

JERZY FALANDYSZ¹, MARTIN ROSE²

TRWAŁE ZANIECZYSZCZENIA ORGANICZNE POJAWIAJĄCE
SIĘ W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM. SESJA SPECJALNA PODCZAS
KONFERENCJI „DIOXIN 2008” W BIRMINGHAM*

EMERGING POPS. A SPECIAL SESSION AT THE DIOXIN 2008 IN BIRMINGHAM

¹Zakład Chemii Środowiska, Ekotoksykologii i Toksykologii Żywności
Uniwersytet Gdański
80 -952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18
Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz
e-mail: jfalandy@chem.univ.gda.pl

²Environment, Food & Health
Central Science Laboratory
Sand Hutton, York YO41 1LZ UK
e-mail: m.rose@csl.gov.uk

W artykule przedstawiono tematykę i idee zaprezentowane podczas specjalnej sesji zatytułowanej „Emerging POPs” na konferencji Dioxin 2008 (28th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs). Sesja dotyczyła pojawiających się w badaniach i publikacjach naukowych substancji lub grup substancji ostatnio identyfikowanych jako nowe zanieczyszczenia w środowisku przyrodniczym a zaliczanych do grupy substancji dioksynopodobnych lub trwałych zanieczyszczeń organicznych.

Słowa kluczowe: biocydy, dioksyny, piżma syntetyczne, substancje dioksynopodobne, środowisko przyrodnicze, uniepalniacze bromoorganiczne i chloroorganiczne, związki perfluorowane, żywność.

Key words: biocides, brominated and chlorinated flame-retardants, environment, dioxins, dioxin-like compounds, food, perfluorinated compounds, synthetic musk.

Sympozja serii “Dioxin” od 28 lat są głównym międzynarodowym forum prezentacji wyników badań i wymiany poglądów na temat stosunkowo trwałych i silnie toksycznych związków halogenoorganicznych. Substancje te zanieczyszczają środowisko przyrodnicze i żywność, migrują w łańcuchu troficznym oraz są nagromadzanych w organizmach zwierząt i ludzi. W ostatnich latach w sympozjum uczestniczy zazwyczaj około 1000 osób. Aktywni uczestnicy dostarczają 4 czterostronicowe zwięzłe opracowania (*short papers*), które ukazują się w periodyku konferencyjnym *Organohalogen Compounds*. Do roku 2003 r. periodyk

* DS/8250-4-0092-8

drukowano (tom 65), a od 2004 r. dostępna jest tylko jego forma elektroniczna (tomy 66-70). Tomy 40-65 dostępne są zarówno w wersji drukowanej jak i zapisanej cyfrowo. Uczestników sympozjum „Dioxin 2008” (28th *International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants & POPs*) gościł Uniwersytet w Birmingham w Anglii, a odbyło się ono w Międzynarodowym Centrum Kongresowym w dniach od 17 do 22 sierpnia 2008 r.

Związek chemiczny, który „statystycznie” najczęściej jest dyskutowany na sympozjum, to oczywiście 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioksyna (TCDD), której synonimem jest określenie „dioksyna”. Termin „dioksyny”, w myśl „klasycznego” ujęcia jest zarezerwowany dla podstawionych chlorem co najmniej w pozycjach: 2, 3, 7 i 8, silnie toksycznych i ulegających biokumulacji, dziesięciu kongenerów chlorodibenzo-*p*-dioksyny (PCDD; *polychlorinated dibenzo-p-dioxins*) i czternastu kongenerów chlorodibenzofuranu (PCDF; *polychlorinated dibenzofurans*), a także czterech przestrzennie planarnych (płaskim) kongenerom chlorobifenylu (PCB; *polychlorinated biphenyls*). Niemniej związków o budowie przestrzennej (stereoizomery) zbliżonej do silnie toksycznej TCDD, i o podobnym do niej mechanizmie działania toksycznego, a które na potrzeby oceny ryzyka można zaliczyć do grupy dioksyn, jest dużo więcej. Jeszcze więcej jest tych o cechach typowych dla trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO czy inaczej POPs – *Persistent Organic Pollutants*). W skład wymienionej grupy wchodzi wiele związków halogenoorganicznych (głównie chloro-, bromo- i fluoroorganicznych), zidentyfikowanych jako względnie trwałe w środowisku przyrodniczym i dodatkowo o dużej predylekcji do nagromadzania się we wszystkich organizmach żywych, a często także silnie toksycznych.

Owe „inne” substancje, poza „klasycznymi dioksynami”, też posiadają cechy TZO a często i podobne właściwości toksykodynamiczne, co skutkuje ich występowaniem jako zanieczyszczenia w środowisku przyrodniczym, żywności i organizmie człowieka. Związki te to, co najmniej takie jak: nieplanarne (lub *non-orto*) chlorobifenyle; polichlorowane naftaleny (PCN; *polychlorinated naphthalenes*); -terfenyle (PCT; *polychlorinated terphenyls*); -dibenzotiofeny (PCDT; *polychlorinated dibenzotiofenes*); chloropochodne niektórych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Cl-WWA; np.: polichlorowane antraceny, -fenantreny, -fluoreny-, -fluoranteny, -pireny); niektóre pestycydy chloroorganiczne (np.: DDT; składniki Toksafenu lub Melipaxu łącznie z polichlorowanymi bornanami, -bornenami, -bornandienami, -kamfenami i -dihydrokamfenami; związki z grupy Chlordanu oraz inne pestycydy); polibromowane bifenyly (PBB; *polybrominated biphenyls*); -naftaleny (PBN; *polybrominated naphthalenes*); -dioksyny (PBDD; *polybrominated dibenzo-p-dioxins*); -furany (PBDF; *polybrominated dibenzofurans*) oraz szereg związków z grupy uniepalniaczy bromo- i chloroorganicznych, np.: polibromowane difenylo etery (PBDE; *polybrominated difenyl ethers*) czy Mirex. W grupie tej też są perfluorowane kwasy karboksylowe (PFCA; *perfluorinated carboxylic acids*); perfluorowane sulfoniany (PFC; *perfluorinated sulfonates*) i fluorotelomerowe nienasycone kwasy karboksylowe (FTUCA; *unsaturated fluorotelomer carboxylic acids*).

Ważnym aspektem niekiedy dyskutowanym, ale z rzadka badanym jest możliwość, że metabolity, takie jak pochodne hydroksylowe i sulfonowe wymienionych związków, też mogą być trwałe i toksyczne – czasami znacznie bardziej niż substancje macierzyste, a także, że cechy takie mają też zanieczyszczenia obecne w preparatach (produktach) technicznych (handlowych) niektórych spośród wymienionych grup substancji.

Łącznie jest to, co najmniej kilkaset indywidualów chemicznych czy grup związków zidentyfikowanych jako dominujące lub silnie toksyczne składniki w określonych preparatach technicznych, które występują jako zanieczyszczenia w środowisku przyrodniczym, a w konsekwencji także w tkankach i płynach ustrojowych ludzi i zwierząt.

Liczba poszczególnych składników zawartych w wszystkich wymienionych grupach związków ogółem sięga wielu tysięcy. Dla przykładu, teoretycznie istnieje 8149 kongenerów łącznie *o*-, *m*- i *p*-chloroterfenylu (PCT), a także 32769 kongenerów polichlorowanych kamfenów (PCCs, *polychlorinated camphenes* włączając w to polichlorowane borany, -borneny i -bornandieny, ale bez -kamfenów i -dihydrokamfenów). Ponadto, cechy dioksyny i TZO przypuszczalnie posiadają też substancje niekoniecznie już zidentyfikowane jako zanieczyszczenia w środowisku przyrodniczym. Istnienie takich substancji można przewidzieć na drodze teoretycznej poprzez modelowania matematyczne lub analogii ich budowy strukturalnej i konfiguracji przestrzennej (QSAR, *quantitative structure activity relationships*, itp.). Do substancji przypominających właściwościami 2,3,7,8-TCDD można zaliczyć np.: polichlorowane tioantreny (PCTA, *polychlorinated thioanthrenes*).

Szczególną uwagę uczestników sympozjum przyciągają pojawiające się w doniesieniach naukowych i określane jako „nowe” lub odkrywane „na nowo” związki halogenoorganiczne zanieczyszczające środowisko przyrodnicze i żywność. Poniżej zwięźle przedstawiono tematykę i idee z komunikatów prezentowanych przez autorów uczestniczących w sesji nt.: „*Emerging POPs; Special Session*” konferencji Dioxin 2008, która to sesja dotyczyła „nowych” związków z grupy TZO. Podczas wymienionej sesji przedstawiono osiem wystąpień ustnych i sześć plakatów [7-8, 10-17, 19-21].

ZWIĄZKI CHLOROORGANICZNE

Toksyczne substancje chloroorganiczne o cechach takich jak trwałość w środowisku przyrodniczym, zdolność do biokumulacji w tkankach zwierząt oraz zdolność do biomagnifikacji zanieczyszczają środowisko i żywność. Wymienione substancje wyprodukowano w skali przemysłowej w ilości porównywalnie większej niż związki bromo- czy fluoroorganiczne. Pierwszym związkiem chloroorganicznym syntetyzowanym w skali przemysłowej już w 1910 r. był heksachlorobenzen (HCB, *hexachlorobenzene*).

Miejsca adsorpcji chlorobenzenów i podstawionych w pozycji *para*: amino-, metoksy-, metylo-, chloro-, acetylo- i ciano-chlorobenzenów na katalizatorze palladowym badali *in silico* Yoneda i wsp. [21].

W Niemczech syntezę chloronaftalenów (CN; polichlorowane naftaleny, PCN) w skali przemysłowej rozpoczęto ok. 1914 r. Polichlorowane naftaleny jako związki o zastosowaniach przemysłowych są prekursorami polichlorowanych bifenyli (PCB) [3]. W oparciu o dostępne doświadczone dane analityczne wykonano analizę chemometryczną (analiza faktorowa i wiązkowa) podobieństwa składu kongenerów chloronaftalenu zawartych w preparatach technicznych PCN z serii Halowax (Halowax 1000, 1001 i 1031) i nieznanego z nazwy preparatu PCN, który w ilości ponad 18 ton sprowadzono przed kilku laty nielegalnie do Japonii [7].

Ten nieznaną z nazwy preparat PCN składem i zawartością kongenerów CN przypomina Halowax 1031, ale nie jest on z serii preparatów Halowax, a najprawdopodobniej pochodził

z: „niezużytych i niezniszczonych” zapasów brytyjskich [7]. Przymuszczać by było to preparat o nazwie Seekay wax 95. Mniej jest prawdopodobne, że był to preparat inny (podobny do Seekay wax 95), ale współcześnie nielegalnie zsyntetyzowany lub sprowadzony do Wielkiej Brytanii.

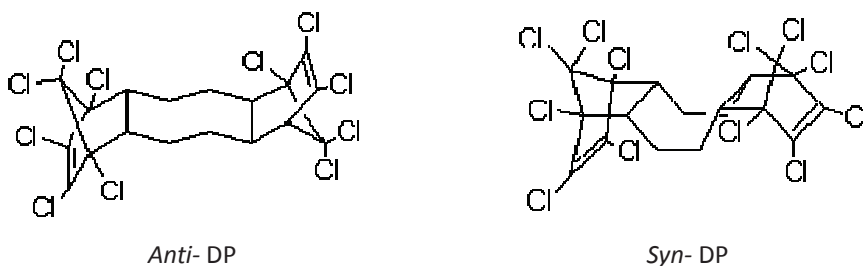
Źródłem zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego chloronaftalenami są w pewnej części materiały i produkty wytworzone z udziałem preparatów technicznych PCN. W części źródłem takim, ale mniejszym, są też preparaty techniczne PCB zanieczyszczone chloronaftalenami (zawsze zanieczyszczone; < 1 %), a także reakcje wysokotemperaturowe (spalanie, wytapianie metali itp.) [3]. Spośród 75 teoretycznie możliwych kongenerów chloronaftalenu do 74 zidentyfikowano w preparatach technicznych PCN serii Halowax oraz w lotnych popiołach (pyłach) powstających po spalaniu odpadów komunalnych (źródła zanieczyszczenia środowiska). Większość kongenerów CN wykryto jako zanieczyszczenia w produktach żywnościowych takich jak ryby bałtyckie [3, 5]. Chloronaftaleny deponowane w środowisku wodnym migrują z osadów dennych i toni wodnej do morskiego łańcucha zależności troficznych a niektóre z nich ulegają biomagnifikacji w kolejnych ogniach tego łańcucha [5].

Bardzo mało jest informacji o stopniu zanieczyszczenia żywności chloronaftalenami, chociaż zanieczyszczenie nimi ryb i innych organizmów morskich zanotowano już dawno temu [2]. W badaniach w Wielkiej Brytanii wykazano, że żywność aktualnie dostępna na rynku (kiełbasa, ser żółty, jaja kacze, ryby) jest zawsze zanieczyszczona PCN (badano zawartość CN nr 52, 53, 66/67, 68, 69, 71/72, 73, 74 i 75). Spośród wymienionych grup środków spożywczych ryby pozostawały były najbardziej zanieczyszczone PCN (dominował w nich CN nr 52) [15].

Dechloran Plus

Dechloran Plus (DP; Dechlorane Plus) jest to uniepalniacz chloroorganiczny, który, jako substytut dla preparatu Dechlorane (Mirex), wprowadziła na rynek firma Hooker Chemical z Niagara Falls (USA) około 1965 r. [16]. Preparat handlowy Dechloran Plus składa się z dwu izomerów konformacyjnych: *syn* i *anty* (ryc. 1) w proporcji 1:3. Wykazano niedawno, że DP zanieczyszcza powietrze atmosferyczne w rejonie Krainy Wielkich Jezior Ameryki Północnej (średnia zawartość 20 ± 6 pg/m³, a w miejscowości Sturgeon Point wykrywano do 490 pg/m³). W większym jeszcze stężeniu występował tam w opadzie atmosferycznym mokrym (950 ± 190 pg/dm³). Dechloran Plus wykrywano w kurzu domowym (mediana 15 ng/g kurzu; Kanada, 2002-2007), osadach dennych (5 ng/g masy suchej w jeziorze Michigan; 2,5-40 ng/g m.s. w jeziorze Erie i 150 ng/g m.s. w jez. Ontario) oraz w rybach z jez. Erie (0,14-0,91 ng/g w przeliczeniu na tłuszcz) [16]. W badaniach mających na celu zlokalizowanie źródeł emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych do atmosfery dobrym materiałem diagnostycznym jest biomasa roślinna (igły, kora). Kora drzew z parku odległego ok. 2 km od zakładów produkujących DP zawierała tę substancję w ilości 115 ng/g, z kolei > 4 ng DP/g kory wykrywano w odleglejszych miejscach (Niagara Falls, Buffalo). Na terenie stanów Wirginia, Maryland czy Indiana stwierdzano od 0,03 do 0,04 ng DP/g kory [16]. W celu oceny wpływu w skali globu zbadano korę drzew z Europy (Niemcy i Włochy) i wykazano niewielkie zanieczyszczenie DP (podobnie jak w pń.-wsch. części USA), a o rząd wielkości większe stężenia odnotowano w materiale z Chin i Korei [16].

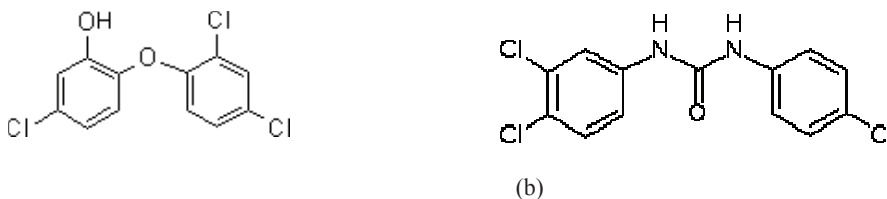
W rdzeniu osadów dennych z jez. Ontario (Niagara River Bar) zidentyfikowano DP oraz pokrewne DP substancje występujące jako zanieczyszczenia techniczne preparatu DP [17].



Ryc. 1. Dechlorane Plus
Fig. 1. Dechlorane Plus

Triclosan i Triclocarbon

Triclosan [TCS; 5-chloro-2-(2,4-dichlorofenoksy)fenol] jest stosowany jako środek antybakteryjny i konserwujący (do detergentów w płynie, past do zębów), który przypuszczalnie może być zanieczyszczony dioksyną (ryc. 2). Triclorocarbon [TCC; N-(4-chlorofenyl)-N'-(3,4-dichlorofenyl)mocznik] znalazł podobne zastosowanie jak TCS [11]. Obie te powszechnie i w znacznej ilości stosowane substancje nie są obojętne dla zdrowia człowieka, wykrywano je zawsze w ściekach nieczyszczonych i oczyszczonych w Savannah (USA). Efektywność usuwania TCS i TCC z ścieków sięgała 80-99%. Oba związki w ściekach występowały zaadsorbowane na drobinach substancji nierozpuszczalnych oraz rozpuszczone w wodzie [11].



(a)
Ryc. 2. Triclosan (a) i Triclocarbon (b).
Fig. 2. Triclosan (a) i Triclocarbon (b).

ZWIĄZKI BROMOORGANICZNE

Najbardziej różnorodna grupa spośród zanieczyszczeń zaprezentowanych na sesji to związki bromoorganiczne – głównie uniepalniacze bromoorganiczne, ale także substancje powstające samorzutnie, np. takie jak: polibromowane dibenzo-*p*-dioksyny i –furany (PBDD/F), które mogą powstawać podczas termicznego rozkładu odpadów zawierających związki bromoorganiczne [2]. Najczęściej dyskutowane były takie substancje jak: etery bromodifenylo-*l*owe (polibromowane difenylowe etery, PBDE), heksabromocyklododekan (HBCD) i tetrabromobisfenol-A (TBBP-A).

Badano stopień zanieczyszczenia jadalnych mięczaków morskich 17 eterami bromodifenylo-*l*owymi, polibromowanymi bifenylami (PBB; 10 kongenerów) oraz bromodibenzo-*p*-diok-

synami i bromodibenzofuranami (po 10 związków, od tetra- do heptabromodibenzo-*p*-dioksyn i od tetra- do heptabromodibenzofuranów, podstawionych bromem co najmniej w pozycjach 2,3,7 i 8), a także 2,3,7-tribromodibenzo-*p*-dioksynę (2,3,8-TrBDD) i 2,3,8-tribromodibenzofuran (2,3,7-TrBDF). Badane mięczaki to: ostrygi (*Crassostera gigas* i *Ostrea edulis*), omulek (*Mytilus edulis*) oraz ślimaki (*Cerastoderma edule* i *Pecten maximus*) pochodzące z wybrzeża Szkocji, Anglii, Walii i Północnej Irlandii z lat 2006-2007 [8]. Mięczaki zawsze zawierały w częściach jadalnych wszystkie badane zanieczyszczenia, choć w różnych stężeniach - zależnie od gatunku mięczaka oraz rodzaju substancji. Najmniej było bromobifenyli, tj. *orto*-podstawione kongenery występowały średnio w ilości 0,001 µg/kg, a *non-orto* w 0,01 ng/kg produktu. Z kolei zawartość co najmniej 2,3,7,8-podstawionych PBDD/F przeciętnie wyniosła od 0,018 do 0,055 ng TEQ/kg (odnotowano także obecność 2,3,7-TrBDD i 2,3,8-TrBDF), a więcej było eterów bromodifenylowych, tj. średnio od 0,23 do 0,82 µg/kg.

Cytowani autorzy z braku adekwatnych wartości dioksynowego równoważnika toksyczności (TEQ) dla bromoorganicznych analogów przestrzennych silnie toksycznej 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioksyny (TCDD) w obliczeniach użyli wartości TEF dostępnych dla analogów chloro-podstawionych. Występowanie w żywności każdego z wymienionych ksenobiotyków ocenianego osobno nie wydaje się przedstawiać ryzyka dla zdrowia (np. także PCDD/F, PCB, PCN), ale oceniany powinien być udział łącznie wszystkich zanieczyszczeń o podobnym mechanizmie działania.

W ramach statutowych badań monitorowych w Irlandii skontrolowano stopień zanieczyszczenia PBDE (nr 17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 183 i 209), PBDDF (2,3,7-TrBDD, 2,3,7,8-TeBDD, 1,2,3,7,8-PeBDD, 1,2,3(4/6)7,8-HxBDD, 1,2,3,7,8,9-HxBDD, 2,3,8-TrBDF, 2,3,7,8-TeBDF, 1,2,3,7,8-PeBDF, 2,3,4,7,8-PeBDF, 1,2,3,4,7,8-HxBDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF) oraz PBB (nr 15, 49, 52, 77, 80, 101, 126, 169, 153 i 209) tłuszczu wołowego, wieprzowego, baraniego i drobiowego oraz wątrób, mleka i jaj [19]. W wymienionych produktach częściej wykrywano PBDE niż PBDD/F czy PBB. Wykazano podobną skalę zanieczyszczenia PBDE tłuszczu wszystkich gatunków zwierząt a rogacizną cechowało większe zanieczyszczenie wątrób. Żywność zawierała więcej PBDF niż PBDD, a PBB występowały we wszystkich jajach w ilości 0,1-2,8 µg/kg w przeliczeniu na tłuszcz, połowie próbek tłuszczu (0,03-0,26 µg/kg m.l.) oraz wszystkich próbkach wątrób drobiowych, baranich i wieprzowych (0,15-0,30 µg/kg m.l.) [19].

Wzrastające od lat zużycie w świecie uniepalniaczy bromoorganicznych oraz usuwanie odpadów zawierających te substancje zwiększa narażenie ludzi. Dotyczy to także PBDD i PBDF. W tkance tłuszczowej osób z populacji generalnej w Szwecji w każdym przypadku (7 dawców) wykryto 2,7/2,8-DiBDF, 2,3,7,8-TeBDF, 1,2,3,7,8-PeBDF i 2,3,4,7,8-PeBDF - łącznie w ilości od 0,12 do 2,24 pg/g, a nie wykryto 1-MoBDD, 2,7/2,8-DiBDD, 2,3,7-TrBDD, 2,3,7,8-TeBDD, 1,2,3,7,8-PeBDD, 4-MoBDF i 2,3,8-TrBDF (poniżej granicy oznaczalności metody) [1].

Opracowano metodykę i przedstawiono wyniki analizy zawartości eterów bromodifenylowych, TBBP-A i DBDPE, a także „nowych” uniepalniaczy bromoorganicznych w osadach dennych oraz zawieszinie wodnej rzeki Western Scheldt w Holandii [13]. Te, po raz pierwszy badane, uniepalniacze to: pentabromocykloheksan (PBCCCH; kongenery A, B, C, D), 2,3,5,6-tetrabromo-*p*-ksylen (*p*TBX), tetrabromo-*o*-chlorotoulen (TBoCT), 1,2-*bis*(2,4,6-tribromo-fenoksy)etan (BTBPE), dekabromodifenyloetan (DBDPE), bezwodnik tetrabromoftalowy (TBPhA), tris(2,3-dibromopropyl)fosforan (TTBPP) i pentabromotoluen (PBT). Poza

TBBP-A i TTBPP w środowisku rzeki Scheldt wykazano obecność wszystkich z spośród pozostałych wymienionych związków bromoorganicznych.

ZWIĄZKI PERFLUOROWANE (PFCS)

Jedną z liczniejszych grup pojawiających się zanieczyszczeń, o której wiedza jest niedostateczna są związki perfluorowane (PFC). Są one produkowane celowo i nie występują w przyrodzie w sposób naturalny. Grupa związków perfluorowanych wymienianych jako przypuszczalnie zanieczyszczających środowisko liczy niemal 60 substancji. Pomimo, że PFC są lub były syntetyzowane od wielu już lat to baza informacyjna odnośnie tych substancji, ich produkcji i stosowania jest skąpa. Pytania o źródła zanieczyszczenia i los PFCs w środowisku przyrodniczym a tym bardziej pytania o ich toksyczność dla człowieka i innych organizmów - zwłaszcza w zakresie małych dawek odzwierciedlających realne narażenie i wartości stężeń odnotowywanych w płynach ustrojowych i tkankach pozostają więc bardzo istotne.

Ze względu na niedostatek metodyk analitycznych i dobrej jakości wzorców (łącznie ze znakowanymi izotopowo), oraz skalę trudności analitycznych najczęściej jak dotąd badano występowanie tylko dwu substancji - sulfonianu perfluorooktanu (PFOSA) i kwasu perfluorooktanowego (PFOA), a rzadziej innych [6, 9]. Niemniej w ostatnich trzech latach w przypadku metodyk analitycznych można odnotować duży postęp [18].

Yeung i wsp. [20] spośród badanych 21 związków perfluorowanych w wodzie pitnej, rzecznej, morskiej i odpadowej (ścieki) z Indii zidentyfikowano 11, ale wykrywano je z różną częstotliwością i w różnych stężeniach. Autorzy wskazują, że rzeki na południu Indii przeciętnie są mniej lub znacznie mniej zanieczyszczone przez PFOS i PFOA niż rzeki w Korei, Japonii, Niemczech i USA [20]. W przypadku Indii i innych krajów ilość opublikowanych informacji o stopniu zanieczyszczenia PFOS, PFOA i innymi związkami perfluorowanymi wody rzecznej oraz ich możliwych źródłach jest nieduża.

19 związków z grupy perfluorowanych kwasów karboksylowych, perfluorowanych sulfonianów, perfluorowanych kwasów sulfonamidooctowych (perfluorooktanoN-etylsulfonamid; N-EtFOSA i perfluorooktano N-etylsulfonamidoctan; N-EtFOSAA) i nienasyconych fluorotelomerowych kwasów karboksylowych poszukiwano w śródlądowych i przybrzeżnych osadach dennych oraz organizmach wodnych z rejonu miast Savannah i Nowy Brunzwik (Georgia, USA). W zbadanym materiale dominował PFOS (do 320 ng/g masy mokrej), a drugim z kolei to, zidentyfikowany po raz pierwszy w materiałach środowiskowych, jeden z wielu możliwych izomerów PFOS (do 75 ng/g) [10].

Piżma syntetyczne

Piżma syntetyczne to popularne substancje zapachowe używane w produkcji perfum, kosmetyków, detergentów, płynów zmiękczających do płukania tkanin, szamponów itd. a problem polega na tym, że są to substancje trwałe, skłonne do biokumulacji i o działaniu estrogennym, czyli toksyczne [4]. Z uwagi trwałość oraz powszechność stosowania produktów zawierających piżma syntetyczne substancje te są pospolitymi zanieczyszczeniami w ściekach komunalnych. Badano występowanie, los i wydajność usuwania w oczyszczalniach ścieków komunalnych takich substancji zapachowych jak: piżma nitrowe (NMCs; nitromusk) - piżmo

ketonowe (MK, musk ketone) i piżmo ksylenowe (MX, musk xylene) oraz piżma policykliczne – galaksolidy (HHCB, galaxolides) i tonalidy (AHTN, tonalides).

W ściekach komunalnych doprowadzanych do oczyszczalni w Korei zawartość piżm nitrowych i policyklicznych łącznie wynosiła od 3,7 do 7,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a w ściekach odprowadzanych po oczyszczeniu łączna ich zawartość, ale bez nieobecnego piżma ksylenowego, wynosiła od 0,96 do 2,7 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [12].

TZO w mleku kobiecym w badaniach WHO

Oceniano wyniki koordynowanej przez WHO trzeciej rundy (lata 2001-2003; uczestniczyło 26 krajów) i czwartej (lata 2005-2007; uczestniczyło 14 krajów a w 2008 akces zadeklarowało dalszych 20 krajów) międzynarodowych badań stopnia zanieczyszczenia mleka kobiecego trwałymi związkami organicznymi w aspekcie ryzyka narażenia na nie i ich szkodliwości dla zdrowia [14]. Badane substancje to 12 TZO ujętych w protokole Konwencji Sztokholmskiej, tj.: PCDD, PCDF, planarne PCB a także dieldryna (aldryna jest szybko metabolizowana do dieldryny), związki z grupy chlordanu, DDT i jego metabolity, HCB, heptachlor i epoksyd heptachloru oraz związki z grupy Toksafenu. W badanym materiale nie wykrywano endryny, ketonu endryny i mireksu. Dioksyny w względnie większym stężeniu wykazano w materiale z obszaru Europy (mediana 8,9 pg/g masy lipidów (WHO-PCDD/F-TEQ) i jednego kraju afrykańskiego. W przypadku PCB większe stężenia notowano w mleku kobiecym w Europie (mediana 9,4 pg/g m.l.; WHO-PCB-TEQ), a w przypadku DDT i jego metabolitów względnie więcej w materiale z krajów tropikalnych i subtropikalnych (mediana między 848 a 1713 ng/g m.l.). W porównaniu z DDT i jego metabolitami stopień zanieczyszczenia mleka kobiecego innymi pestycydami był znacznie mniejszy.

Chociaż zwiększa się zasób wiedzy o związkach zaliczonych do grupy TZO, to wiele substancji cechujących się trwałością, zdolnością do biokumulacji i toksycznością nie jest badanych. Istnienie niektórych z nich można łatwo przewidzieć, tak jak jest to w przypadku bromodibenzo-*p*-dioksyn. Niewiele jest jednak danych czy dowodów, że zanieczyszczają one środowisko, chociaż informacje takie są potrzebne. Trudno jest przewidzieć występowanie innych substancji takich jak związki perfluorowane, ponieważ nie są one rozpuszczalne w tłuszczach, ale wykazują inne wspólne dla TZO cechy, co każe zwracać na nie uwagę. Istnieje stała potrzeba większej liczby danych i badań zarówno odnośnie wielkości narażenia jak i charakterystyki niektórych z wymienianych już pojawiających się związków, a także wyszukiwania tych, które pojawiają się jako zanieczyszczenia w nadchodzących latach.

J. Falandysz, M. Rose

EMERGING POPs. A SPECIAL SESSION AT THE DIOXIN 2008 IN BIRMINGHAM

SUMMARY

This article discusses the topics and ideas presented at the Special Session of the conference Dioxin 2008 (28th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs) titled: "Emerging POPs". The session was devoted to emerging and re-emerging compounds or groups of compounds identified recently as environmental contaminants and classified as dioxin-like compounds or persistent organic pollutants.

PIŚMIENNICTWO

1. *Ericson I., Hangberg J., van Bavel B., Lindström G.*: Detection of polybrominated dibenzo-p-dioxins and furans (PBDD/Fs) in human tissue from Sweden. *Organohalogen Compounds* 2008, 70, w druku.
2. *D'Silva K., Fernandes A., Rose M.*: Brominated organic micro-pollutants – Igniting the flame retardant issue. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2004, 34, 141-207.
3. *Falandysz J.*: Polychlorinated naphthalenes: An environmental update. *Environ. Pollut.* 1998, 10, 77-90.
4. *Falandysz J.*: Piżmo syntetyczne - pozostałości w żywności i ciele człowieka. *Bromatol. Chem. Toksykol.* 1994, 27, 193-197.
5. *Falandysz J., Rappe C.*: Spatial distribution in plankton and bioaccumulation features of polychlorinated naphthalenes in a pelagic food chain in southern part of the Baltic proper. *Environm. Sci. Technol.* 1996, 30, 3362-3370.
6. *Falandysz J., Taniyasu S., Gulkowska A., Yamashita N., Schulte-Oehlmann U.*: Is fish a major source of fluorinated surfactants and repellents in humans living on the Baltic Coast? *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 748-751.
7. *Falandysz J., Chudzyński K., Takekuma M., Yamamoto T., Noma Y., Hanari N., Yamashita N.*: Analysis of origin of imported technical PCN formulation. *Organohalogen Comp.* 2008, 70, w druku.
8. *Fernandes A., Mortimer D.N., Gem M., Dicks P., Smith F., White S., Rose M.*: Brominated contaminants (PBDD/FS and PBDES) in shellfish. *Organohalogen Compounds*, 2008, 70, w druku.
9. *Kannan K., Corsolini S., Falandysz J., Fillmann G., Kumar K. S., Loganathan B. G., Mohd M. A., Olivero J., Van Wouwe N., Yang J. H., Aldoust K. M.*: Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4489-4495.
10. *Kumar K.S., Zushi Y., Masunaga S., Gilligan M., Pride C., Sajwan K.S.*: Perfluorinated organic compounds in sediment, aquatic animals including shark from Georgia coast, USA. *Organohalogen Comp.* 2008, 70, w druku.
11. *Kumar K.S., Peck A., Palefsky W., Sajwan K.S.*: Clearance rate and mass loadings of Triclosan and Trichlorocarbon in four wastewater treatment plants in Savannah, Georgia, USA. *Organohalogen Compounds*, 2008, 70, w druku.
12. *Lee I-S., Lee S-H., Oh J-E.*: Occurrence and fate of synthetic musk compounds in sewage treatment plants. *Organohalogen Comp.* 2008, 70, w druku.
13. *López P., Pim L., Sicco B., de Boer J.*: New brominated flame retardants in Dutch sediments and suspended particulate matter. *Organohalogen Comp.* 2008, 70, w druku.
14. *Malisch R., Kypke K., van Leeuwen FXR., Moy G., Park S.*: Evaluation of WHO-coordinated exposure studies on levels of persistent organic pollutants (POPs) in human milk with regard to the global monitoring plan. *Organohalogen Compounds*, 2008, 70, w druku.
15. *Mortimer D.N., Gem M., Rose M., White S., Fernandes A.*: Polychlorinated naphthalenes in food. *Organohalogen Comp.* 2008, w druku.
16. *Qiu X., Venier M., Hites R.A.*: Dechlorane plus: A review with new data. *Organohalogen Compounds*, 2008, 70, w druku.
17. *Severko E., Reiner E., Marvin CH., Zaruk D., McCrindle B., Shen L., Tomy GT., Mac Pherson K., McCarry BE.*: Profiles of Dechlorane Plus and new related compounds in a Lake Ontario sediment core. *Organohalogen Compounds*, 2008, 70, w druku.
18. *Taniyasu S., Kannan K., Yeung LWY., Kwok KY., Lam PKS., Yamashita N.*: Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2–C4) in precipitation by liquid chromatography–tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5–C18). *Anal. Chim. Acta.* 2008, 619, 221-130.

19. *Thustos C., Fernandes A., White S., Rose M.*: PBDEs, PBDD/Fs and PBBs in carcass, eggs and milk produced in Ireland. *Organohalogen Comp.* 2008, 70, w druku.
20. *Yeung L.W.Y., Taniyasu S., Lam P.K.S., Kannan K., Borole D.V., Yamashita N.*: A pilot study on perfluorinated compounds in river water, sea water, tap water and waste water samples from south India. *Organohalogen Compounds*, 2008, 70, w druku.
21. *Yoneda T., Takido T., Konuma K.*: Theoretical approach for the adsorption site of chlorobenzenes on the simple model luster of a palladium catalyst. *Organohalogen Compounds* 2008, 70, w druku.

Otrzymano: 26.08.2008 r.

Akceptowano: 15.09.2008 r.