

Dr hab. **Janina Lulek**

*Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej<sup>1</sup>  
Akademii Medycznej im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu  
60-780 Poznań, Grunwaldzka 6*

## **PCB CZY DIOKSYNY WĘZŁEM GORDYJSKIM KOŃCA STULECIA?**

Geneza wykładu jest ściśle związana z tematyką, która obiegła czołówki gazet w kwietniu ubiegłego roku. Wtedy to międzynarodowa opinia publiczna została zaalarmowana tzw. *belgijską aferą dioksynową*.

Liczne, aczkolwiek często sprzeczne i nierzetelne informacje docierające z mediów, nie pozwoliły zwykłemu zjadaczowi chleba, a raczej kurczaków, na wyrobienie obiektywnego poglądu, czy za *toksyczną dioksyną*, kryje się ekonomia, polityka, czy być może rzeczywiste zagrożenie dla sześciomiliardowej populacji naszego globu.

Emocje opadły, kiedy okazało się, że stężenia dioksyn oznaczone przez wyspecjalizowane laboratoria, w losowo wybranych próbkach żywności, nie przekraczały dopuszczalnych poziomów tych ksenobiotyków, proponowanych przez ustawodawstwa krajów unijnych oraz USA.

Stąd też, prawdopodobnie niewiele osób zwróciło uwagę na doniesienia prasowe, informujące o wykryciu źródła skażenia paszy, spożytej przez belgijskie kurczaki.

Z artykułu, który ukazał się w październikowym numerze *Wiedzy i Życia* wynikało, że do produkcji 1700 t paszy użyto 80 t oleju skażonego między innymi polichlorowanymi bifenyłami.

---

<sup>1</sup>*e-mail* lulekjan@main.amu.edu.pl

## Materiały konferencyjno-szkoleniowe programu PCB-STOP

I w tym momencie zrodziły się pytania:

- Czy i jaki związek istnieje pomiędzy dioksynami a polichlorowanymi bifenydami ?
- Czy problem zagrożenia dla organizmów żywych, wynikający z obecności tych wieloskładnikowych grup ksenobiotyków, praktycznie we wszystkich ekosystemach, jest rozwiązany, rozwiązywalny, czy też stanowi węzeł gordyjski końca XX wieku?

Celem wykładu jest nie tylko próba odpowiedzi na powyższe pytania, oparta o analizę fachowej literatury i najnowszego piśmiennictwa naukowego, ale przede wszystkim chęć zwrócenia uwagi na nieprzewidywalne i jakże często, wymykające się spod naszej kontroli, skutki rozwoju cywilizacyjnego i rewolucji naukowo technicznej kończącego się stulecia.

Polichlorowane bifenydy w skrócie zwane PCB, to grupa 209 kongenerów, numerowanych wg IUPAC, od 1 do 209, z których 180 występuje w mieszaninach handlowych, a około 130 identyfikowanych jest w próbkach środowiskowych. (*Ryc. 1*)

Pod pojęciem dioksyny, potocznie rozumie się dwie klasy związków tj. polichlorowane dibenzodioksyny, w skrócie PCDD, stanowiące grupę 65 związków oraz polichlorowane dibenzofurany, PCDF, których teoretyczna liczba wynosi 135.

Pierwszych dowodów na ścisłe powiązanie PCB i dioksyn dostarcza historia. Obecność dioksyn została stwierdzona w osadach Bałtyku, których wiek szacowany jest na kilka milionów lat, natomiast przemysłową produkcję PCB zapoczątkowała amerykańska firma Monsanto, dopiero w 1929 roku. Jednak maksymalny wzrost zawartości dioksyn i furanów w środowisku, przypada na lata sześćdziesiąte i siedemdziesiąte naszego wieku. Dokładnie w tym samym czasie dają o sobie znać ujemne skutki, niekontrolowanego obiegu PCB w środowisku, wyrażające się m.in. patologicznymi zmianami w organizmach fok bałtyckich a także drastycznym obniżeniem reprodukcji wydr w Szwajcarii. W 1968 roku, w japońskiej miejscowości Yusho, dochodzi do zatrucia 1800 osób olejem ryżowym, zanieczyszczonym PCB. W tym samym czasie Jensen publikuje w *Nature* wyniki oznaczeń PCB w próbkach środowiskowych. Jednak szczególną uwagę toksykologów, na zagrożenie wynikające z niekontrolowanego obiegu PCB oraz podwyższonych stężeń dioksyn w środowisku, zwróciły wspomniana tragedia w Yousho, analogiczne do Yousho zbiorowe zatrucie na Tajwanie a wreszcie katastrofa ekologiczna w Seveso, będąca wynikiem emisji znacznych ilości dioksyn, w czasie wybuchu, mającego miejsce w zakładach chemicznych produkujących herbicydy na bazie kwasu chlorofenoksyoctowego. (*Ryc. 2*)

## Materiały konferencyjno-szkoleniowe programu PCB-STOP

Do dnia dzisiejszego dyskusyjna jest rola i udział poszczególnych grup związków, w efektach toksycznych, stwierdzonych u ofiar Yousho i You-Cheng. Drugim dowodem na bliskie powiązanie PCB i dioksyn są sposób i drogi ich rozprzestrzeniania się w środowisku.

PCB, ze względu na swe korzystne właściwości fizykochemiczne, do których zaliczyć należy m.in. odporność termiczną, bierność chemiczną, trwałość oraz wysokie stałe dielektryczne, przez wiele lat a także w chwili obecnej, były i są wykorzystywane w wielu dziedzinach aktywności ludzkiej.

WHO wyróżnia 3 kategorie zastosowań PCB, z których w kontekście dioksyn, najważniejsze jest ich użycie, jako wypełnień transformatorów i kondensatorów oraz składników tworzyw sztucznych i papieru do kserowania. (Ryc. 3)

Główne drogi transportu PCB do ekosystemów to pożary i wycieki z transformatorów i kondensatorów oraz wysypisk odpadów, na które finalnie trafiają PCB, zarówno z systemów zamkniętych jak i otwartych.

Na uwagę zasługuje fakt, że pożary transformatorów i wysypisk śmieci a także nieprawidłowo funkcjonujące spalarnie śmieci, są nie tylko źródłem emisji PCB, ale stanowią jedno z pierwotnych źródeł tworzenia i rozprzestrzenia się dioksyn i furanów.

Z najnowszych prac Gidlunda wynika, że piroliza niektórych PCB nie podstawionych w pozycji orto- (126, 169), może prowadzić do powstania furanów 2,3,7,8 podstawionych, charakteryzujących się znacznie wyższą toksycznością niż wyjściowe związki.

## Materiały konferencyjno-szkoleniowe programu PCB-STOP

Oprócz, reakcji termicznych, do pierwotnych źródeł tworzenia się dioksyn i furanów zaliczyć należy również: reakcje chemiczne, fotochemiczne oraz enzymatyczne. Na szczególną uwagę, w kontekście omawianej tematyki, zasługują reakcje tworzenia się PCDD i PCDF, jako niepożądanych produktów ubocznych syntezy PCB oraz procesów otrzymywania papieru, na bazie makulatury zawierającej polichlorowane bifenyle. (Ryc. 4)

Z przedstawionych źródeł, PCB i dioksyny przedostają się praktycznie do wszystkich ekosystemów, ulegając na kolejnych szczeblach drabiny troficznej procesom biokumulacji i biomagnifikacji, w końcowym efekcie trafiając do organizmów ludzkich.

Istnieje zasadnicza różnica pomiędzy omawianymi grupami ekotoksyn. Polega ona na tym, że dioksyny, jako produkty naturalnych procesów, takich jak np. pożary lasów, do połowy XIX wieku występowały w przyrodzie na poziomach nie zagrażających organizmom żywym. Ryzyko, wynikające z obecności nadmiernych ilości dioksyn w środowisku, pojawiło się wraz z rozwojem cywilizacyjnym mijającego stulecia.

Z kolei PCB, jako dzieło myśli ludzkiej, były produkowane przez okres co najmniej 30 lat celowo, aczkolwiek z pełną nieświadomością następstw ich wieloletniego niekontrolowanego obiegu w ekosystemach. (Ryc. 5)

Światowa produkcja PCB szacowana jest na 1,2 do 1,5 mln ton, w czym główny udział miały Stany Zjednoczone. Około 1/3 wyprodukowanych PCB trafiła do środowiska a pozostała ilość, ciągle jeszcze użytkowana lub składowana, może stanowić potencjalne zagrożenie i źródło dioksyn oraz furanów.

Odpowiedzią, na wspomniane we wstępie, groźne skutki rozprzestrzeniania się PCB i dioksyn, było nie tylko zaprzestanie ich produkcji przez m.in. wymienione na diagramie kraje (Ryc.6), ale także podjęcie działań legislacyjnych, które doprowadziły do widocznego obniżenia się poziomów tych ksenobiotyków w środowisku, na przestrzeni ostatnich dwudziestu lat.

Zniżkowe tendencje poziomów zarówno PCB jak i dioksyn, w mleku kobiet szwedzkich odnotowano już od początku lat siedemdziesiątych, gdyż Szwecja jako jeden z pierwszych krajów rozpoczęła intensywne działania mające na celu zminimalizowanie nieprzewidzianych skutków wielokierunkowych zastosowań PCB.

## Materiały konferencyjno-szkoleniowe programu PCB-STOP

Te optymistyczne wyniki nie powinny jednak uspić naszej czujności, gdyż cały czas powinniśmy być świadomi potencjalnego zagrożenia związanego z obecnością PCB, w wykorzystywanych systemach. (Ryc. 7)

Spektakularnego przykładu takiego zagrożenia może dostarczyć interpretacja wyników inwentaryzacji źródeł PCB, przeprowadzonej w pół-zach regionach kraju, w 1997 r. W skrajnym przypadku sumaryczna objętość urządzeń, odpowiada masie 100-300 t polichlorowanych bifenyli. Mając na uwadze fakt, że w sprzyjających warunkach z 1 kg PCB otrzymać można 10 g furanów i 1 g dioksyn, to prosty rachunek prowadzi do stwierdzenia, że inwentaryzowane urządzenia mogą, aczkolwiek nie muszą i miejmy nadzieję że nie będą, przyczyną przedostania się do środowiska 1-3 t furanów oraz 100 – 300 kg dioksyn. (Ryc. 8)

Co powoduje, że obecność dioksyn i PCB jest zagrożeniem dla organizmów żywych?

A więc toksyczne i biochemiczne odpowiedzi indukowane przez niektóre PCB, dioksyny i furany, z których z punktu widzenia oszacowania ryzyka, będącego następstwem narażenia na te ksenobiotyki, wymienić należy przede wszystkim toksyczność reprodukcyjną i rozwojową oraz zaburzenia hormonalne.

Najbardziej wymownym dowodem na szkodliwe działanie dioksyn i PCB mogą być objawy trądziku chlorowego stwierdzone zarówno u ofiar Seveso jak i Yusho i You-Cheng.

Wskazanie przyczyn zatruć oraz poznanie mechanizmów odpowiedzialnych za szkodliwe działanie dioksyn i PCB było i jest nadal tematem wielu badań i kontrowersji.

Jednym z takich kontrowersyjnych problemów jest sposób określenia toksyczności złożonych matryc środowiskowych, związanej z obecnością w nich dioksyn i/lub PCB.

Kilkanaście lat temu wprowadzone zostało pojęcie współczynnika równoważnego toksyczności, w skrócie TEF, sprowadzającego liczne dane toksykologiczne i biochemiczne kongeneru do jednej wartości, odniesionej do najbardziej toksycznej 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioksyny (2,3,7,8-TCDD). Wyznaczenie TEF opiera się praktycznie na znajomości toksyczności, będącej wynikiem aktywacji receptora Ah. Wartości TEF wyznaczone zostały w warunkach *in vivo* i *in vitro*, nie tylko dla PCDD i PCDF, ale również dla niektórych kongenerów PCB. Kryteria jakie musi spełniać kongener PCB, aby mógł zostać zdefiniowany jego TEF są następujące:

- podobieństwo w budowie strukturalnej do dioksyn
- zdolność do wiązania się z receptorem Ah
- aktywność biochemiczna i toksykologiczna analogiczna do PCDD/PCDF
- odpowiednia trwałość i zdolność do biokumulacji

## Materiały konferencyjno-szkoleniowe programu PCB-STOP

Wymienione kryteria są spełnione przez PCB nie podstawione w pozycji orto-, tzw. planarne, posiadające, w odróżnieniu od ortopodstawionych zdolność przyjmowania konfiguracji płaskiej, w której kąt skręcenia płaszczyzn benzenowych, jest równy zero, analogicznie jak w przypadku 2,3,7,8-TCDD. Podobieństwo aktywności biochemicznej i toksykologicznej do dioksyn wykazują również niektóre PCB monoorto podstawione.

W 1992 r., WHO, zaproponowała wartości TEF – dla 7 dioksyn, 10 PCDF oraz 12 PCB planarnych i monoortopodstawionych. Różnice w wielkościach współczynników dla poszczególnych kongenerów sięgają jednego do czterech rzędów wielkości ( $TEF_{2,3,7,8\text{-TCDD}} = 1$ ,  $TEF_{PCDD} = 0.0001 - 1$ ;  $TEF_{PCDF} = 0.0001-0.5$ ;  $TEF_{\text{PCB planarne i monoorto-podstawione}} = 0.00001-0.1$ ).

Najważniejszym wykorzystaniem TEF, jest ich użycie do określenia toksyczności matryc środowiskowych, której znajomość z kolei ułatwia m.in. określenie wartości TDI (tolerowanego dziennego pobrania) tych ksenobiotyków.

Sumaryczną toksyczność matrycy, wynikającą z obecności PCDD/PCDF oraz PCB można wyliczyć ze wzoru:

$$TEQ = \sum [PCDD_i] \times TEF_i + \sum [PCDF_i] \times TEF_i + \sum [PCB_i] \times TEF_i + \dots$$

TEQ – toksyczność równoważna 2,3,7,8 – TCDD

$[PCDD_i]$ ,  $[PCDF_i]$  i  $[PCB_i]$  – stężenie  $i$  kongeneru PCDD, PCDF i PCB

$TEF_i$  - współczynnik toksyczności kongeneru PCDD, PCDF i PCB odniesiony do 2,3,7,8-TCDD (*Toxic Equivalent Factor*)

Wykorzystanie tego równania jest możliwe tylko przy założeniu, że działania poszczególnych składników są addytywne, co jak wskazują cytowane przez Safe wyniki badań nie jest zawsze ewidentne. Mimo, że koncepcja TEF/TEQ jest obiektem narastającej krytyki, to do dnia dzisiejszego żadna z alternatywnych metod oszacowania ryzyka związanego z obecnością dioksyn i dioksynopodobnych związków w środowisku, nie jest obciążona mniejszą niepewnością.

Wprawdzie obecność zarówno dioksyn jak i PCB jest stwierdzona we wszystkich ekosystemach i zakątkach globu, to jednak głównym źródłem narażenia człowieka na obie grupy ekotoksyn pozostaje żywność.

## Materiały konferencyjno-szkoleniowe programu PCB-STOP

Oszacowanie ryzyka zdrowotnego, w pierwszym rzędzie opiera się o znajomość TEQ poszczególnych składników diety. I w tym momencie stajemy przed pytaniem - PCB czy dioksyny?

Znamiennym jednak jest fakt, że mimo iż wartości współczynników toksyczności PCB są znacznie niższe niż dioksyn i furanów to wartości TEQ obliczone dla wybranych PCB planarnych i mono-ortopodstawionych są 2 do 3 razy wyższe niż dla dioksyn.

Jeżeli poziomy PCB, PCDD i PCDF, oznaczone w mleku kobiet szwedzkich, przedstawi się w postaci diagramów obrazujących udział poszczególnych grup ksenobiotyków w toksyczności analizowanych próbek mleka, to okaże się, że we wszystkich przypadkach, nie dioksyny a PCB są odpowiedzialne w ponad 50 % za toksyczność wyrażoną jako TEQ. Jest to zrozumiałe, biorąc pod uwagę fakt, że o wielkości TEQ poszczególnych kongenerów nie decydują tylko wartości TEF-ów, ale w dużej mierze stężenia analitów oznaczane w danej matrycy.

Przedstawione wyniki są dowodem na to, że ryzyko wynikające z narażenia na PCB, może być porównywalne z wynikającym z obecności dioksyn i furanów w środowisku. (Ryc. 9)

W związku ze zdolnością zarówno dioksyn jak i PCB do kumulowania się w tkance tłuszczowej, najwyższe stężenia, a co za tym idzie największe TEQ tych ksenobiotyków, oznaczane są w produktach żywnościowych pochodzenia zwierzęcego, o dużej zawartości lipidów.

Wieloletnie, wielostronne i niezmiernie dociekliwe badania skutków narażenia na dioksyny i związki dioksynopodobne, w tym ściśła współpraca Europejskiego Centrum Środowiska i Zdrowia przy WHO i Międzynarodowego Programu Bezpieczeństwa Chemicznego (IPCS), doprowadziły w 1998 roku do zweryfikowania wartości Tolerowanego Dziennego Pobrania (TDI) dioksyn i związków dioksynopodobnych, w oparciu o zaktualizowane wyniki badań dotyczących m.in.

- oceny poziomów narażenia
- mechanizmów działania
- badań toksykokinetycznych
- wielkości TEF
- efektów szkodliwych u zwierząt
- danych epidemiologicznych oraz
- modelowania skutków narażenia ludzi.

## Materiały konferencyjno-szkoleniowe programu PCB-STOP

Ustalona w początku lat dziewięćdziesiątych wartość TDI została obniżona, z 10 pg/kg masy ciała do 1-4 pg/kg masy ciała.

A jak wygląda problem PCB w Polsce?

W związku z chęcią przystąpienia do Unii Europejskiej, stanęliśmy przed koniecznością dostosowania naszego Ustawodawstwa środowiskowego do wymogów unijnych. Efektem tego jest m.in. trwający od 1995 roku monitoring jakości gleb, roślin, produktów rolnych i przetworów spożywczych.

Z 18 527 próbek analizowanych w 1996 roku, w 1110 próbkach produktów rolniczych i w 716 przetworach spożywczych oznaczono zawartość PCB.

Z wyjątkiem niewielkiej liczby próbek mięsa wieprzowego oraz przetworów mięsnych, w 95-100% próbek stwierdzono zawartość PCB. Optyzmem może jednak napawać fakt, że oznaczone poziomy PCB były dużo niższe niż dopuszczalne stężenia tych ksenobiotyków ustalone w normach żywnościowych USA i krajów Europy Zach. Nieco gorzej wygląda sprawa surowców bałtyckich oraz produktów rybnych, dla których w 15% przekroczone zostały stężenia 2.0 mg/kg tłuszczu, będące granicznym stężeniem tych ekotoksyn w rybach, wg przepisów USA, Kanady oraz Szwecji. (Ryc. 10)

Reasumując przedstawione dane w kontekście tytułowego pytania, można stwierdzić, że problem zagrożenia, wynikający z obecności zarówno PCB, jak i podwyższonych poziomów PCDD i PCDF w środowisku w pewnych aspektach jest:

- **rozwiązany** - poprzez m.in. zaprzestanie produkcji przemysłowej PCB oraz znaczne obniżenie poziomu emisji do środowiska, zarówno PCB jak i PCDD / PCDF
- **rozwiązywalny** - poprzez wprowadzenie i przestrzeganie zarządzeń legislacyjnych w zakresie:
  - obrotu, składowania oraz warunków przetwarzania odpadów zawierających PCB,
  - poziomów dioksyn i PCB emitowanych do środowiska
- **węzłem gordyjskim**, ze względu na m.in.:
  - ciągle niedostateczną świadomość ekologiczną społeczeństwa, która w skrajnych przypadkach może doprowadzić do nieprzewidywalnych i trudnych do oszacowania skutków, jak to miało miejsce w przypadku *belgijskiej afery dioksynowej*
  - ogromne koszty monitoringu, niezbędnego do bieżącej oceny ryzyka, wynikającego z obecności i zmian poziomów PCB oraz PCDD/PCDF w ekosystemach.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Kołodziejczak-Niecuła E., Pająk T., Łęski T.* Wiedza i Życie 10, 30-33 (1999)
2. *Erickson M.D.*, Analytical Chemistry of PCBs - 2nd Ed. CRC Press, Inc. 1997
3. *Falandysz J.* Polichlorowane bifenyle (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 1999
4. *World Health Organization Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls, 2<sup>nd</sup> Ed., Environmental Health Criteria 140* Dobson S. van Esch G.J., Eds. Geneva WHO 1993
5. *Persistent Organic Pollutants, Monitor 16*, Swedish Environmental Protection Agency, Sztokholm, 1998
6. *De Voogt P., Wells D.E., Reutergardh L., Brinkman U.*, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 40, 1-49 (1990)
7. *Aghlborg U.G., Becking G.C., Birnbaum L.S., Brouwer A., Derks H.J.G.M., Feeley M., Golor G., Hanberg A., Larsen J.C., Liem A.K.D., Safe S.H., Schlatter C., Waern F., Younes M., Yrjänheikki E.*, Chemosphere 28, 1049-1067 (1994)
8. *Lundén Ł., Norén K.* Arch. Environ. Contam. Toxicol. 34, 414-423 (1998)
9. Rutkowski, M.; Beran, E.; Gryglewicz, S.; Stolarski, M. *Gospodarka Odpadami Niebezpiecznymi*; BSE Kancelaria Sejmu: Warszawa, 1997
10. *De Vito M.* Organohalogen Compounds 38, 299-302 (1998)
11. *Van Leewen F.X., Younes M.* Organohalogen Compounds 38, 295-299 (1998)
12. *Safe S.*, Teratogenesis, Canciogenesis and Mutagenesis 17, 285-304 (1997/98)
13. Raport z badań monitorowych nad jakością gleb, roślin, produktów rolniczych i spożywczych w 1996 roku, *pod redakcją H. Michny - PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska*, Warszawa 1997

## Spis rysunków

- 1) Struktura i numeracja PCB, PCDD i PCDF
- 2) Wspólna historia PCB, PCDD i PCDF
- 3) Kategorie zastosowań PCB
- 4) Pierwotne źródła PCDD i PCDF w środowisku
- 5) Obieg PCB, PCDD i PCDF w środowisku
- 6) Udział wybranych krajów w światowej produkcji PCB
- 7) Poziomy PCB planarnych, PCDD i PCDF w mleku kobiet szwedzkich
- 8) Wyniki inwentaryzacji potencjalnych źródeł PCB w pld-zach. regionach Polski
- 9) Udział PCB, PCDD i PCDF w toksyczności mleka kobiet szwedzkich
- 10) Wyniki monitorowania zawartości PCB w produktach rolniczych i przetworach spożywczych w 1996 r