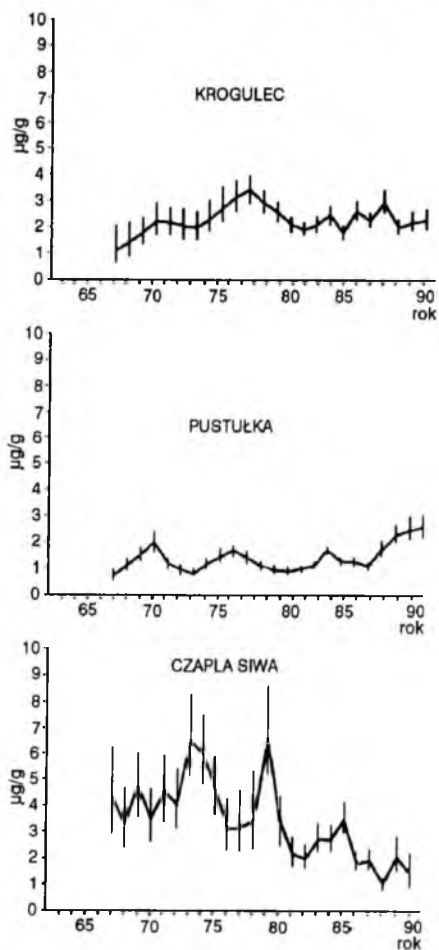
Ryc. 7. Schematyczny skład izomerów i kongenerów PCBs w preparacie Chlorofen i Kanechlor KC 600. Zawartość najwyższego pikę (PCB IUPAC nr 180) przyjęto jako 100 [10].

Fig. 7. Schematic composition of isomers and congeners of PCBs in technical Chlorofen formulation.

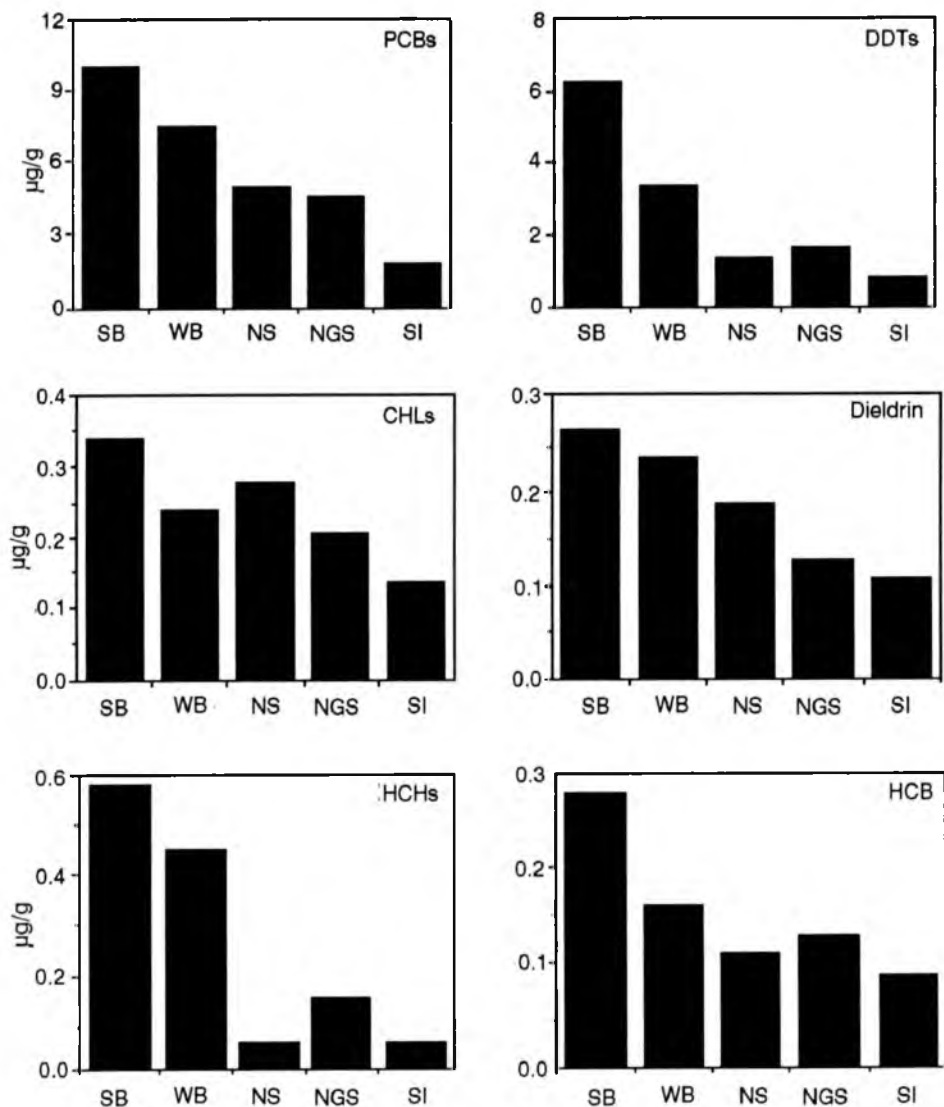
Chlordan (CHLs) jest nanoszony nad Europę drogą powietrzną z odległych obszarów świata, a różnice geograficzne w rozmieszczeniu pozostałości CHLs w Basenie Północno-Wschodnim Oceanu Atlantyckiego są bardzo małe. Niemal analogicznie jest w przypadku dieldryny – insektycydu wyjątkowo trwałego ale silnie toksycznego w środowisku. Także, może tylko z wyłączeniem południowej części Bałtyku, są małe różnice w przestrzennym rozmieszczeniu heksachlorobenzenu. Odwrotnie rzecz się ma z DDTs i HCHs – insektycydów jeszcze w latach 1980-tych, stosowanych w krajach na południe od Bałtyku. Lokalne źródła dominują w obrazie rozsiania DDTs i HCHs (Ryc. 10).



Ryc. 8. Szybkość zaniku PCBs w tranach bałtyckich wyprodukowanych w Polsce.  
Fig. 8. Time-trends of PCBs in cod-liver oils produced in Poland.



Ryc. 9. Szybkość zaniku PCBs u ptaków w Wielkiej Brytanii.  
Fig. 9. Time-trends of PCBs in birds in the Great Britain.



Ryc.10. Rozmieszczenie przestrzenne PCBs i pestycydów chloroorganicznych w Basenie Północno-Wschodnim Oceanu Atlantyckiego w latach 1980-tych (matryca – tran z wątroby dorszowatych; SB, Bałtyk południowy; WB; Bałtyk zachodni; NS, Morze Północne; NGS, Morze Norweskie; SI, Szelf Islandzki) [12].

Fig. 10. Spatial distribution of PCBs and organochlorine pesticides in the North-Eastern Basin of the Atlantic Ocean in 1980s (matrix – cod-liver oil; SB, Southern Baltic; WB, Western Baltic; NS, North Sea; NGS, Norwegian Sea; SI, Shelf of Island) [12].

Istnieją bardzo duże luki w naszej wiedzy o źródłach, wprowadzanych ładunkach, stanie zanieczyszczenia środowiska i narażeniu na trwałe i toksyczne związki halogenoorganiczne w Polsce.

W oparciu o dotychczasową wiedzę o źródłach ksenobiotyków halogenoorganicznych i ich zachowaniu się w środowisku w skali globalnej wydaje się, iż można się pokusić o hipotezę wskazującą na istnienie potencjalnych różnic w terytorialnym obrazie narażenia ludzi i zwierząt na niektóre z tych substancji w Polsce. W przypadku PCBs silniej narażona na te substancje, w związku z konsumpcją ryb bałtyckich, może być populacja zamieszkująca strefę nadmorską (we wszystkich niemal badaniach wykazano silną korelację pomiędzy wielkością spożycia ryb a pobraniem PCBs), a reszta kraju, być może poza Śląskiem, jest mniej narażona.

Jak dotąd nie ma jeszcze wystarczających danych analitycznych i toksykologicznych aby można było ocenić faktyczne łączne narażenie i wpływ wszystkich wymienianych ksenobiotyków halogenoorganicznych (tab. I), zarówno na mieszkańców jak i środowisko w Polsce czy w jakimkolwiek innym kraju.

Jeżeli by pokusić się, podobnie jak w przypadku PCBs, o ocenę przewidywanych różnic w przestrzennym narażeniu mieszkańców Polski na PCDDs i PCDFs – w skali makroregionów, to wydaje się, że zdecydowanie większe ryzyko – w związku z różnymi procesami spalania z jednej strony a wytopem, przetapianiem i rafinacją metali z drugiej – dotyczy Śląska, a z uwagi na spożycie ryb bałtyckich w pewnym stopniu także mieszkańców strefy nadmorskiej. Niemniej jest to tylko hipoteza.

Stężenia PCDD/Fs w mleku kobiecym i ludzkiej tkance tłuszczowej w różnych krajach Europy Zachodniej, wyrażone wielkością międzynarodowego równoważnika toksyczności dioksyny (TEQ), są porównywalne, co z kolei wskazuje na podobną wielkość pobrania tych substancji. W zespole prof. Rappe w Umea w Szwecji zbadano próbki mleka kobiecego pobranego w Bytomiu w roku 1986. Okazało się, że w skali międzynarodowej mleko to było średnio skażone PCDD/Fs, a stężenie tych ksenobiotyków było podobne do wykazanego w mleku Skandynawek, Amerykanek, Kanadyjek i Japończyków.

Tabela VI. Ocena wielkości pobrania TEQs planarnych PCBs, PCDD/Fs i PCNs w tranach bałtyckich w latach 1980-tych

Assessment of the intake of the TEQs of planar PCBs, PCDD/Fs and PCNs in Baltic origin cod-liver oil in 1980 s

Ksenobiotyk	Pobranie TEQ (pg/g)	TEQ (%)
pPCBs	1320 98,5	
PCDD/Fs	~18	~1,3
*PCNs	1,5	0,1

pPCBs (homologi non-, mono- i di-*orto* podstawione)

\*1,1,3,5,6,7-PCN

Przy ocenie narażenia ludzi i zwierząt na trwałe i toksyczne związki halogenoorganiczne jak dotąd istnieje tylko jeden wspólny mianownik – pozwalający na ocenę narażenia na 2, 3, 7, 8 – tetrachloro-podstawione dioksyny i furany, planarne PCBs oraz polichlorowane naftaleny (PCNs), czyli związki określane jak dotąd za najsilniej toksyczne. Tym wspólnym mianownikiem jest, wspomniany już, pierwotnie wpro-

wadzone w latach 1980-tych i następnie udoskonalany, równoważnik toksyczności dioksyny (TEQ).

Spośród węglowodorów halogenoorganicznych na terenie Europy dla człowieka i dziko żyjących zwierząt największe ryzyko przedstawiają przede wszystkim PCBs, a w części partycypują w tym także PCDDs i PCDFs.

Jeżeli przeprowadzić próbę oceny narażenia na wymienione planarne ksenobiotyki chloroorganiczne pobierane ze spożywanymi rybami bałtyckimi, to w oparciu o przypuszczalnie jedyne dostępne w Polsce i najpełniejsze dla środków spożywczych dane, dotyczące tranów, można przypuszczać, że największe ryzyko wnoszą obecnie planarne, tj. non-mon- i di-orto podstawione chlorobifenyle.

Tabela VII. TEQs pPCBs i PCDD/Fs w ludzkiej tkance tłuszczowej w Walii  
TEQs pPCBs of PCDD/Fs in human adipose fat in Welsh

Ksenobiotyk	TEQs (pg/g masy lipidów)	TEQs(%)
pPCBs	116	67
PCDD/Fs	57	33

Z jedynych dostępnych danych dotyczących skażenia PCDD/Fs i wszystkimi planarnymi PCBs ludzkiej tkanki tłuszczowej populacji generalnej w Walii wynika, że realnie także największe ryzyko przedstawiają PCBs, a wkład PCDD/Fs do równoważnika toksycznego dioksyny (TEQ) wynosi tylko 1/3 [7]. Jakkolwiek brak jest danych o PCNs, których wszystkie kongenery są związkami planarnymi i analogami dioksyny.

## J. Falandysz

### AN ASSESSMENT OF ENVIRONMENTAL EXPOSURE TO PERSISTENT AND TOXIC ORGANOHALOGENS

#### Summary

The environmental concentrations of the persistent organohalogen compounds has been presented basing on the own results which were compared with the data published by the other authors. The predicted exposure of Polish population to PCDDs and PCDFs including combustion processes as a main potential source of the exposure has also been discussed. Analysis of the breast milk from Silesia region in Poland showed no substantial difference as compared to milk in other European countries.

#### PIŚMIENICTWO

1. Falandysz J.: *Tris*(chlorofenylo)metan i *Tris*(4-chlorofenylo)metanol – zanieczyszczenia środowiska i żywności. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1994, 27, 311. – 2. Falandysz J., Kannan K., Tanabe S., Tatsukawa R.: Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in cod-liver oils: North Atlantic, Norwegian Sea, North Sea and Baltic Sea. *Amibo*, 1994, 23, 288. – 3. Falandysz J., Yamashita N., Tanabe S., Tatsukawa R.: Composition of PCB isomers and congeners in technical Chlorofen formulation produced in Poland. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1992, 47, 129. – 4. Falandysz J., Yamashita N., Tanabe S., Tatsukawa R.: Congener-specific data polychlorinated biphenyl residues in human adipose tissue in Poland. *Sci. Total Environ.*, 1994, 149, 113. – 5. Huckins J.N., Tubergen M.W., Lebo J.A., Gale R.W., Schwartz T.R.: Polymeric film dialysis in



organic solvent media for cleanup of organic contaminants. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1990, 73, 290. -6. *Juskiewicz T., Niewiadomska A.*: Pozostałości pestycydów i polichlorowanych dwufenyli w tkankach zwierząt, mleku, jajach i środowisku w świetle 15- letnich badań własnych. Med. Weter., 1984, 40, 323. -7. *Kawano M., Falandysz J., Tsuji S., Tatsukawa R.*: *Organochlorine residues in soils from Gdańsk and Katowice, Poland. 5th Polish Conf. Anal. Chem., Gdańsk, Sept. 1995*, -8. *Kawano M., Kitamura S., Falandysz J., Tatsukawa R.*: Occurrence of extractable organic halogens (EOX) in Polish marine sediments. Proc. 19th Conf. Baltic Oceanograph. Sopot, 29 August – 1 September 1994, 725. – 9. *Kawano M., Tanaka Y., Tatsukawa R.*: Occurrence of extractable organic halogens (EOX) in some marine organisms. Proc. 19th Conf. Baltic Oceanograph. Sopot, 29 August – 1 September 1994, 732. – 10. *Newton I., Asher A.*: Long-term trends in organochlorine and mercury residues in some predatory birds in Britain. Environ. Pollut.

11. *Olsson A., Bergman A.*: A new persistent contaminant detected in Baltic wildlife: bis(4-chlorophenyl) sulfone. *Ambio*, 1995, 24, 119. -12. *Tanabe S., Falandysz J., Higaki T., Kannan K., Tatsukawa R.*: Polychlorinated biphenyl and organochlorine insecticide residues in human adipose tissue in Poland. *Environ. Pollut.* 1993, 79, 45. -13. *Weber R., Schrenk D., Schmitz H-J., Hagenmaier A., Hagenmaier H.*: Polyfluorinated dibenzodioxins and dibenzofurans – synthesis, analysis, formation and toxicology. *Chemosphere*, 1995, 30, 629.

Otrzymano: 1995.09.30