

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

Vybrané typy environmentálních polutantů

(04/04)

Polychlorované bifenyly (PCBs)

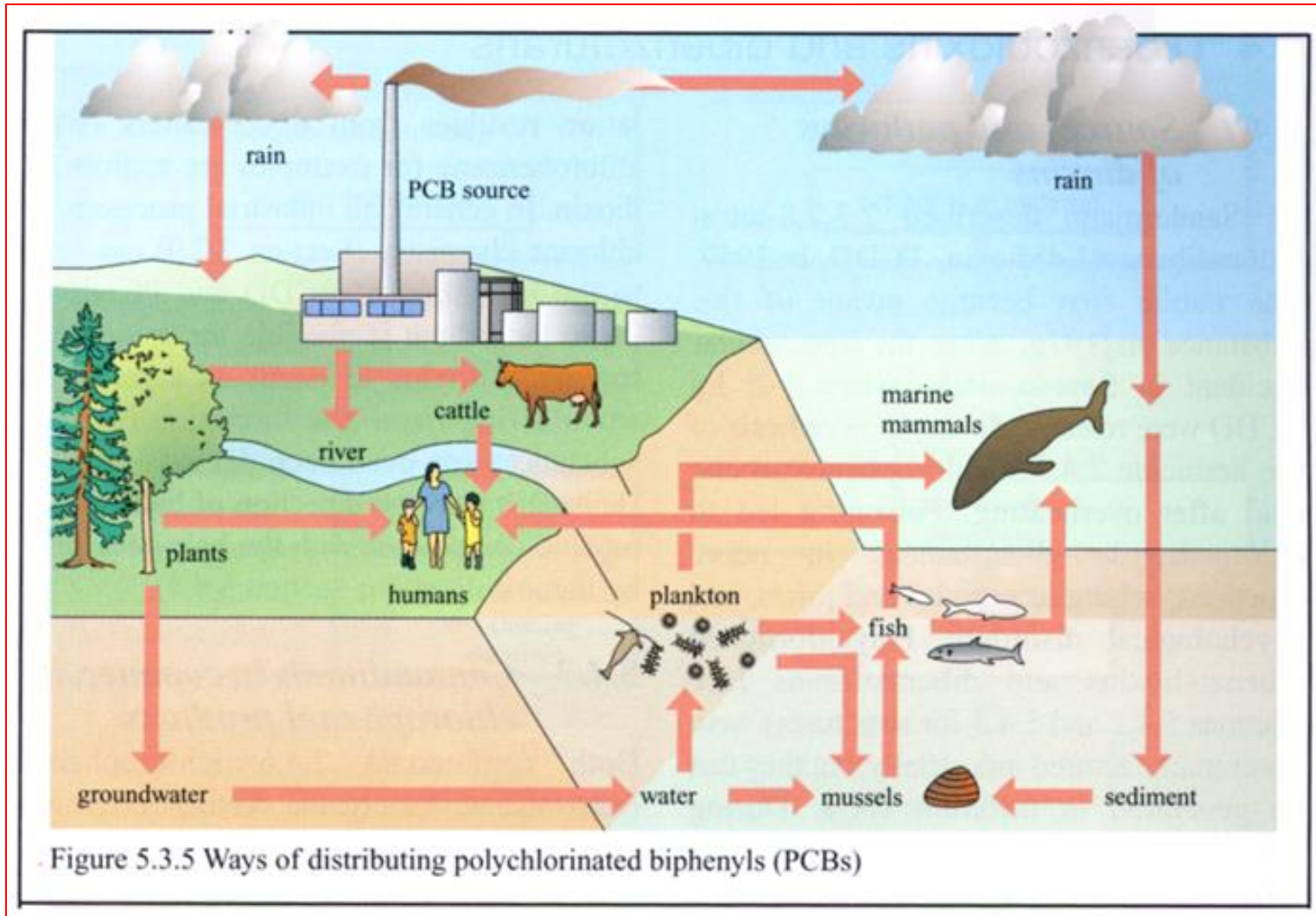
Osud, účinky

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

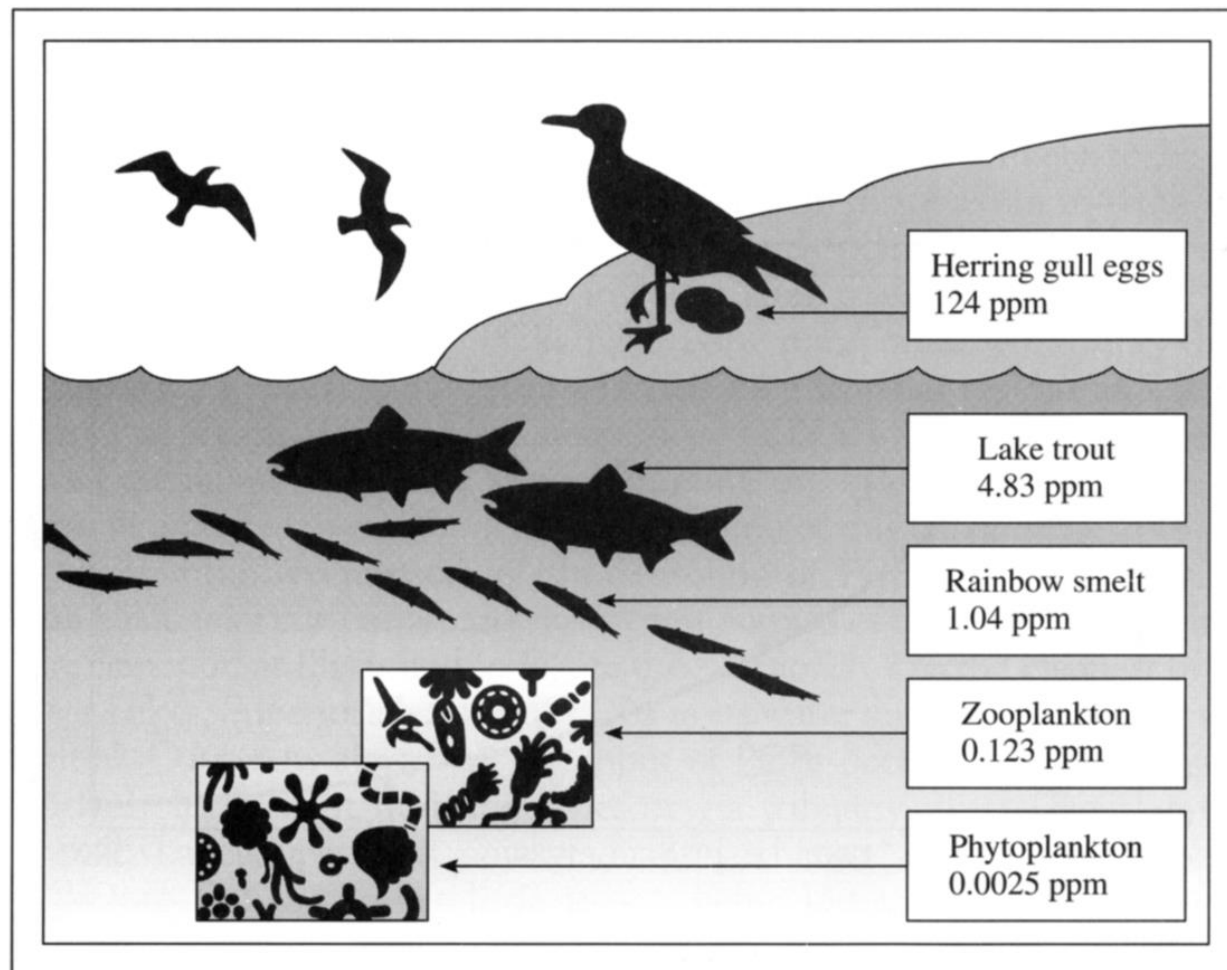
Cesty distribuce PCBs



Bioakumulace PCBs

Figure 6-7

The bioaccumulation and biomagnification of PCBs in the Great Lakes aquatic food chain. (Source: *The State of Canada's Environment*. 1991. Ottawa: Government of Canada.)



Globální distribuce PCBs

| Složka prostředí | Celkové zatížení prostředí | | Poměr ke světové produkci [%] |
|--|----------------------------|------------|-------------------------------|
| | [t] | [%] | |
| Terrestrické a pobřežní oblasti | | | |
| Ovzduší | 500 | 0,13 | |
| Říční a jezerní voda | 3 500 | 0,94 | |
| Mořská voda | 2 400 | 0,64 | |
| Půda | 2 400 | 0,64 | |
| Sediment | 130 000 | 35 | |
| Biota | 4 300 | 1,1 | |
| Celkem (A) | 143 000 | 39 | |
| Otevřený oceán | | | |
| Ovzduší | 790 | 0,21 | |
| Mořská voda | 230 000 | 61 | |
| Sediment | 110 | 0,03 | |
| Biota | 270 | 0,07 | |
| Celkem (B) | 231 000 | 61 | |
| Celkové zatížení (A + B) | 374 000 | 100 | 31 |
| Degradováno a spáleno | 43 000 | | 4 |
| Zásoby | 783 000 | | 65 |
| Světová produkce | 1 200 000 | | 100 |

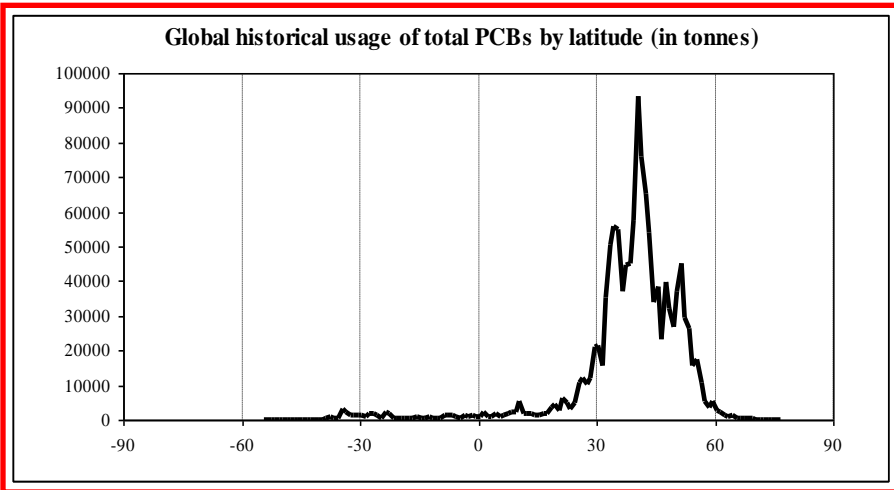
používané produkty a produkty deponované na skládkách

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

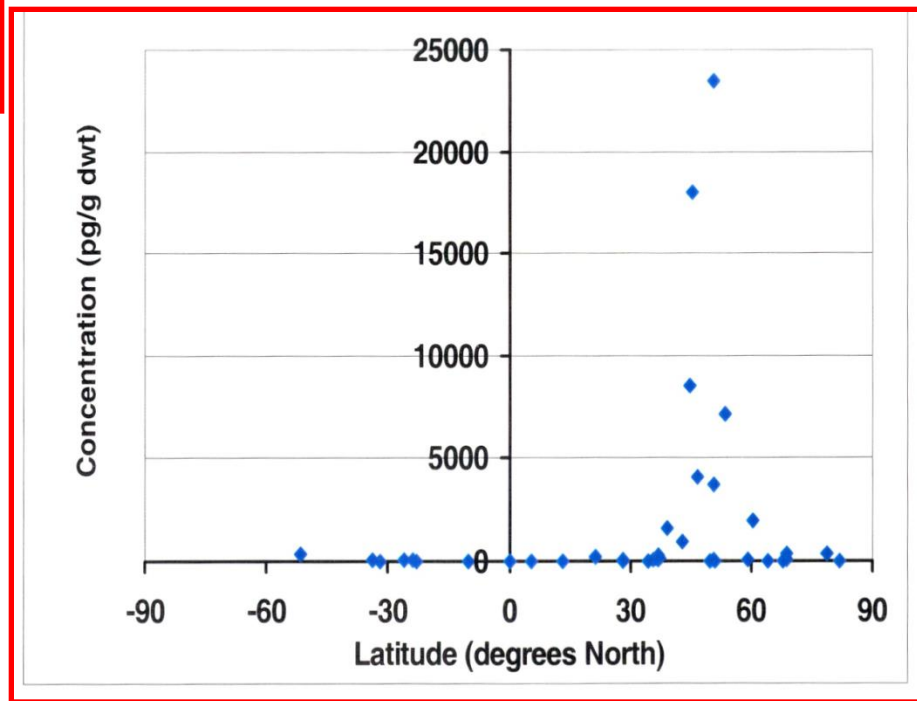
<http://recetox.muni.cz>



Globální distribuce PCBs a kontaminace půdy

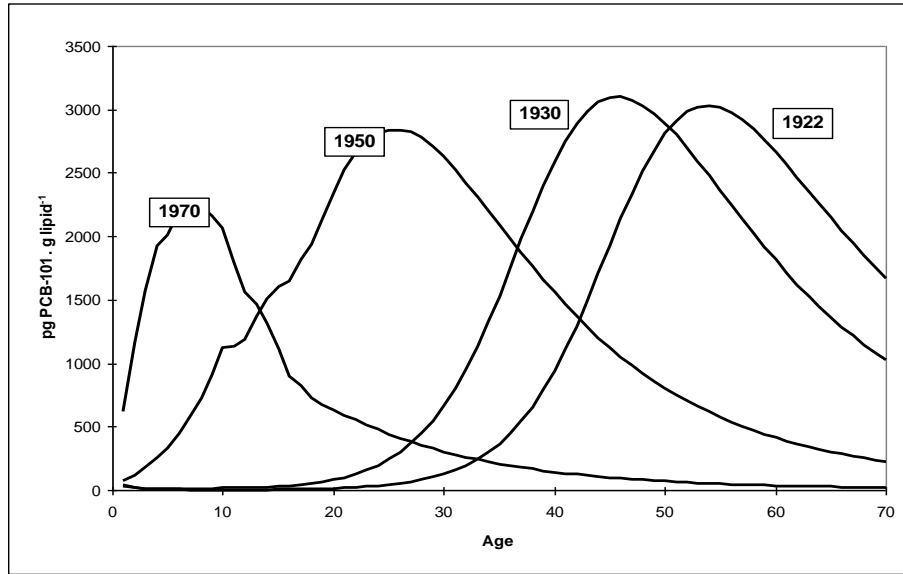


Použité PCBs

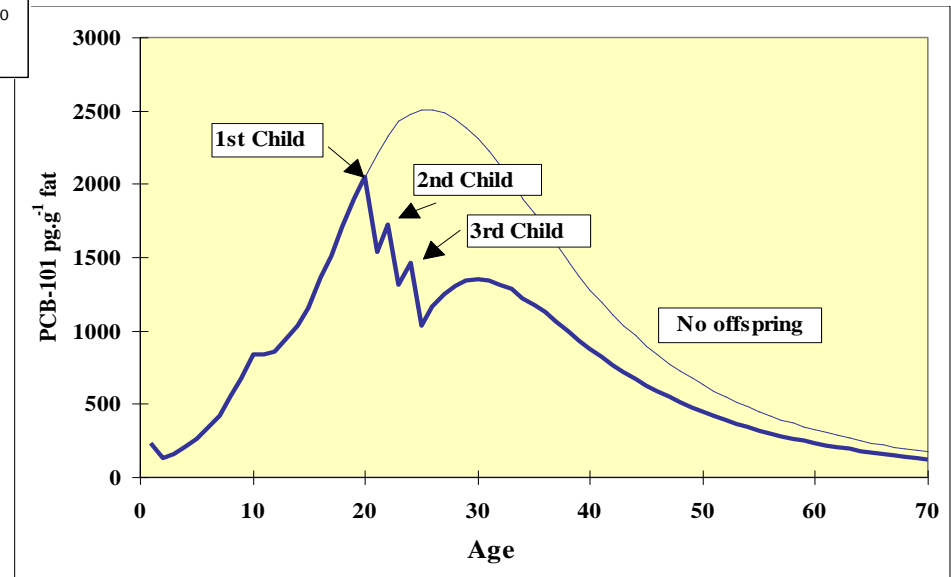


Hladiny v půdách

Predikované koncentrace PCB-101 v tkáních pro různé věkové skupiny v UK narozené mezi 1920 a 1990



Účinek počtu narozených dětí na obsah PCB-101 v těle matky.
Tělesný tuk matky narozené v roce 1950 a nemající dítě a jiné, mající 3 děti ve věku 20, 22 a 24



Rozklad PCBs

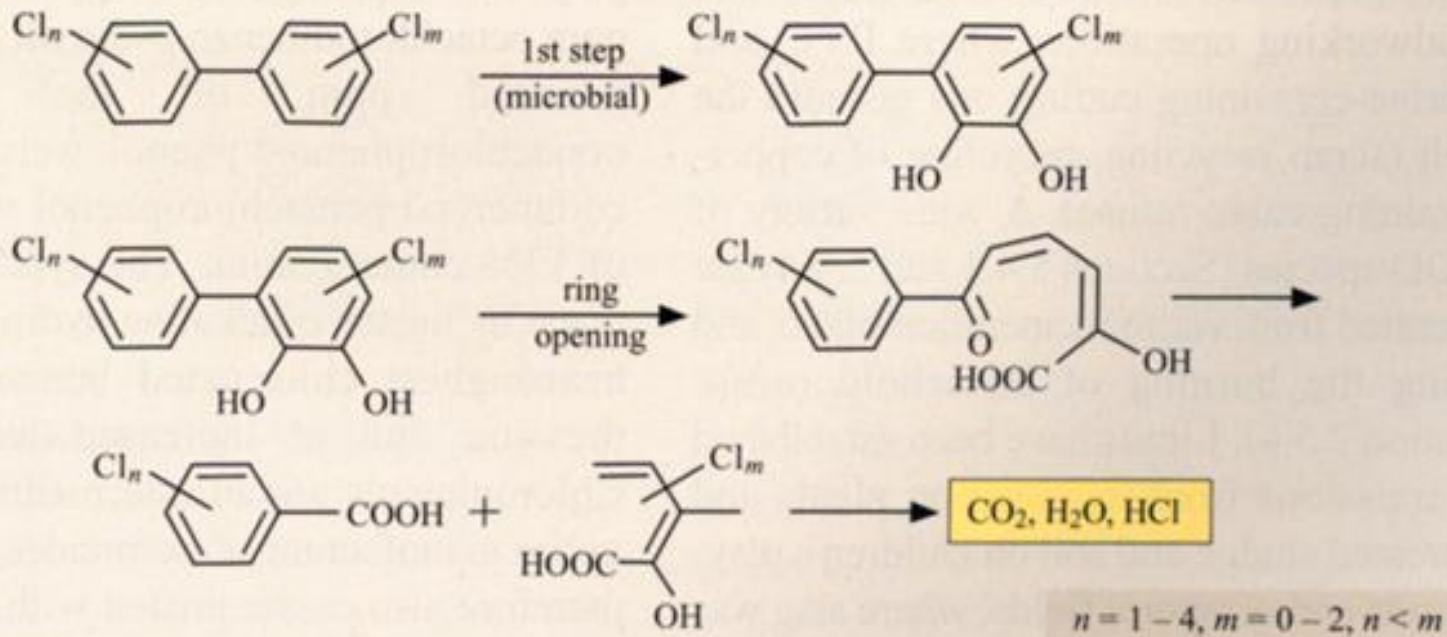


Figure 5.3.7 Decomposition of PCBs

Aerobní rozklad PCBs

Figure 10-9
Example of the aerobic
degradation of PCB
molecules.

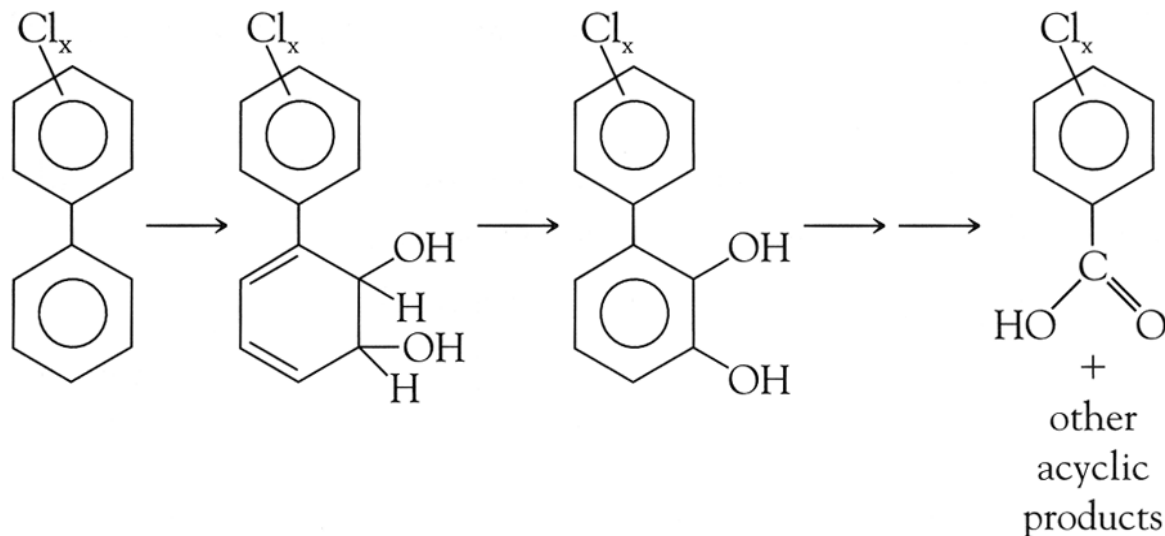
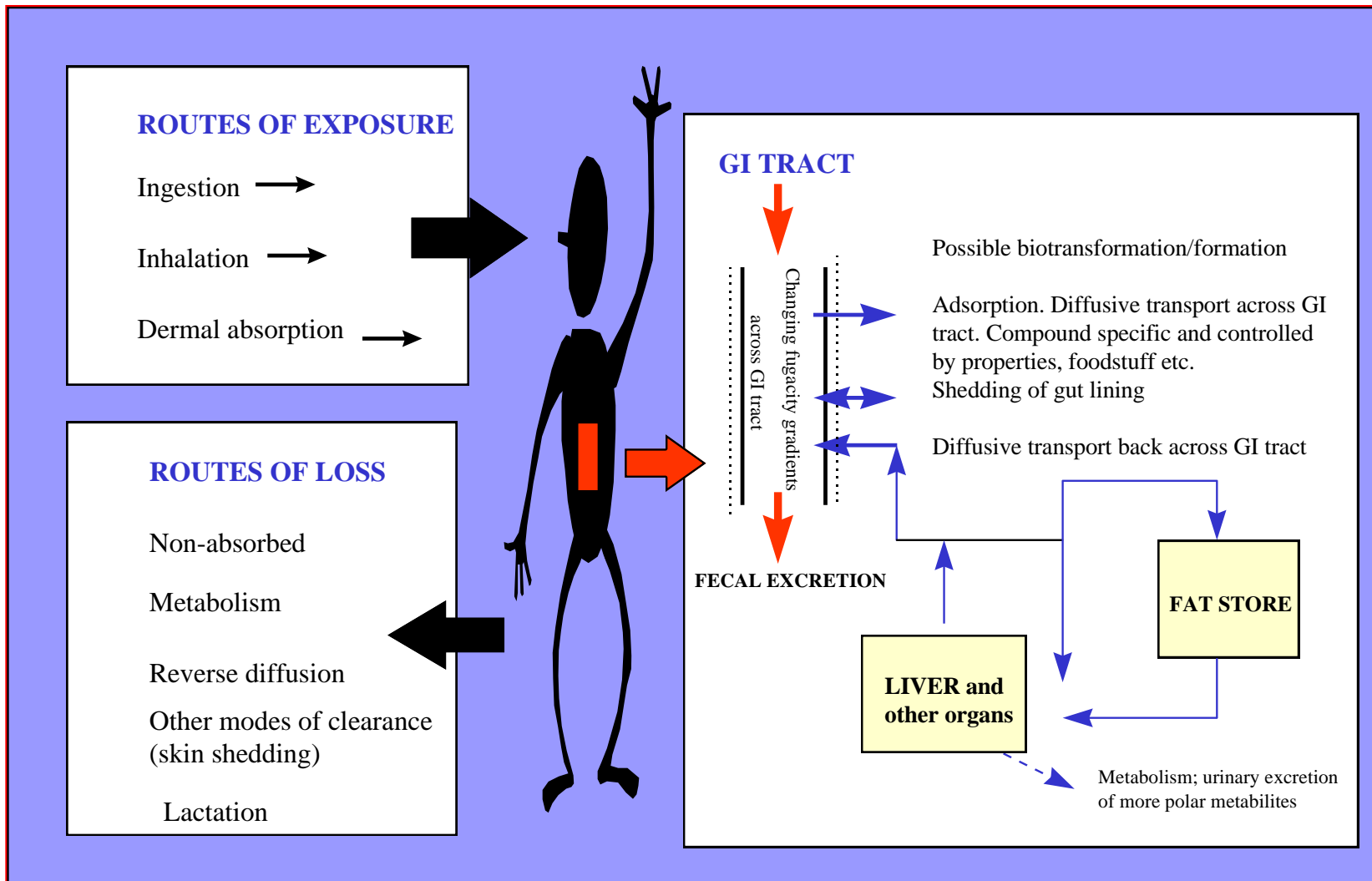


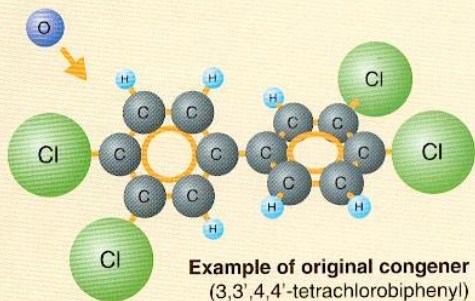
Schéma expozičního metabolismu a transformace POPs v lidském organismu



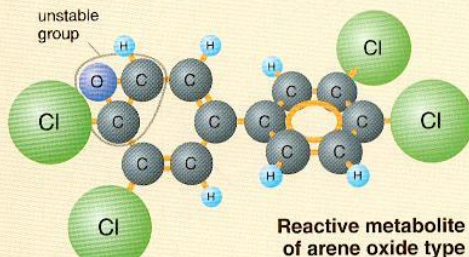
Metabolismus PCBs

Metabolism of PCBs

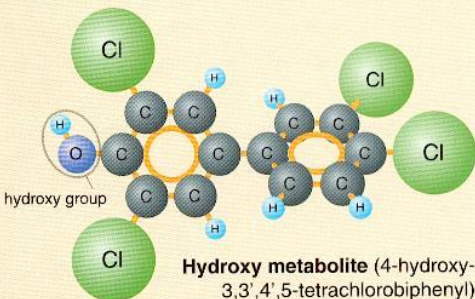
Metabolism of a PCB usually begins with oxidation (the addition of oxygen) under the influence of an enzyme of the cytochrome P450 type. Here we shall look at how this affects one of the dioxin-like PCB congeners.



The immediate result is what is known as an arene oxide, but here the oxygen atom is incorporated in such an unstable group that this first metabolic step is very short-lived.

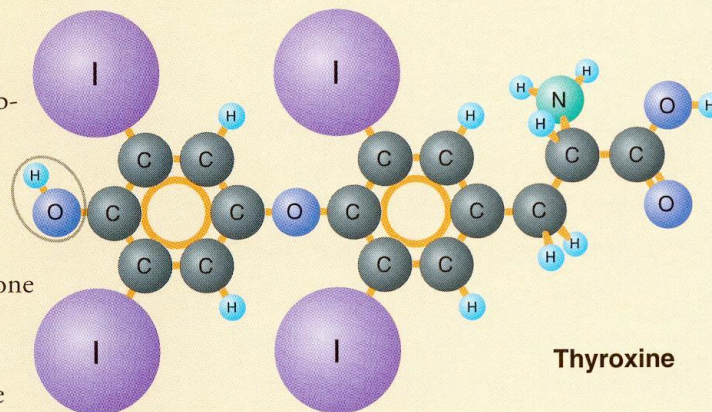


The unstable group is quickly broken up and usually replaced by a hydroxy group, in some cases (as here) after the oxygen atom has changed places with a chlorine atom. The hydroxy group makes the molecule relatively soluble in water, which normally enables it to be rapidly



excreted.

However, the hydroxy metabolite shown above has certain similarities to the thyroid hormone thyroxine. As a result, it is retained in the body after all.



After the arene oxide stage, certain PCB congeners can be converted into methylsulphonyl metabolites. These may also remain in the body, however. The variant depicted here, for example, has been found in a bound form in the livers of rats, otters and mink.

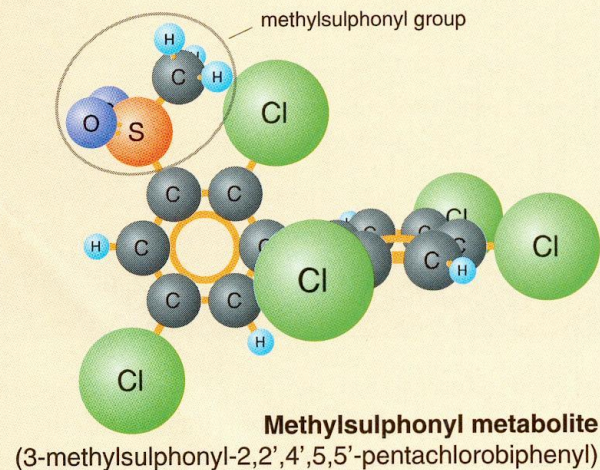
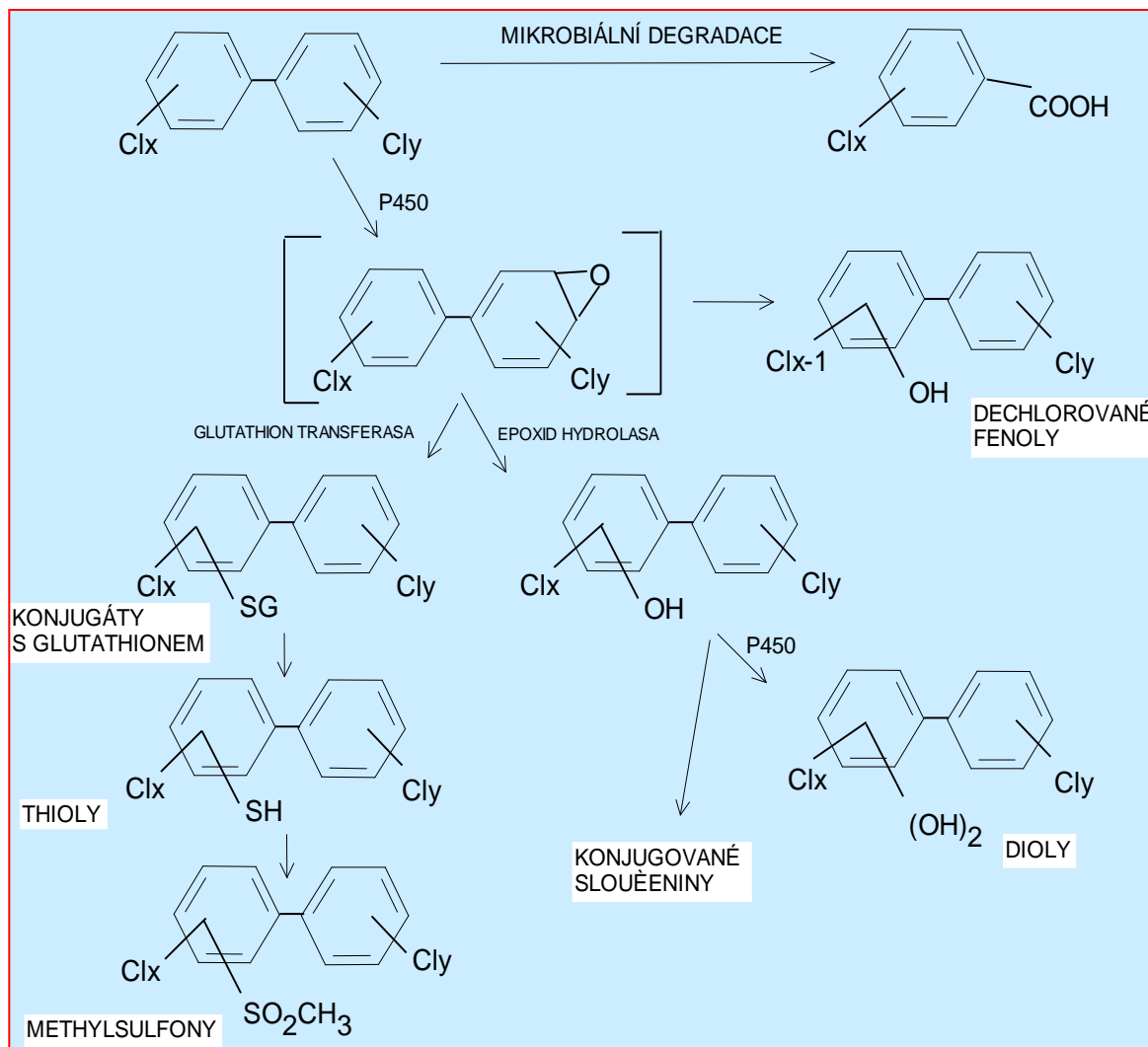


Schéma metabolické transformace PCBs



Antagonismus thyroxinu

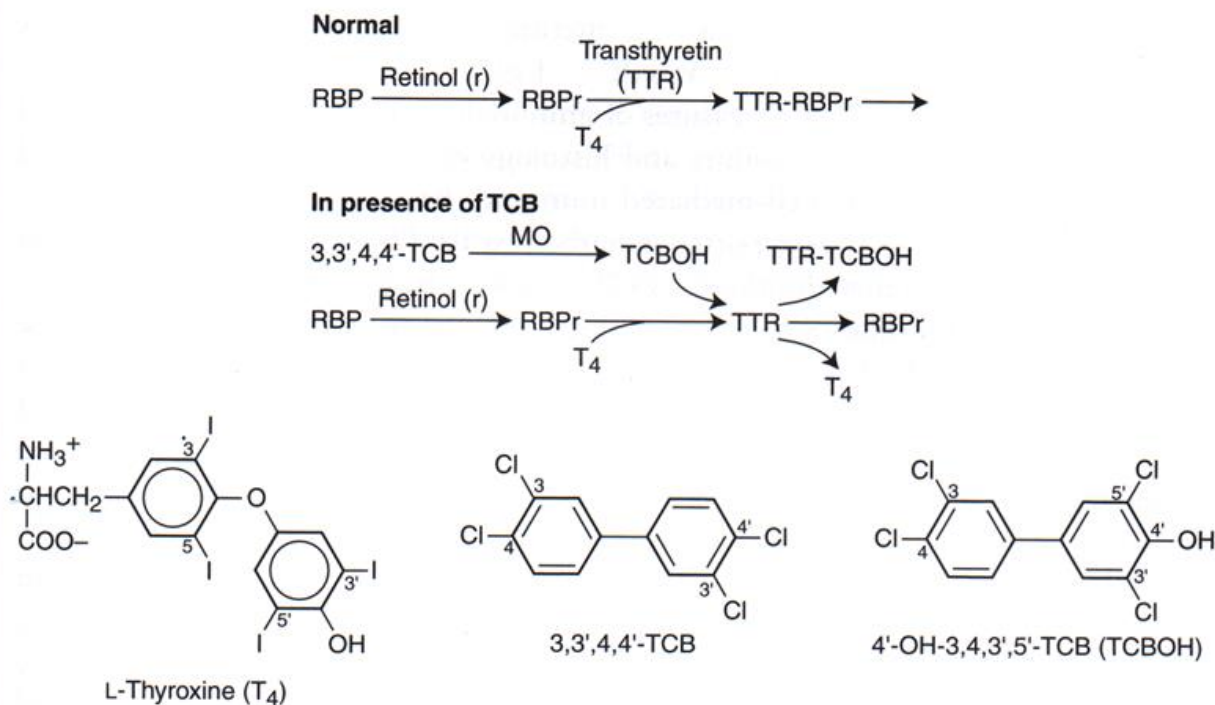
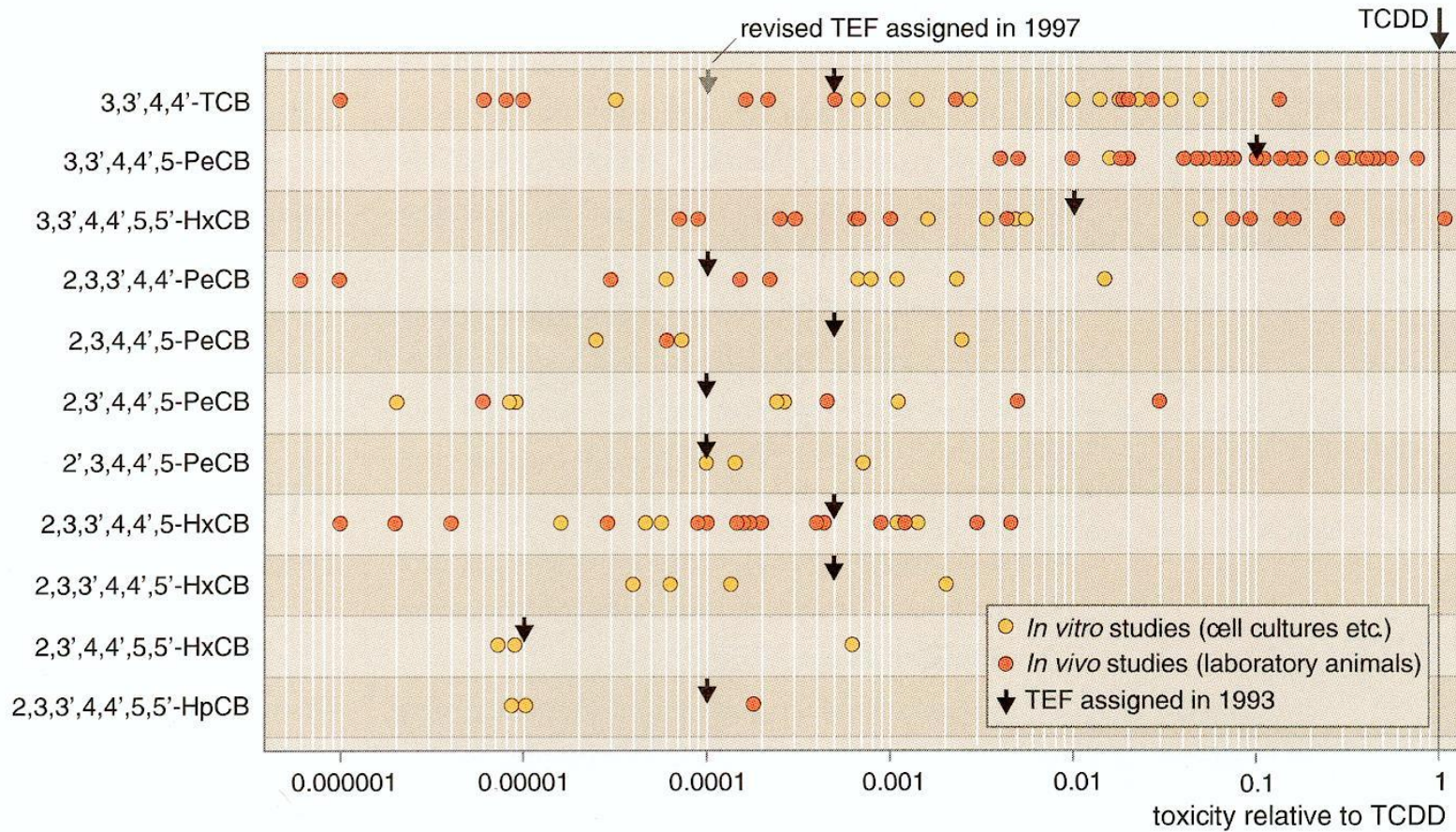


FIGURE 6.5 Thyroxine antagonism. Mechanism of toxicity of a polychlorinated biphenyl. Retinol (r) binds to retinol-binding protein (RBP), which is then attached to transthyretin (TTR). Thyroxine (T₄) binds to TTR and is transported via the blood in this form. The coplanar PCB, 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (3,3',4,4'-PCB) is converted into hydroxymetabolites by the inducible cytochrome P450 called P4501A1. The metabolite 4'-OH-3,3',4,5'-tetrachlorobiphenyl (TCBOH) is structurally similar to thyroxine and strongly competes for thyroxine binding sites. The consequences are loss of thyroxine from TTR, the fragmentation of the TTR-RBP complex, and loss of both thyroxine and retinol from blood. After Brouwer (1991).

Toxicita vybraných PCB kongenerů

Toxicity of certain PCB congeners



Klinické příznaky otravy YUSHO

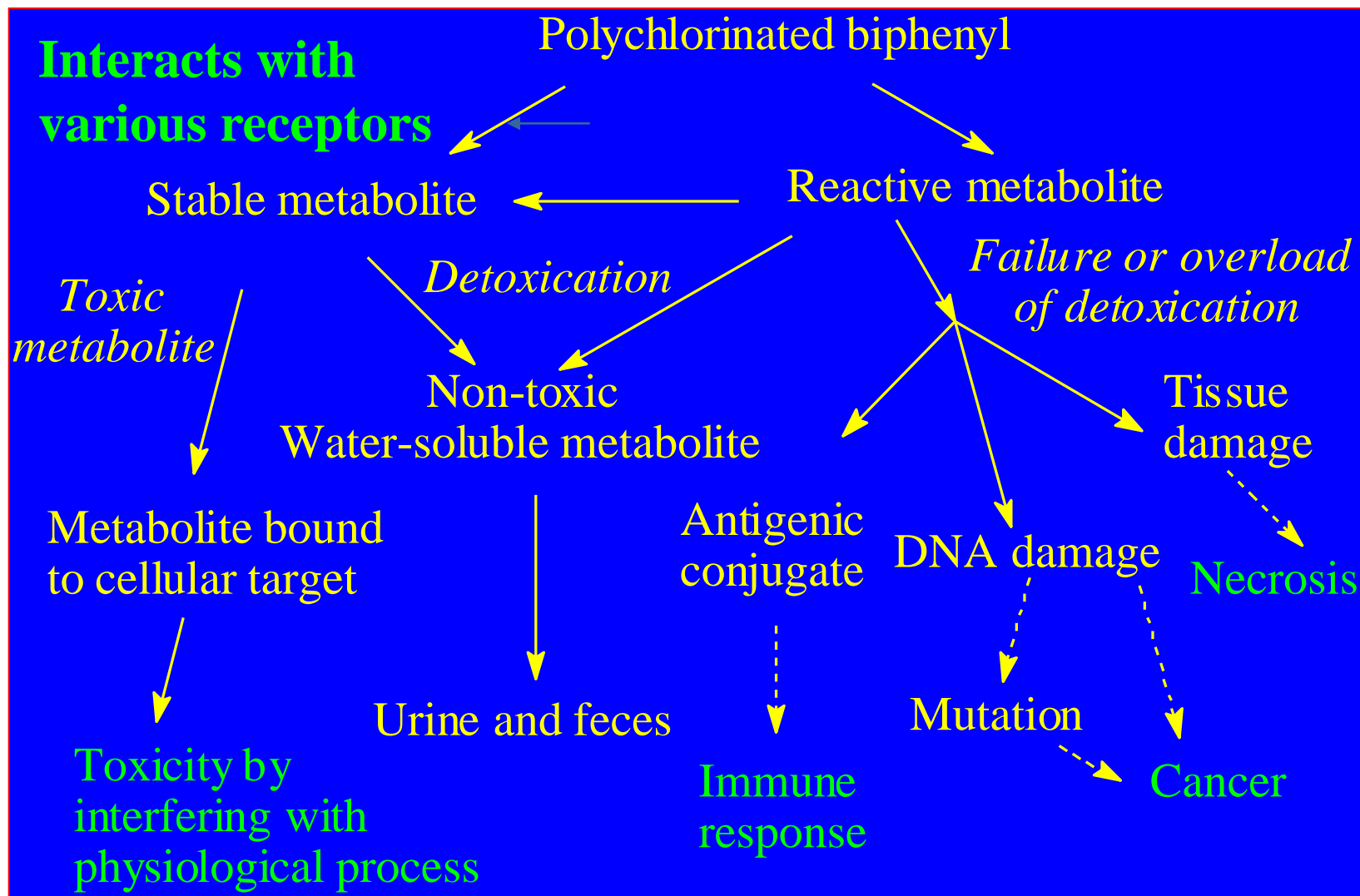
Efekt na:

kůži
žlázách
nehtech, mukózních
membránách
játrech
plíce
sérové lipidy
imunitní systém
ženském reprodukčním
systému
nervovém systému
placentě
novorozencích

Anamnéza:

hyperkeratogeneze, hyperpigmentace, akné
otoky, hypersekrece
pigmentace
zvýšení sérové transaminázy, alkalické fosfatázy, pokles
sérového bilirubinu
chronická bronchitida (způsobená sulfonovými metabolity)
zvýšení sérových triglyceridů
zvýšená náchylnost k infekcím, snížení hladin
imunoglobulinů (IGA, IGM),
pokles buněčné imunity
ovlivnění menstruačního cyklu
snížená rychlost vedení nervových impulsů
v periferních nervech, senzorická neuropatie
indukce enzymů
snížení porodní váhy, hyperpigmentace kůže a mukózních
membrán, obličejové otoky, abnormální kalciferace lebky

Metabolismus PCBs



Persistence PCBs a PCB metabolitů

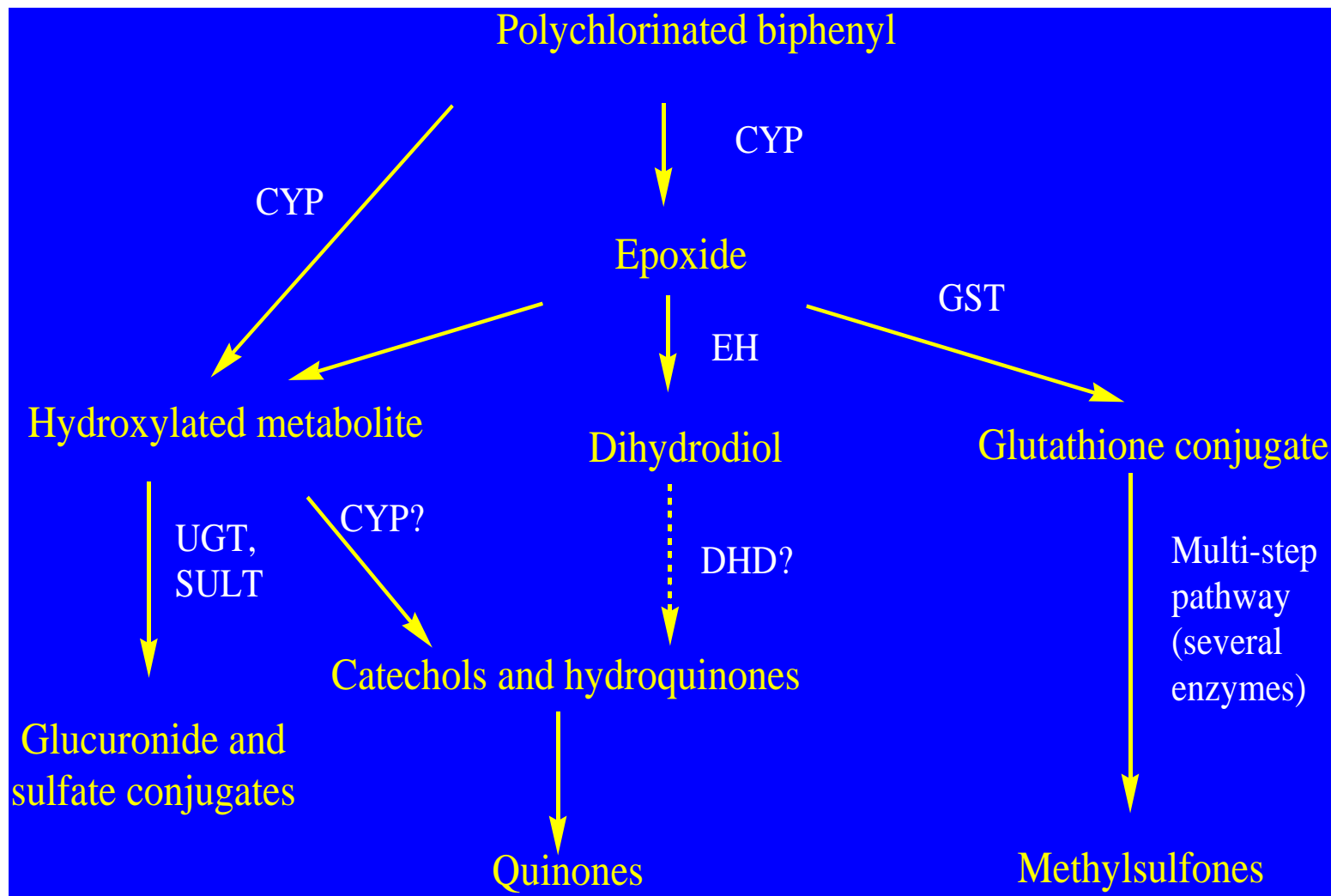
Obecně, PCB s jedním nebo více Cl v ortho polohách jsou **persistentnější než kongenery nesubstituované v ortho polohách.**

Nejenže jsou ortho-PCB metabolizovány pomaleji, ale některé metabolity jsou také méně vylučovány.

Persistence většinou limituje proveditelnost prvního kroku metabolismu (CYP-katalýza).

Některé metabolity s ortho chlory jsou přednostně vázány v krvi a tkáních.

Metabolismus PCBs



Biotransformace

Intenzivně studován 3,3',4,4'-tetra-chlorbifenyl.

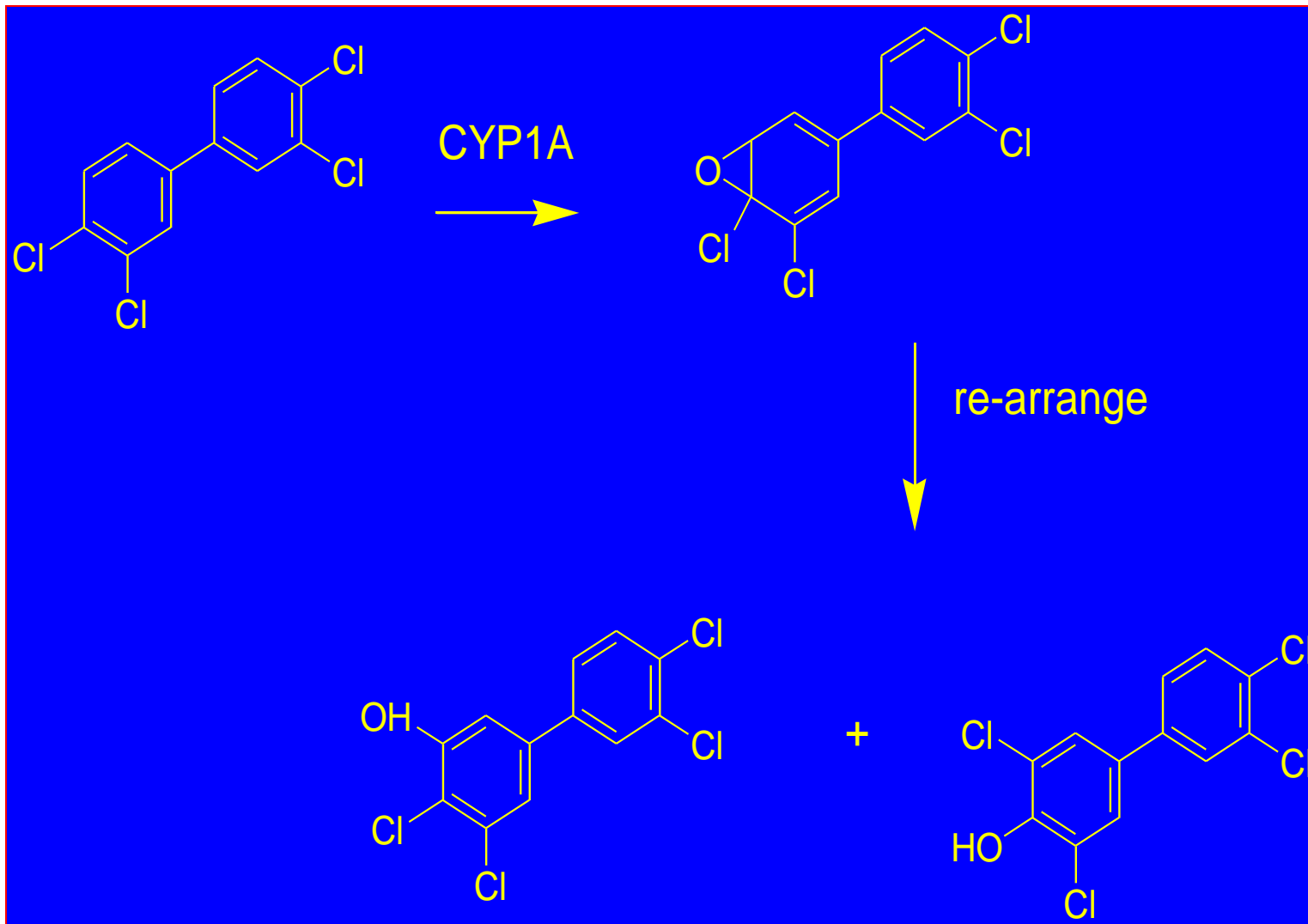
TCB je nejprve metabolizován cytochromem P450 (CYP1A) na epoxidy.

Epoxidy vznikající působením CYP mohou být přeměněny na hydroxylované metabolity, hydrolyzovány na dihydrodioly nebo reagovat s GSH.

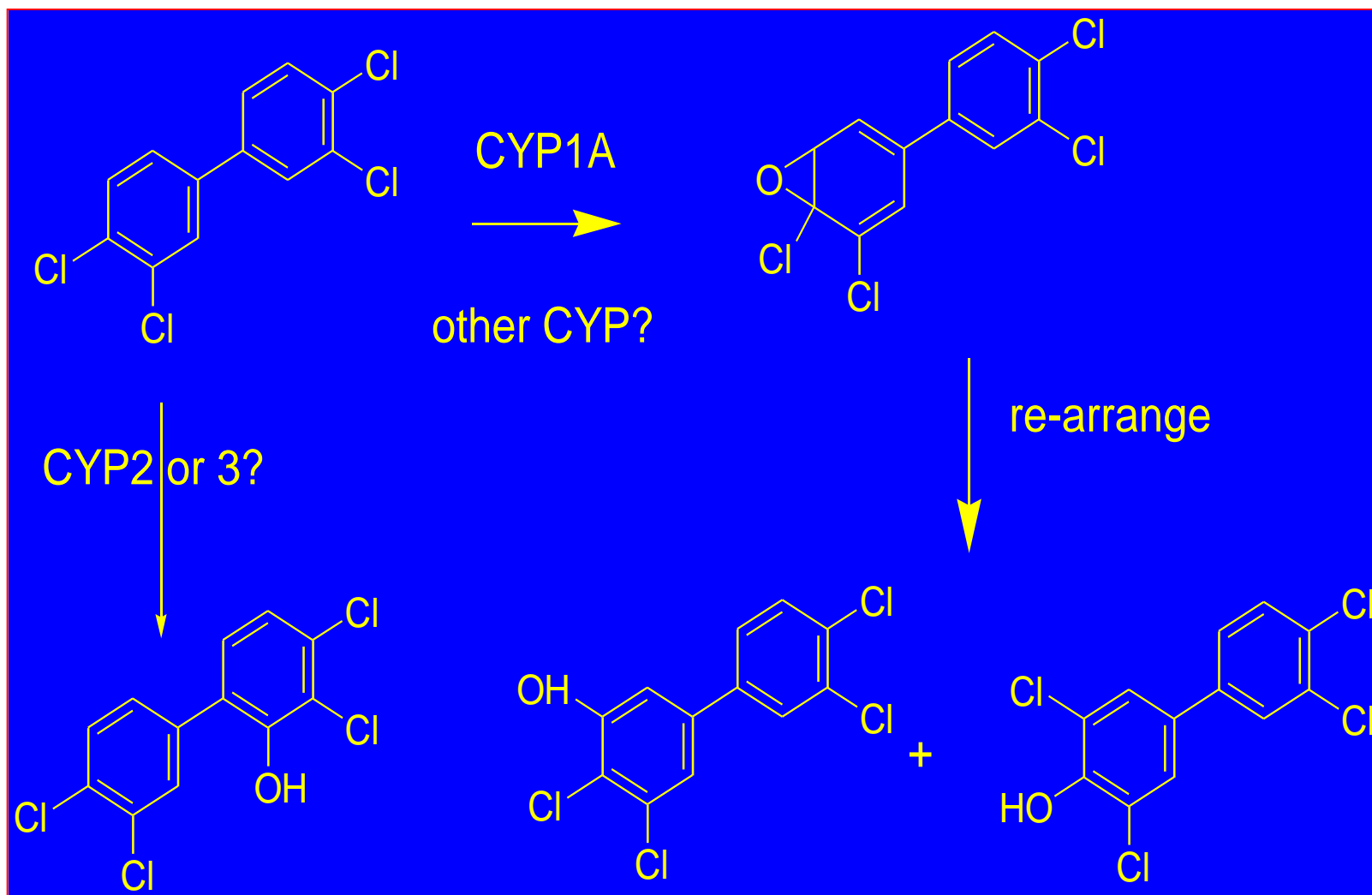
Hydroxylované metabolity mohou být oxydovány na katechol a hydrochinon metabolity nebo konjugovány na sulfáty nebo glukuronidy.

GSH konjugáty jsou přeměňovány na kyselinu merkapturovou nebo methylsulfonové metabolity.

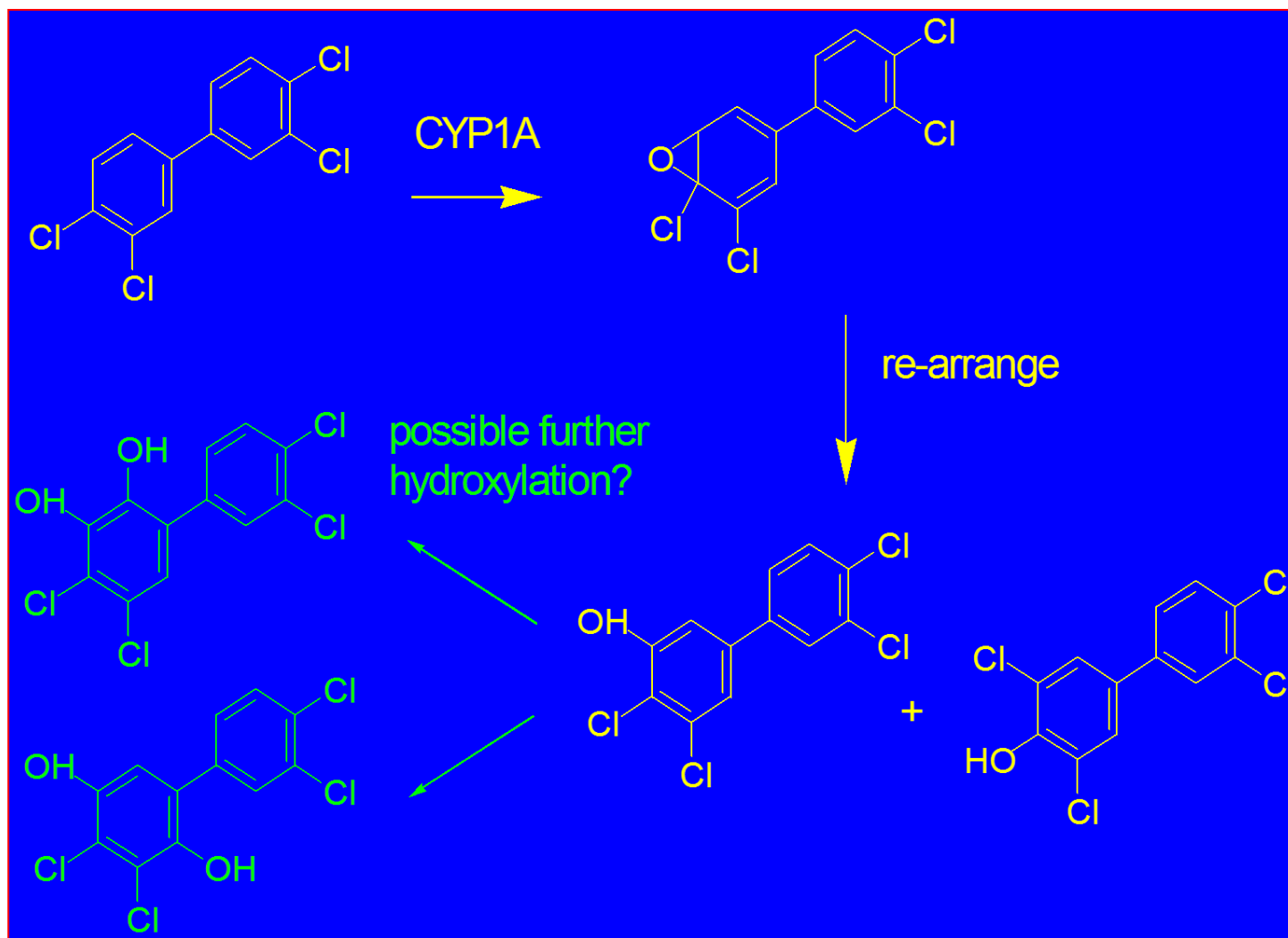
PCB-77



PCB-77



PCB-77

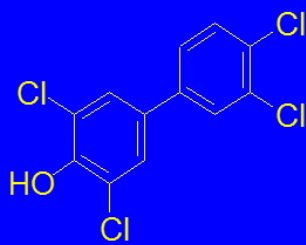


Lipofilita PCB metabolitů

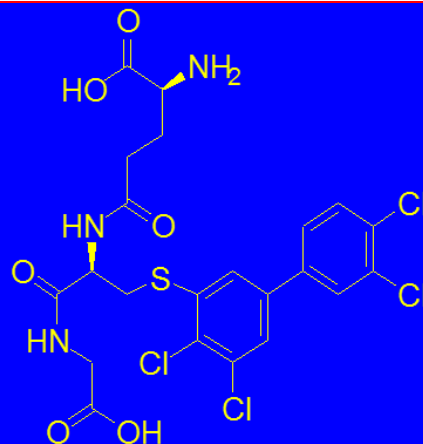
| Compound | Estimated lipophilicity |
|---|-------------------------|
| CB-77 | 5.8 |
| 4-hydroxy-CB77 | 5.4 |
| Glucuronide of hydroxy-CB77 | 3.7 |
| Sulfate of hydroxy-CB77 | 3.9 |
| Glutathione conjugate of CB77 | 2.6 |
| N-acetylcysteine conjugate of CB77 | 4.8 |
| Methylsulfone of CB77 | 4.7 |

CB-77 is 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl

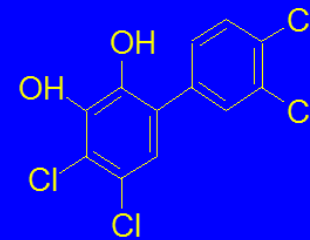
Lipofilita PCB metabolitů



log P 5.4



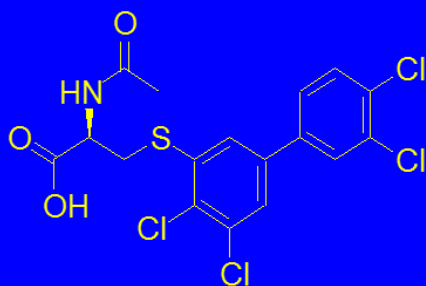
log P 2.6



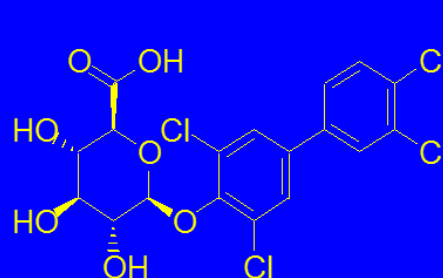
log P 5.0



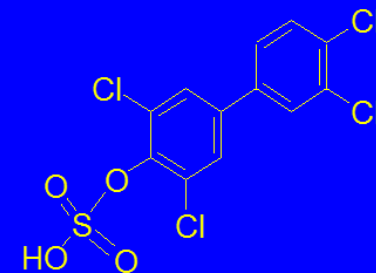
log P 4.7



log P 4.8

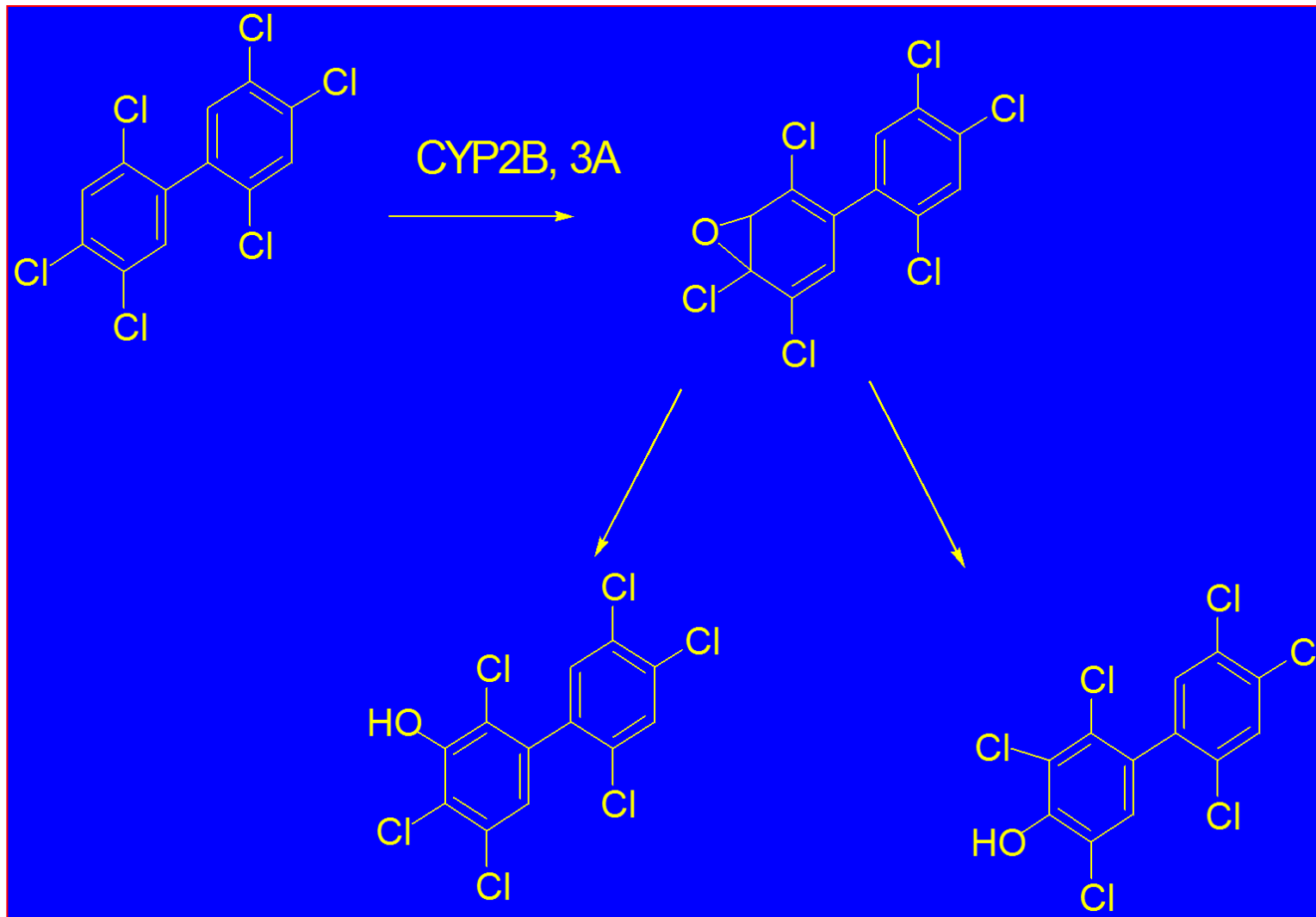


Log P 3.7



log P 3.9

CB-153



Lipofilita PCB metabolitů

| Compound | Estimated log P |
|--------------------------------|-----------------|
| CB-153* | 7.1 |
| mono-hydroxy-CB153 | 6.7 |
| methylsulfone of CB153 | 5.8 |
| glucuronide of hydroxy-CB153 | 5.2 |
| sulfate of hydroxy-CB153 | 4.8 |
| glutathione conjugate of CB153 | 3.7 |

* CB-153 is 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl

Druhové rozdíly

Vodní bezobratlí metabolizují všechny PCBs extrémně pomalu ve srovnání s vyššími organismy.

Ryby vykazují rozdíly mezi druhy a organismy pokud jde o schopnost metabolizovat PCBs se stejnými trendy jako v případě vyšších obratlovců.

Hmyz může metabolizovat některé PCBs velmi účinně.

Savci metabolizují non-ortho PCBs rychleji než ortho-substituované PCBs.

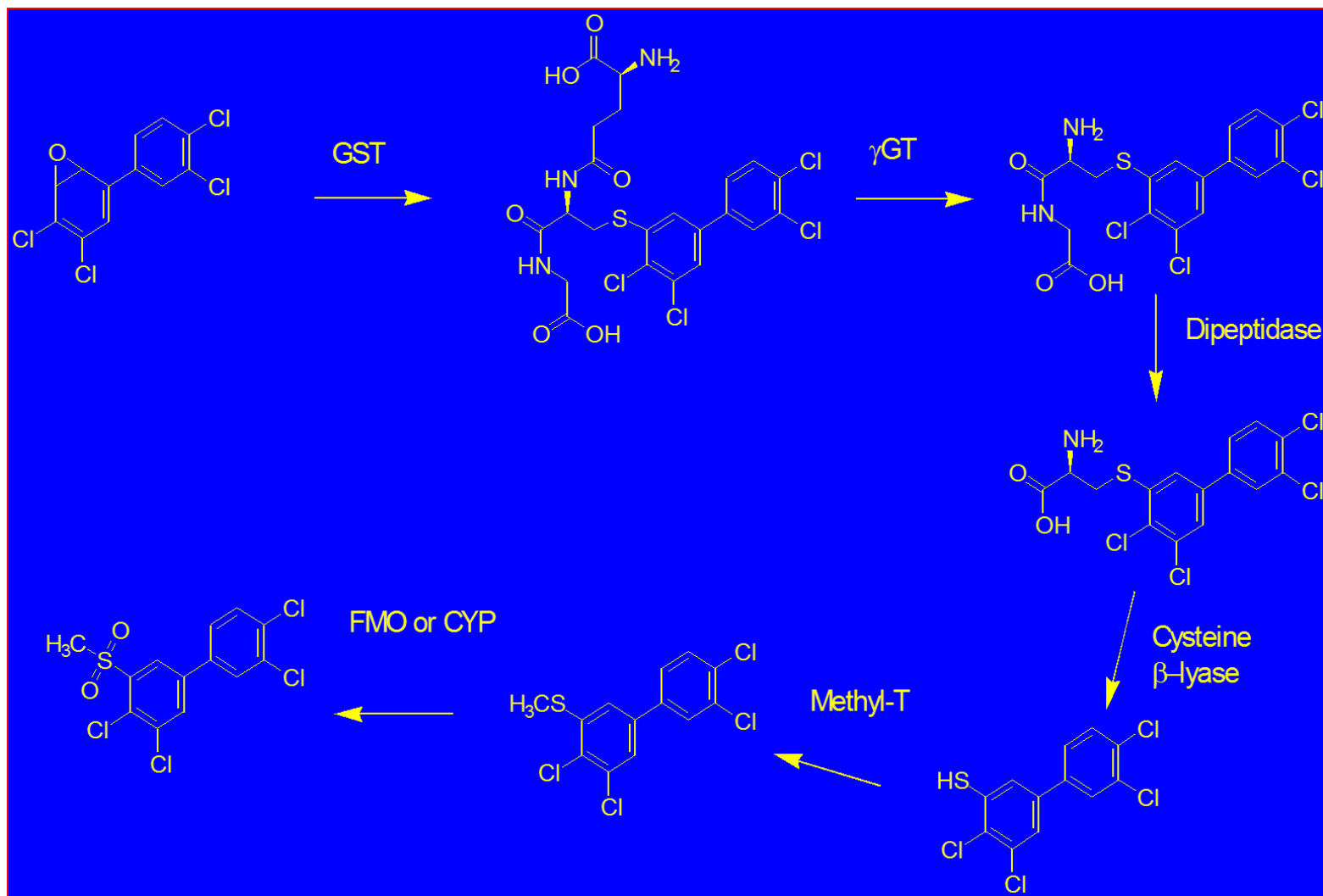
Vlastnosti hydroxylovaných PCBs

Hydroxylované PCB mohou tvořit glukuronidové a sulfátové konjugáty a mohou být snadněji vylučovány močí a žlučí.

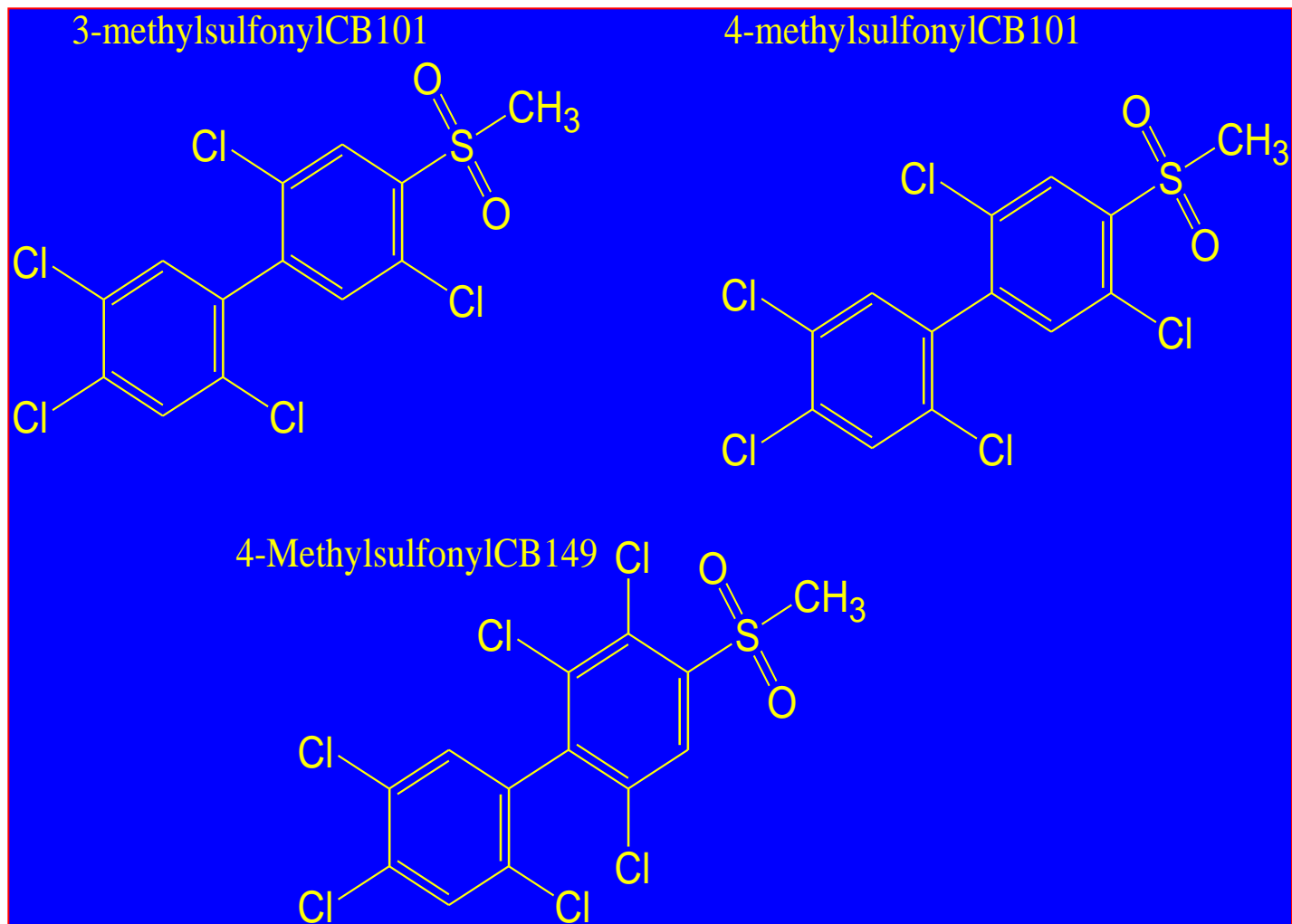
m- a *p*- hydroxylované PCB vázané na proteiny plasmy, nejsou přijímány játry či jinými orgány a nedochází tak k jejich konjugaci.

Hydroxylované PCBs nejsou vhodnými substráty pro glukuronidizaci a sulfonaci.

Methylsulfonové metabolity



Některé persistentní MeSO₂ metabolity



Vlastnosti methylsulfonů PCBs

Některé 3-methylsulfon metabolity jsou přednostně zadržovány v játrech.

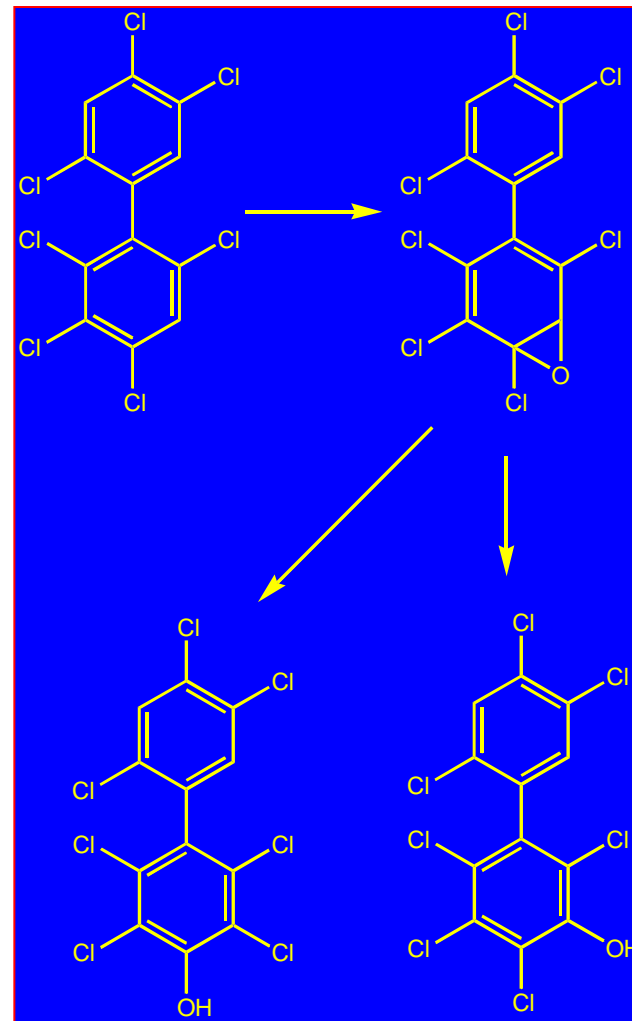
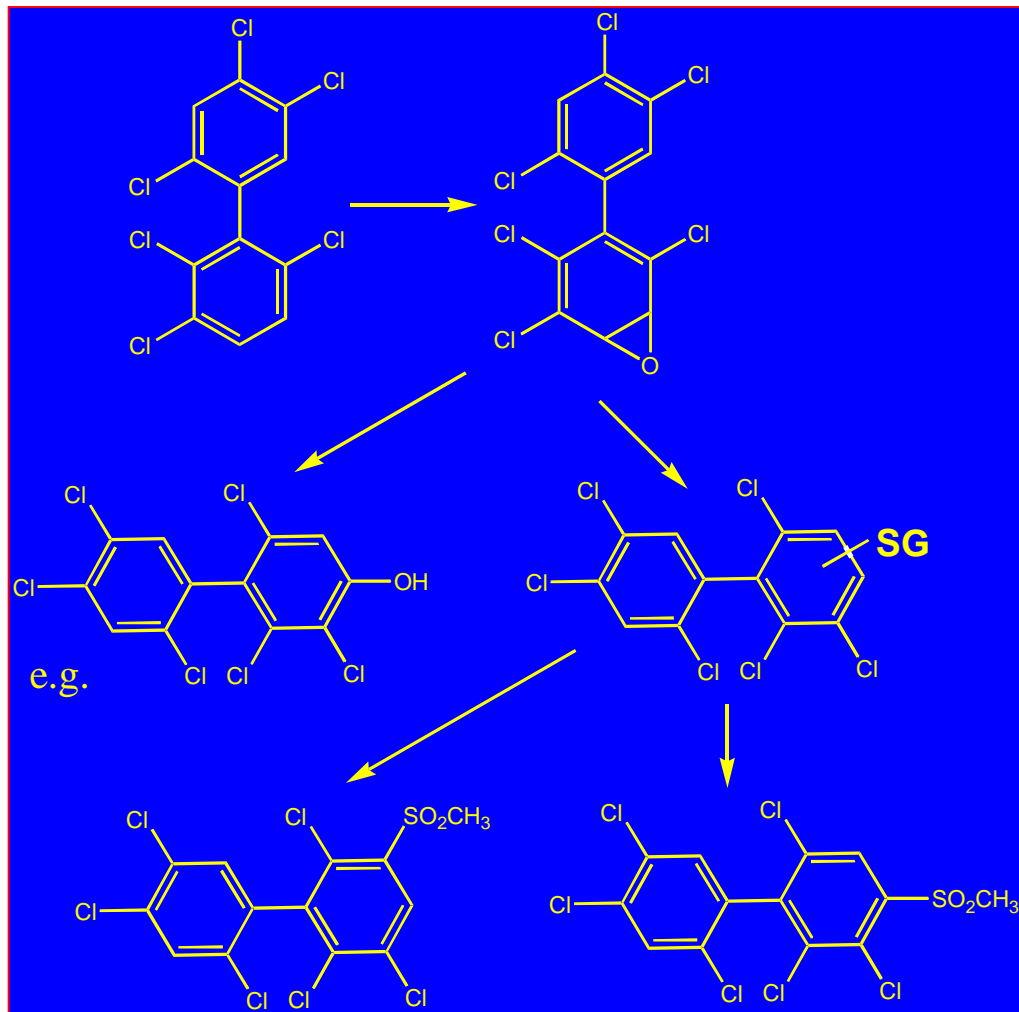
Některé 4-methylsulfony se kumulují v tucích a byly nalezeny v mléce.

Persistentní 3- a 4-methylsulfony jsou obtížně vylučovány močí a výkaly.

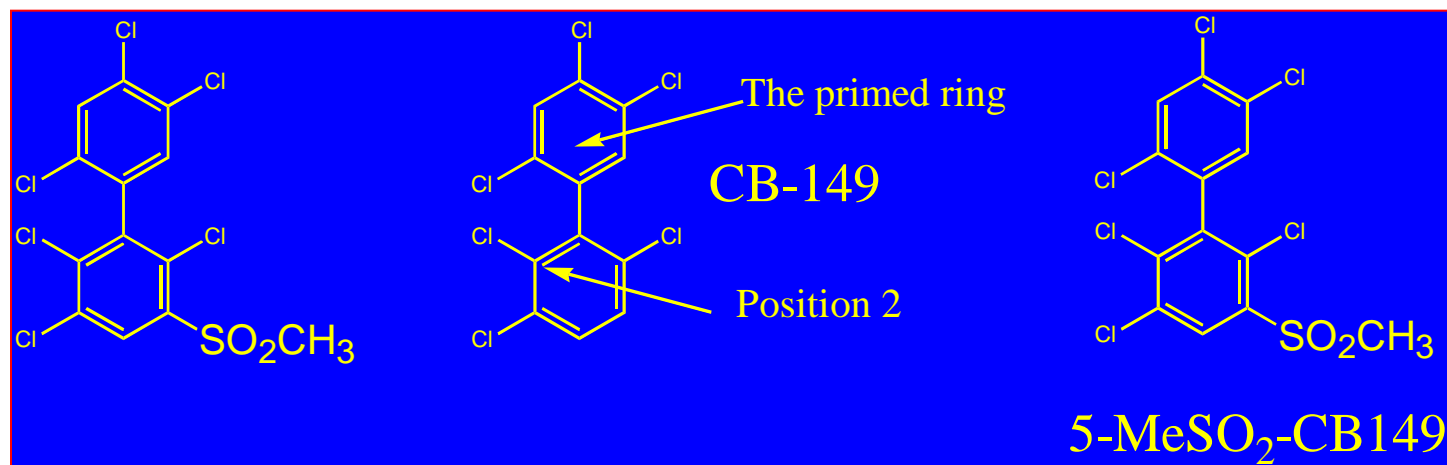
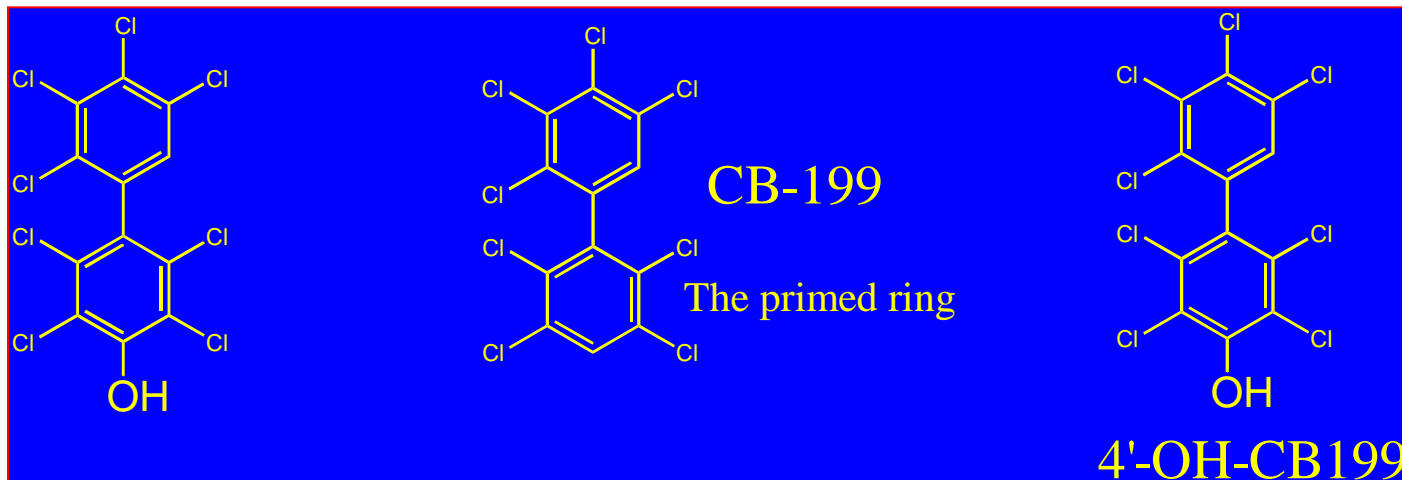
PCB s 2,5-dichlor- nebo 2,3,6-trichlor-fenylovým kruhem tvoří methylsulfonové metabolity persistentní v tkáních.

Některé methylsulfonové metabolity se bioakumulují v potravních řetězcích.

Metabolismus PCBs



Názvosloví PCB metabolitů



Polychlorované bifenyly - výskyt v prostředí

OH-PCBs ve volně žijících organismech



6 - 30 ng.g⁻¹ ww[#]



26 - 440 ng.g⁻¹ w w^{*}



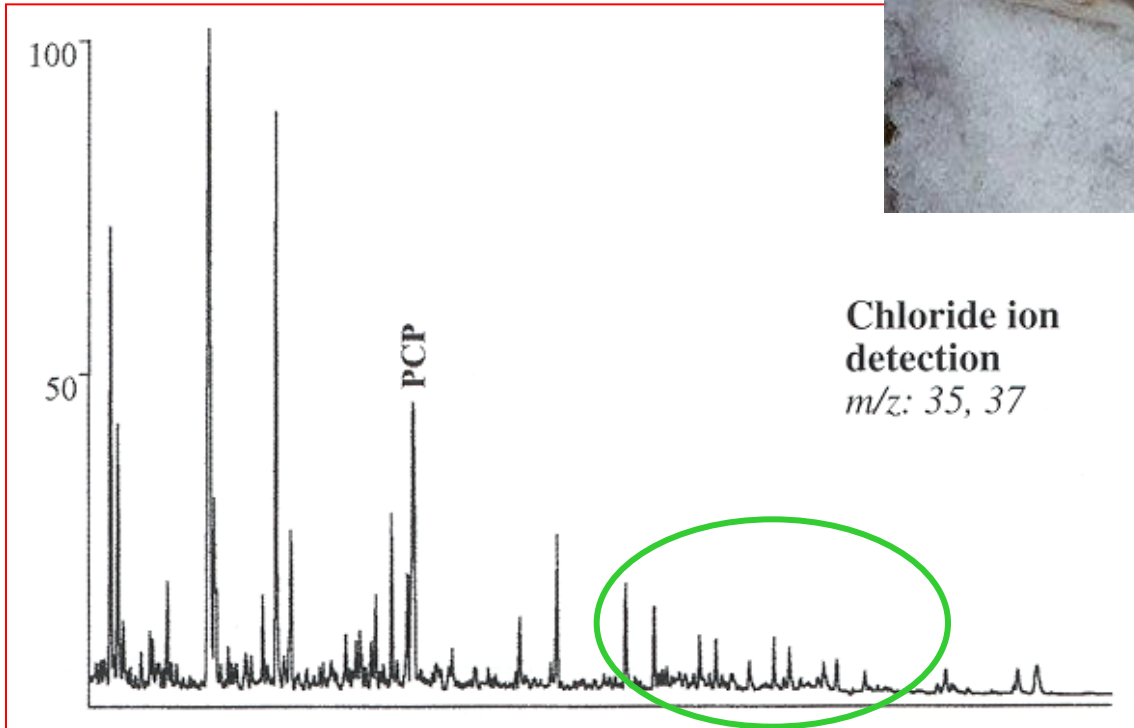
2 - 20 ng.g⁻¹ ww[□]

Klasson-Wehler *et al.*, *ET&C*, 17 (1998) 1620

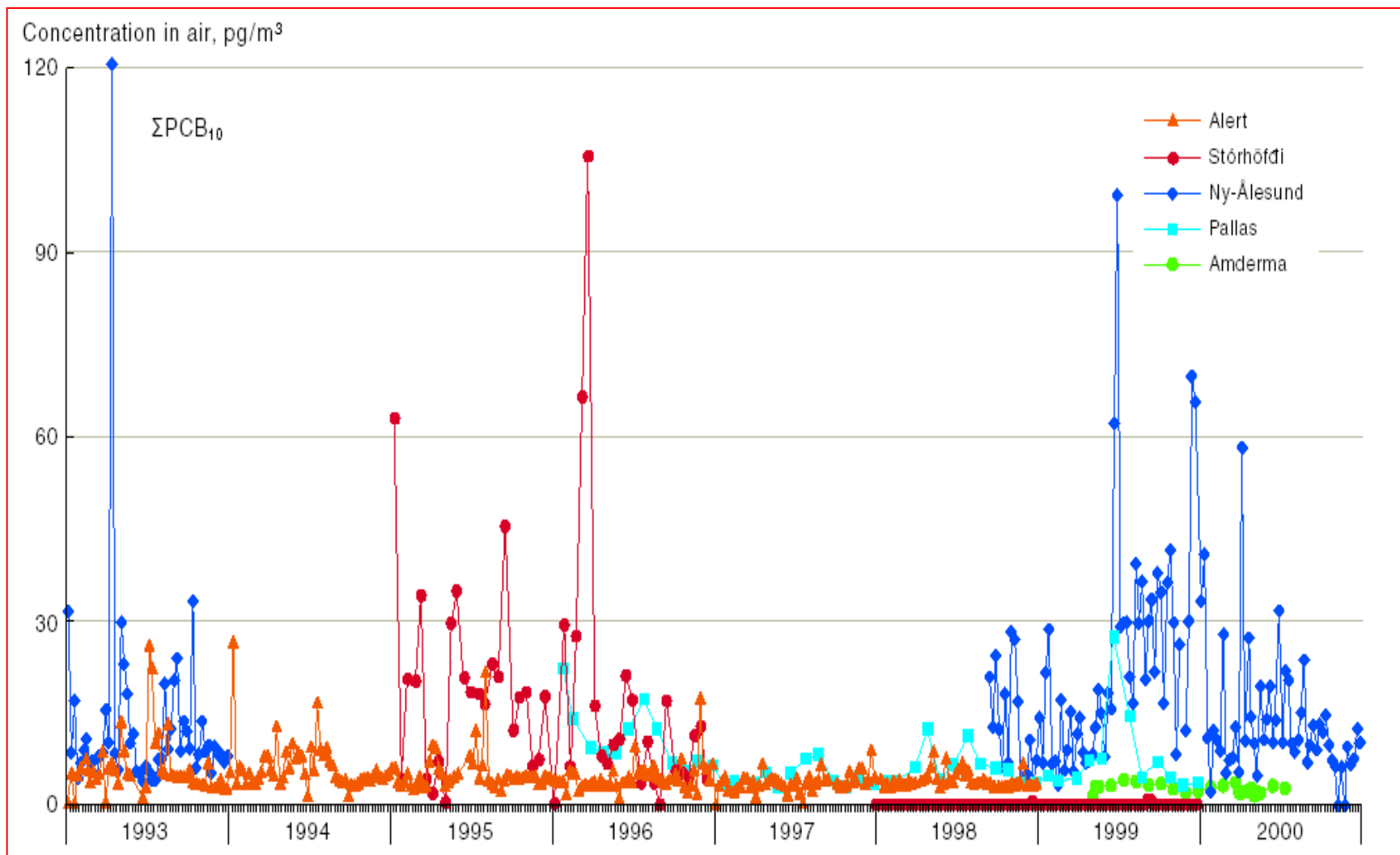
* Sandau *et al.*, Proc. Third Biennial Int. Conf. on Chem. Measur. and Monit. of the Envir., 247-252. 2000.

□ Olsson *et al.*, *ES&T*, 34 (2000) 2733

OH-PCBs v lososech



Časové trendy PCBs ve volném ovzduší



PCBs ve volném ovzduší

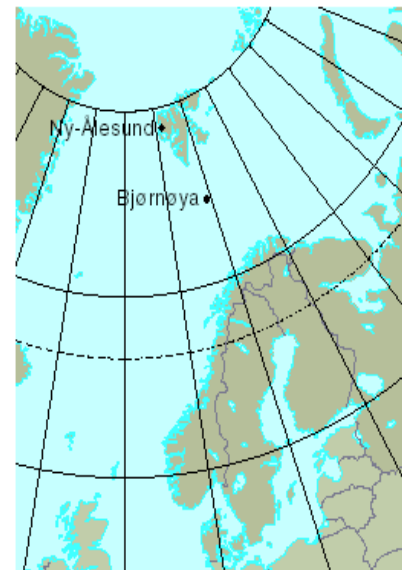
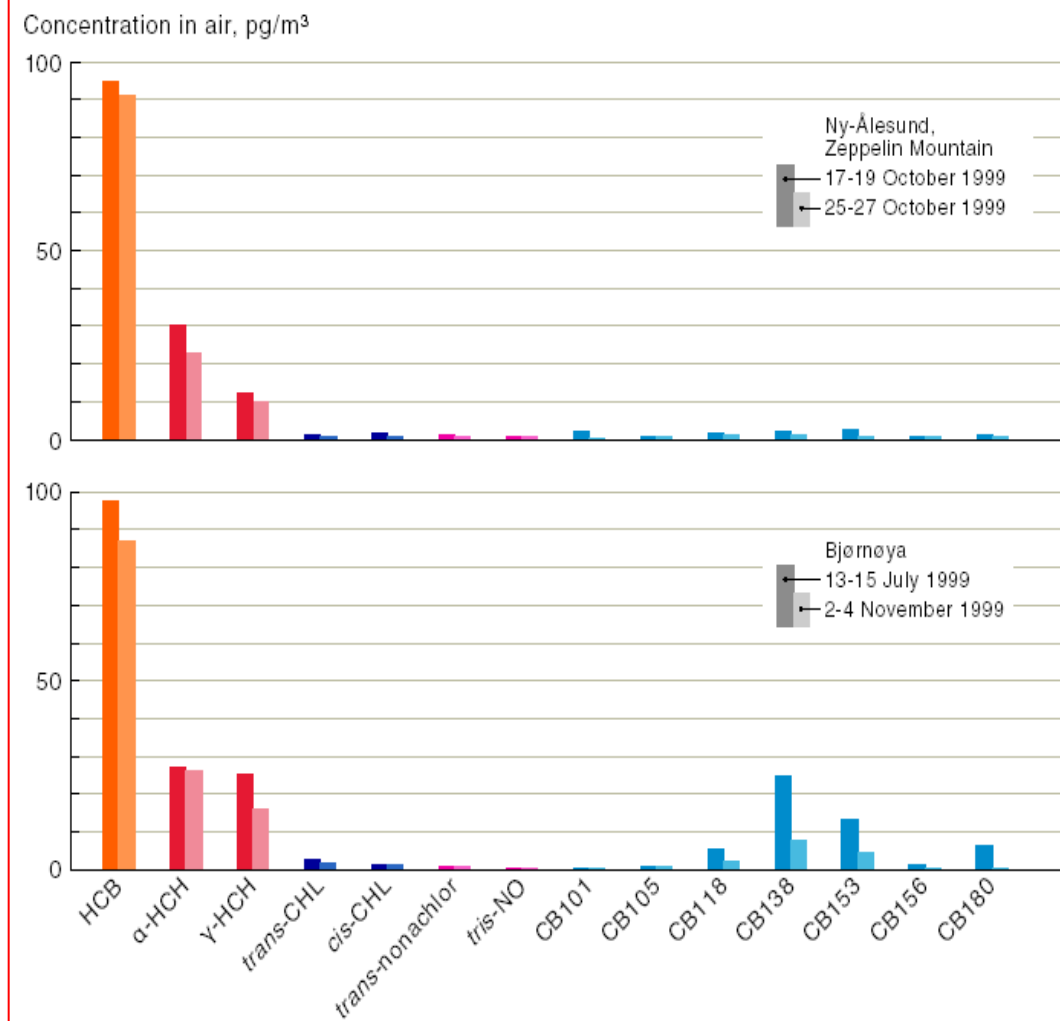
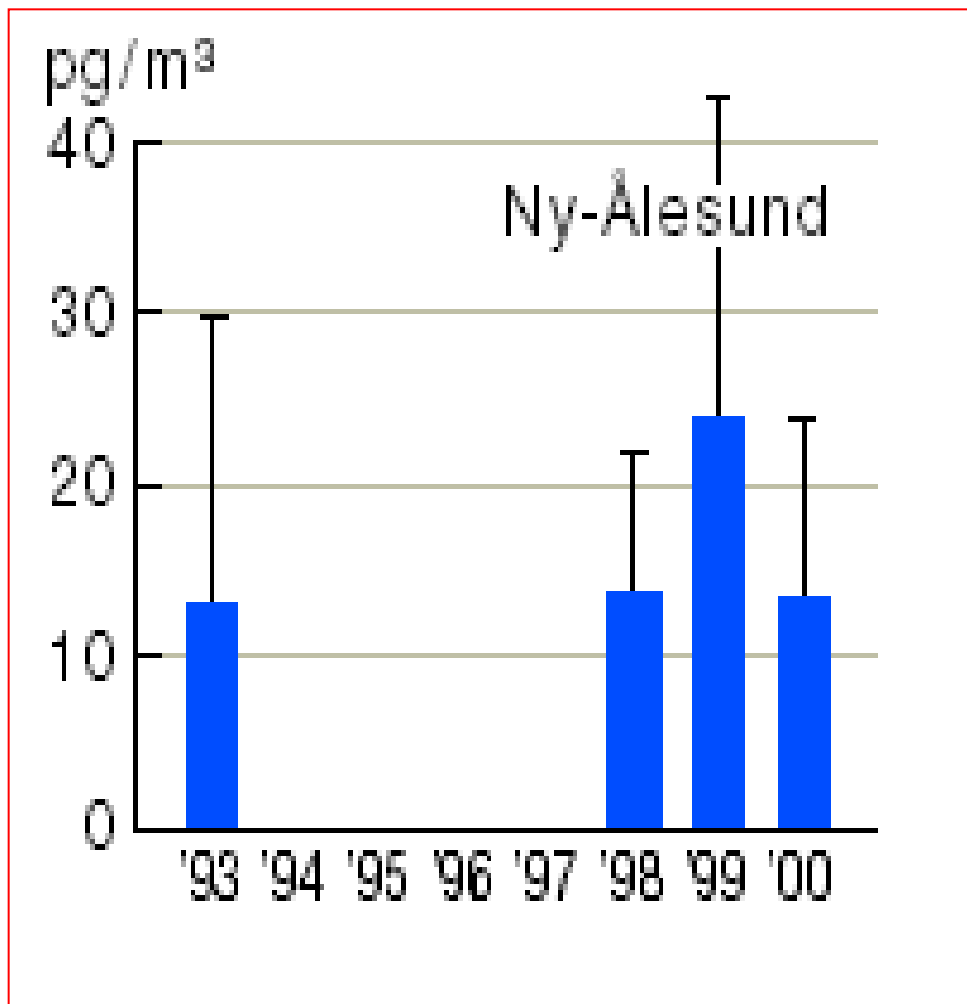
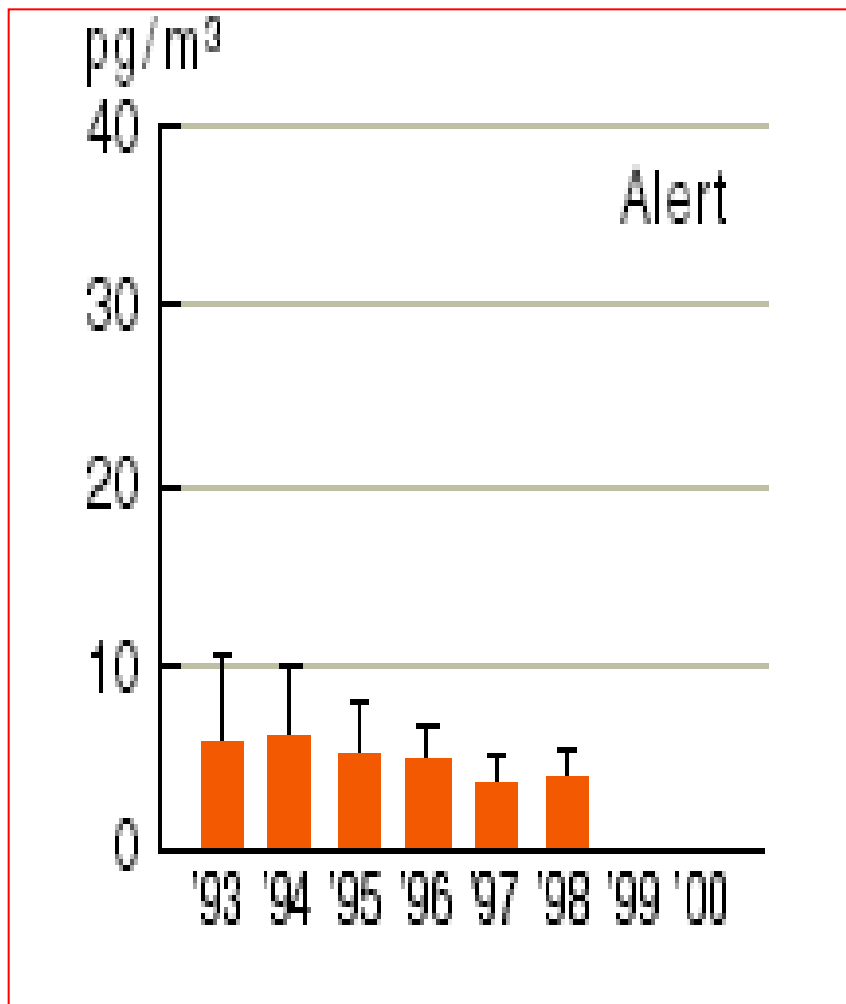
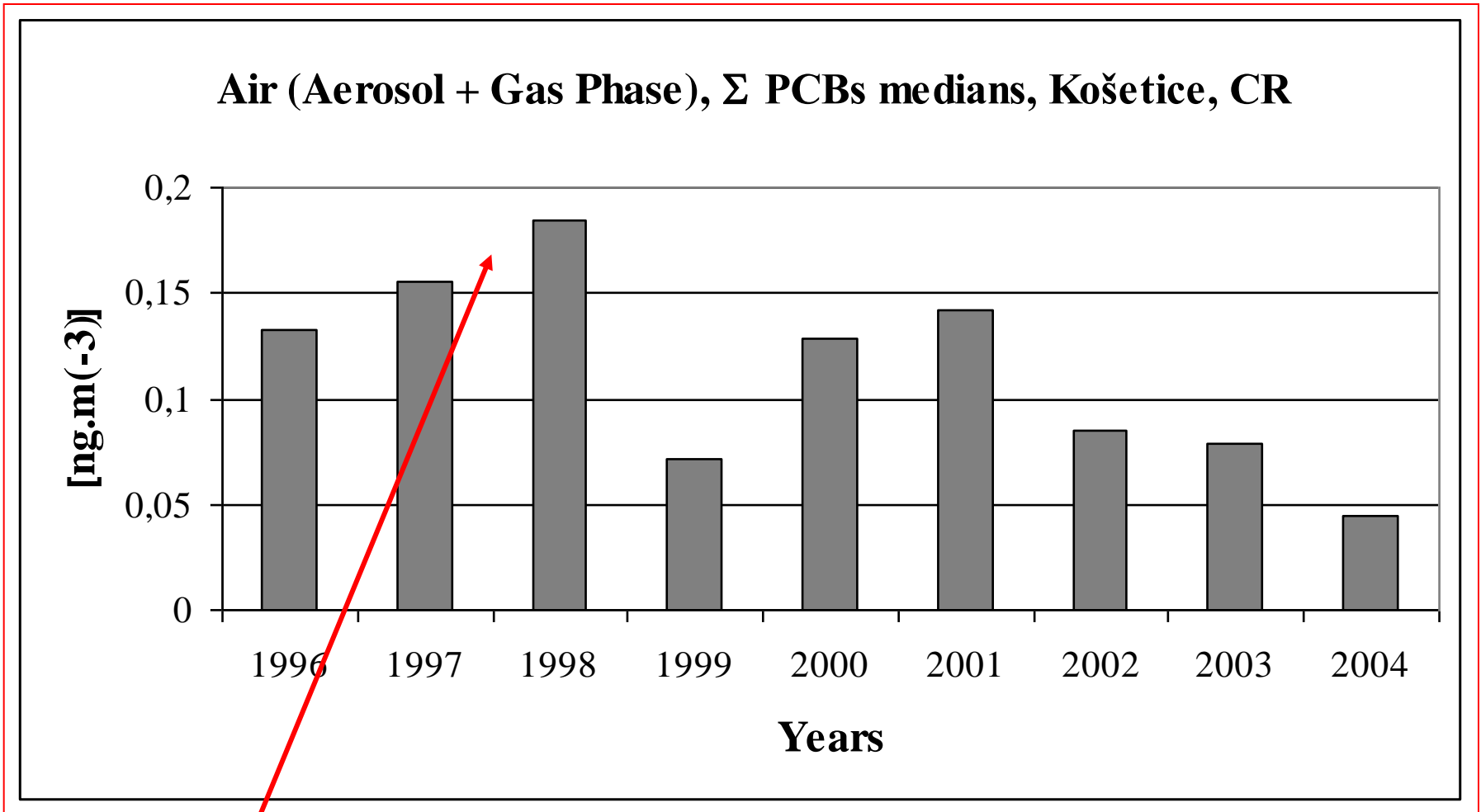


Figure 4-6. POP concentrations in ambient air from the Bjørnøya (Bear Island) meteorological station and the 'Zeppelin Mountain' atmospheric research station at Ny-Ålesund (Svalbard) in 1999.

Časové trendy koncentrací PCBs ve volném ovzduší

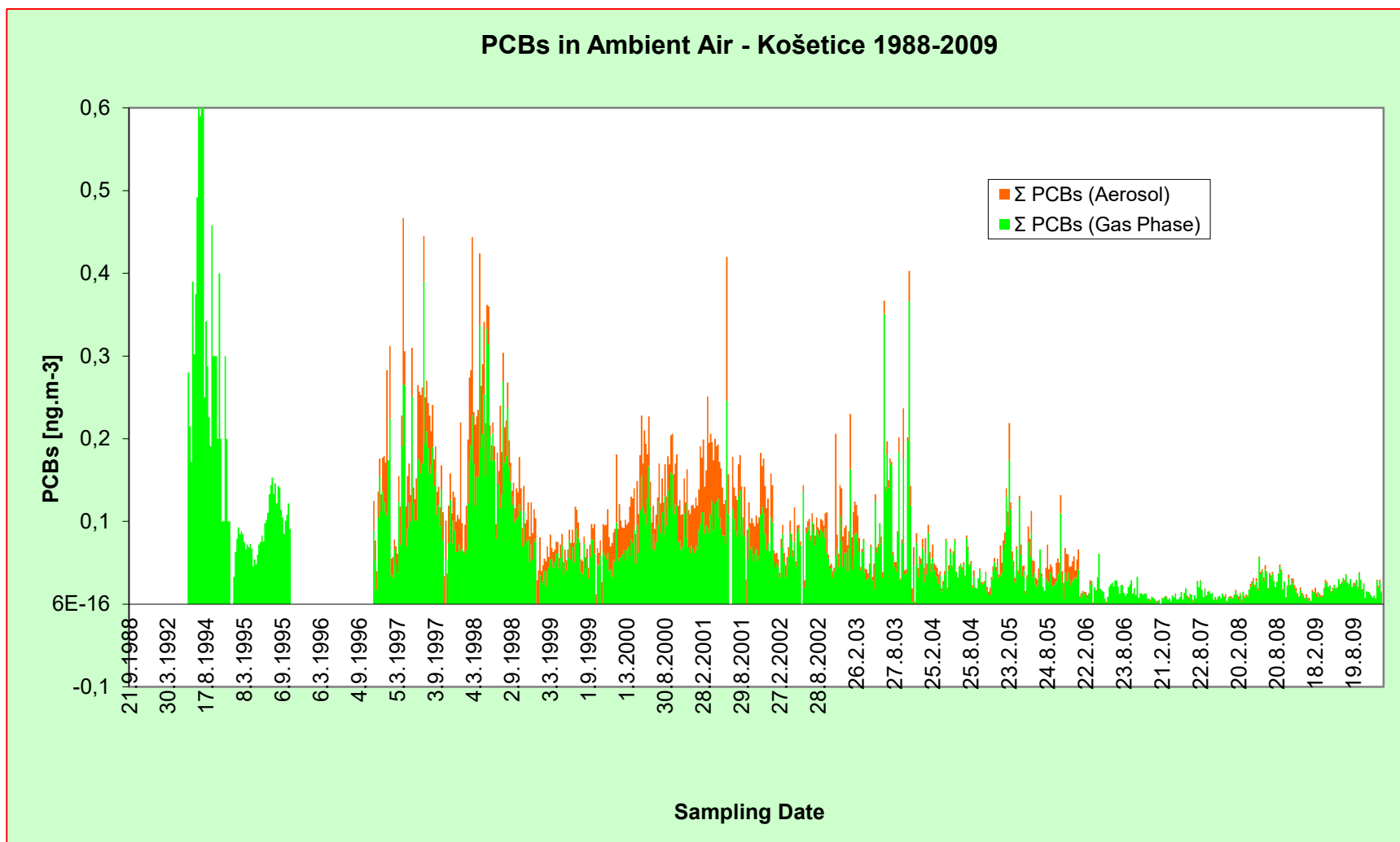


Σ 7 PCBs ve volném ovzduší, observatoř Košetice, časové trendy, mediány, vzorkování jednou týdně, 1996 - 2004 [ng.m⁻³]

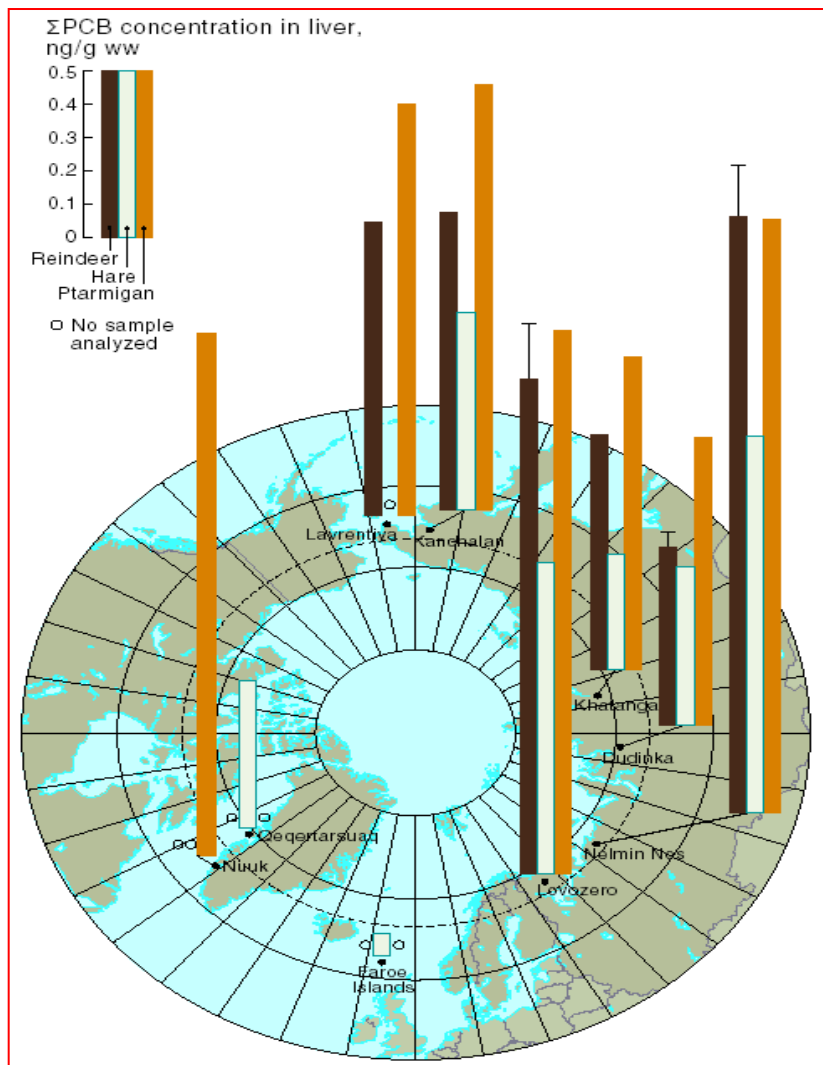


Vliv povodní na Moravě, 1997 ???

Σ 7 PCBs ve volném ovzduší, observatoř Košetice, vzorkování jednou týdně, 1988 - 2009 [ng.m⁻³]

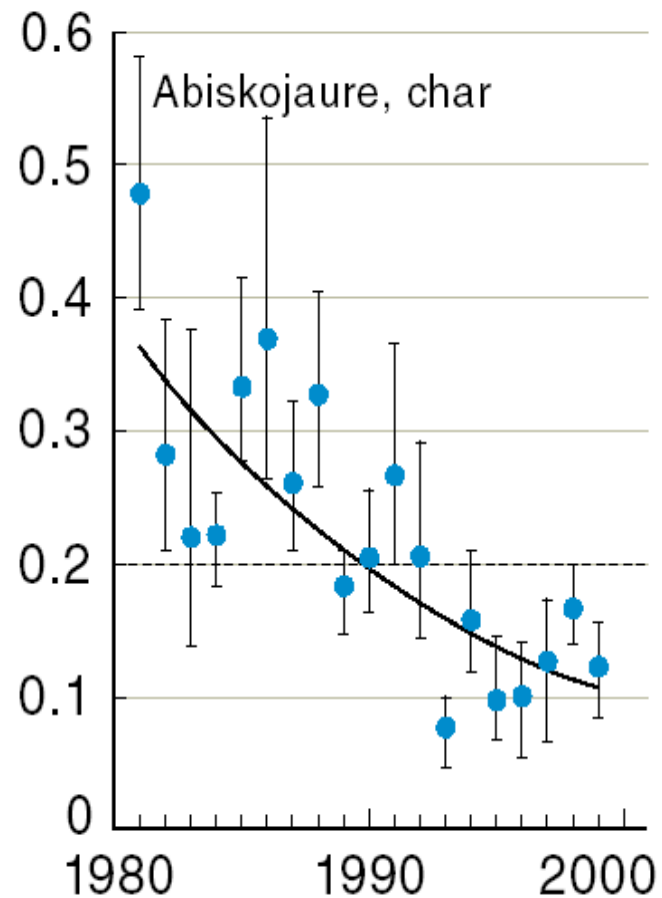
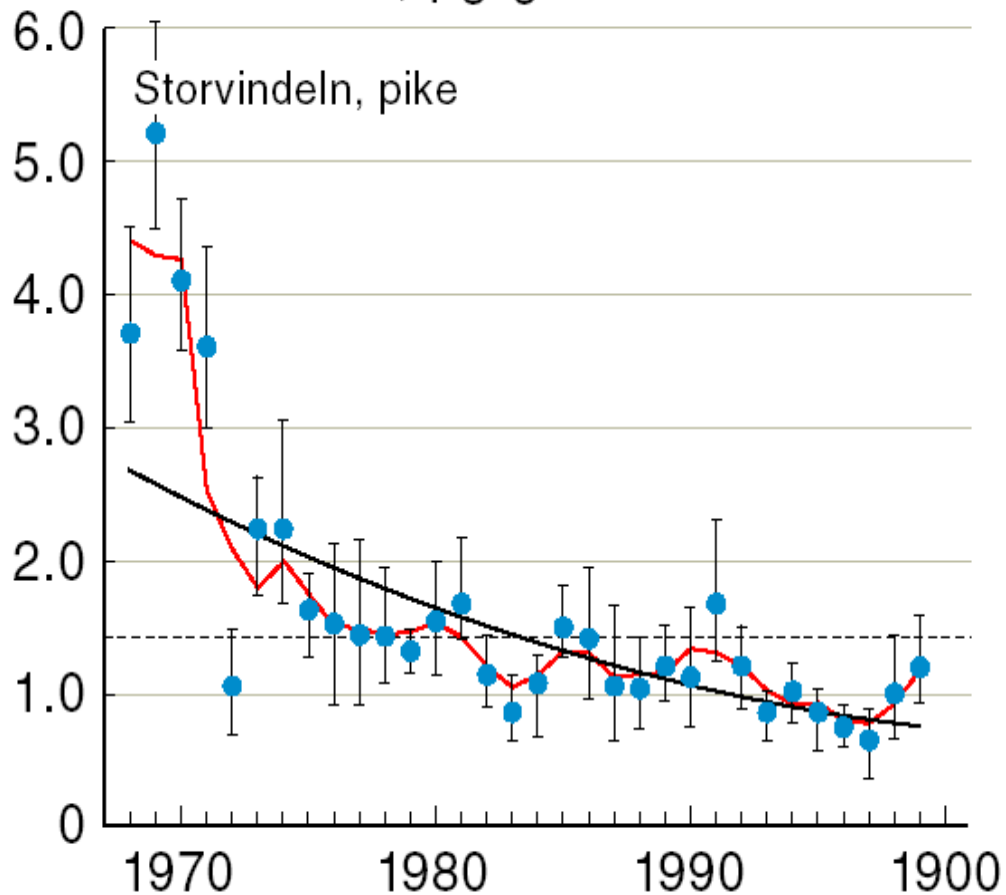


PCBs v sobech, zajících a bělokurech

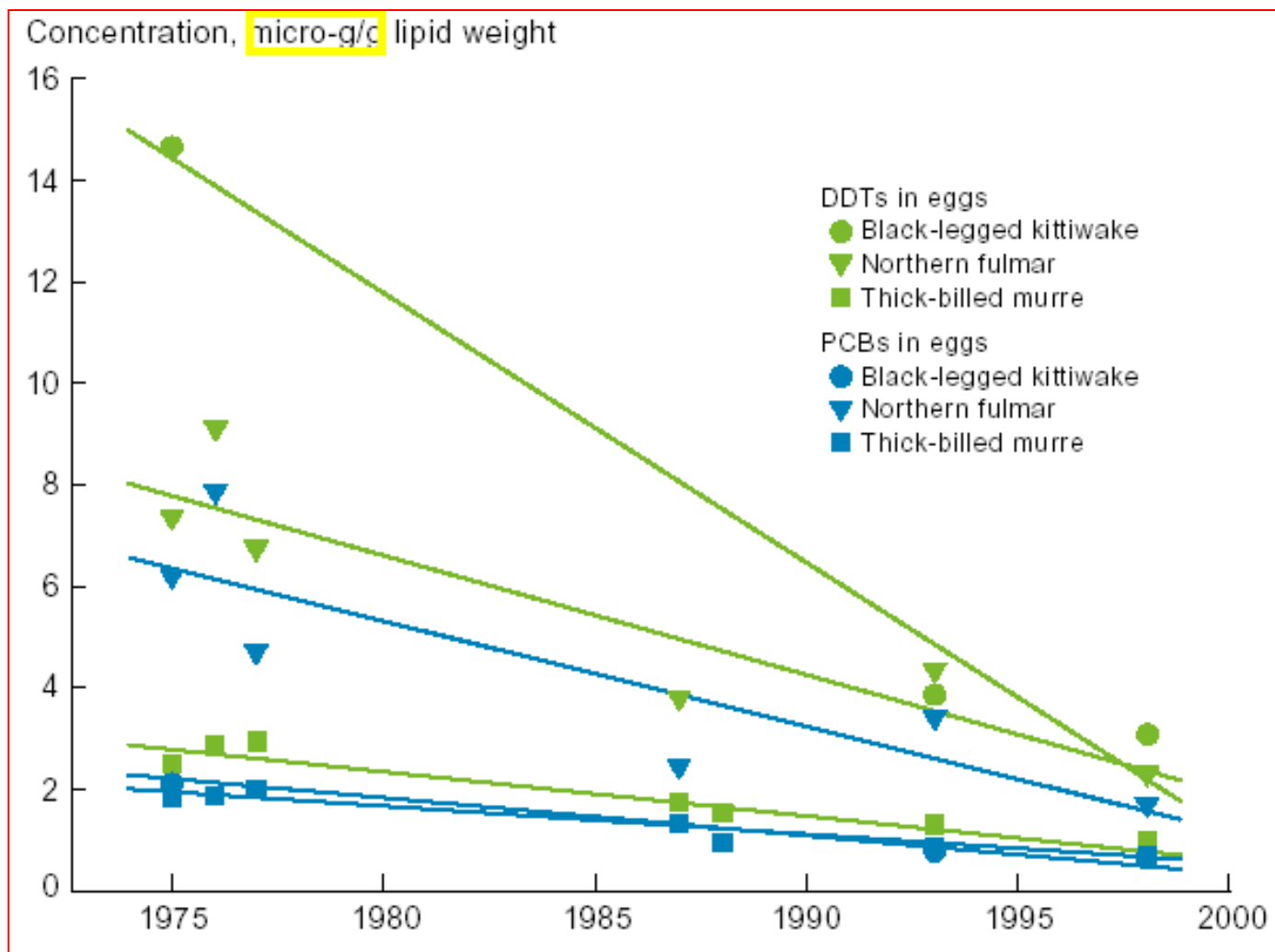


PCBs ve svalovině štik a sivenů

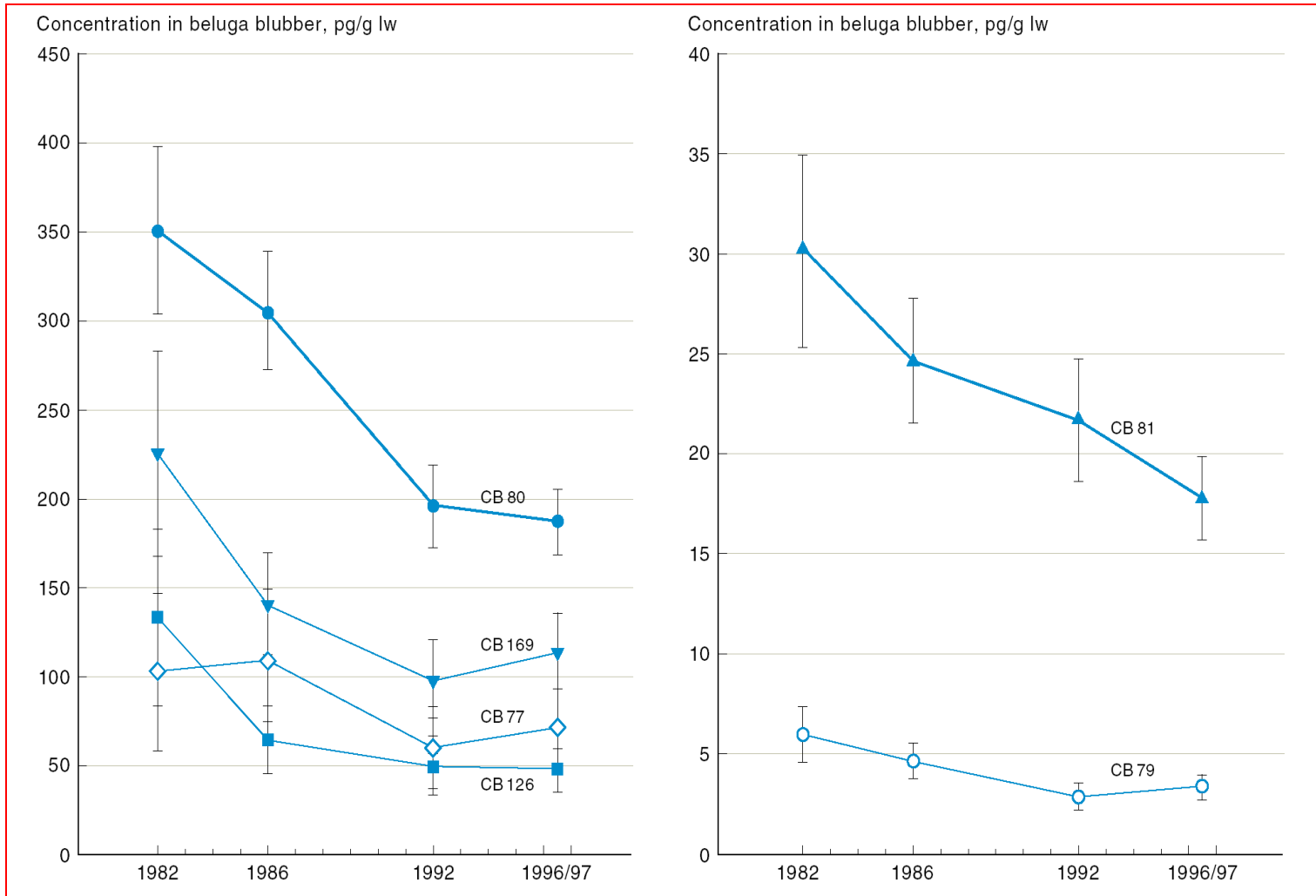
Σ PCBs in muscle, $\mu\text{g/g lw}$



Trendy PCB a DDT ve vejcích

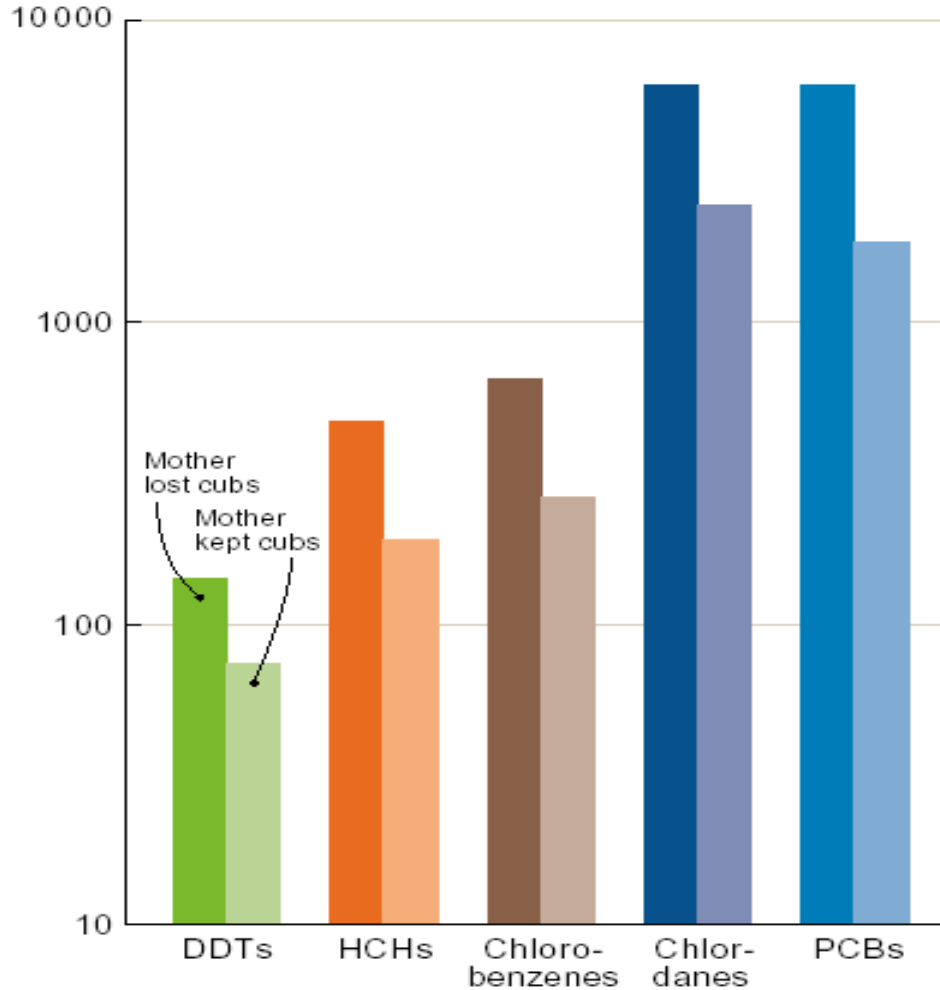


PCBs ve velrybách

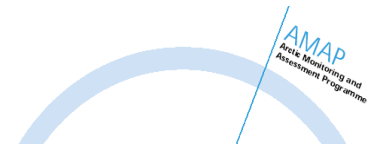
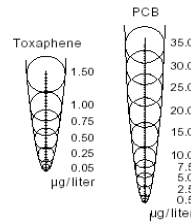
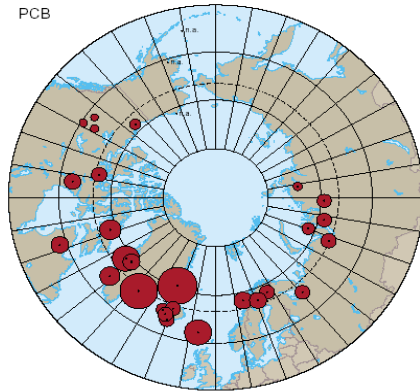
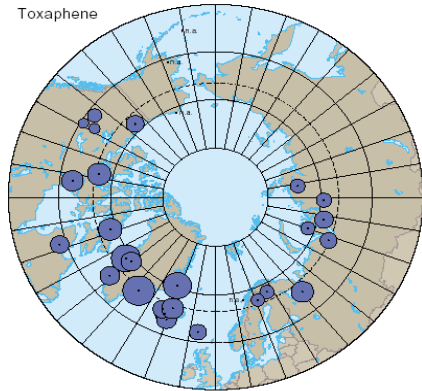
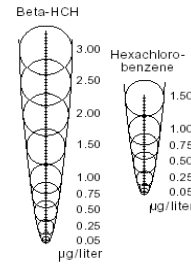
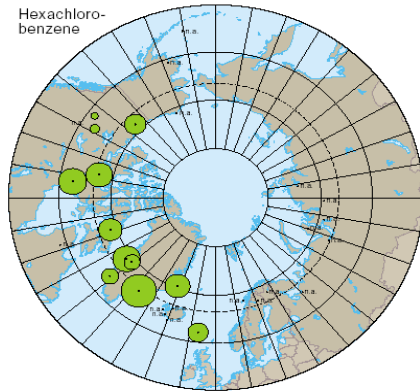
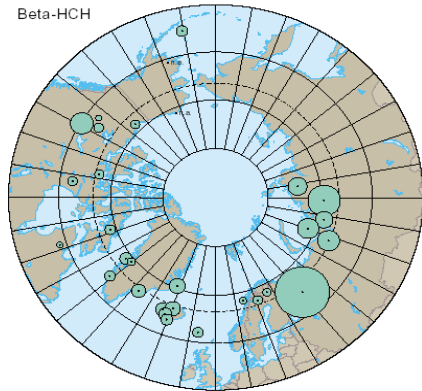
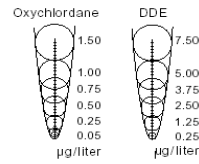
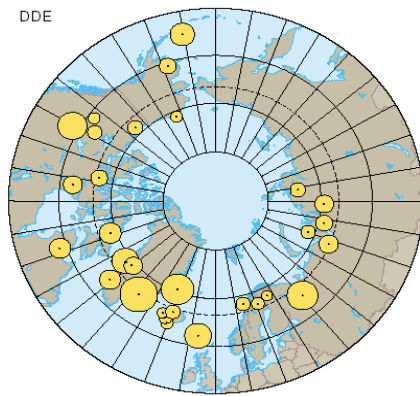
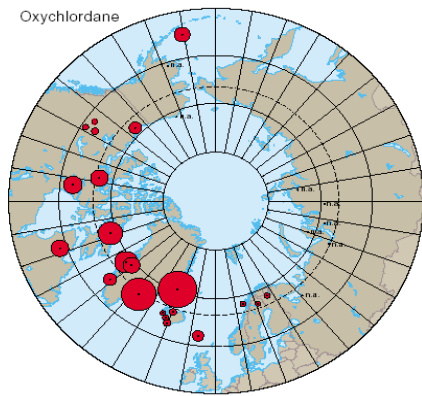


Účinky POPs na reprodukci polárních medvědů

Concentrations, ng/g lipid weight

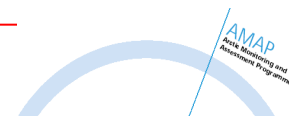
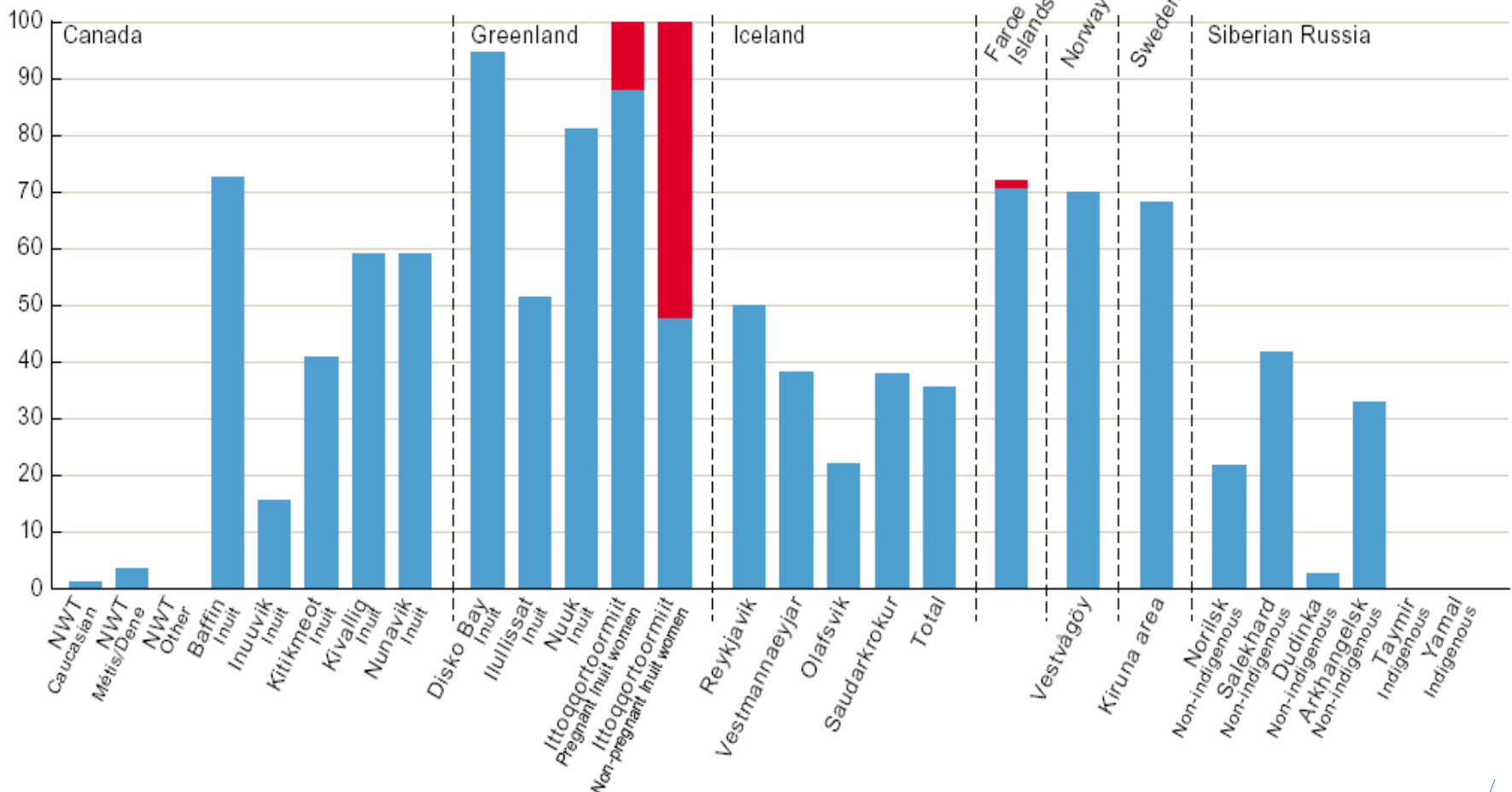


POPs v lidské krvi



POPs v lidské krvi

PCBs in blood, measured as Aroclor, % exceedance

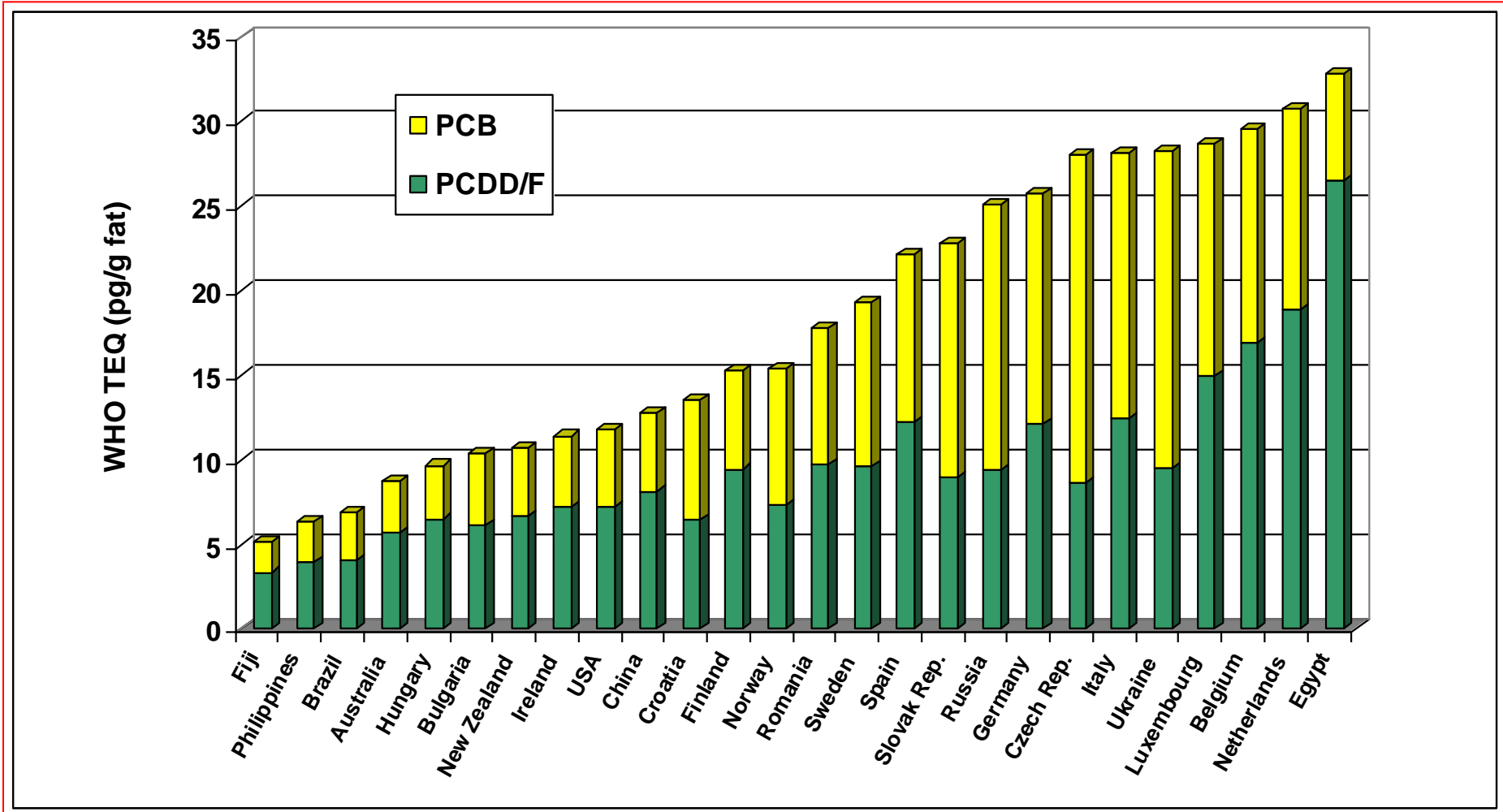


3. kolo WHO-koordinované expoziční studie

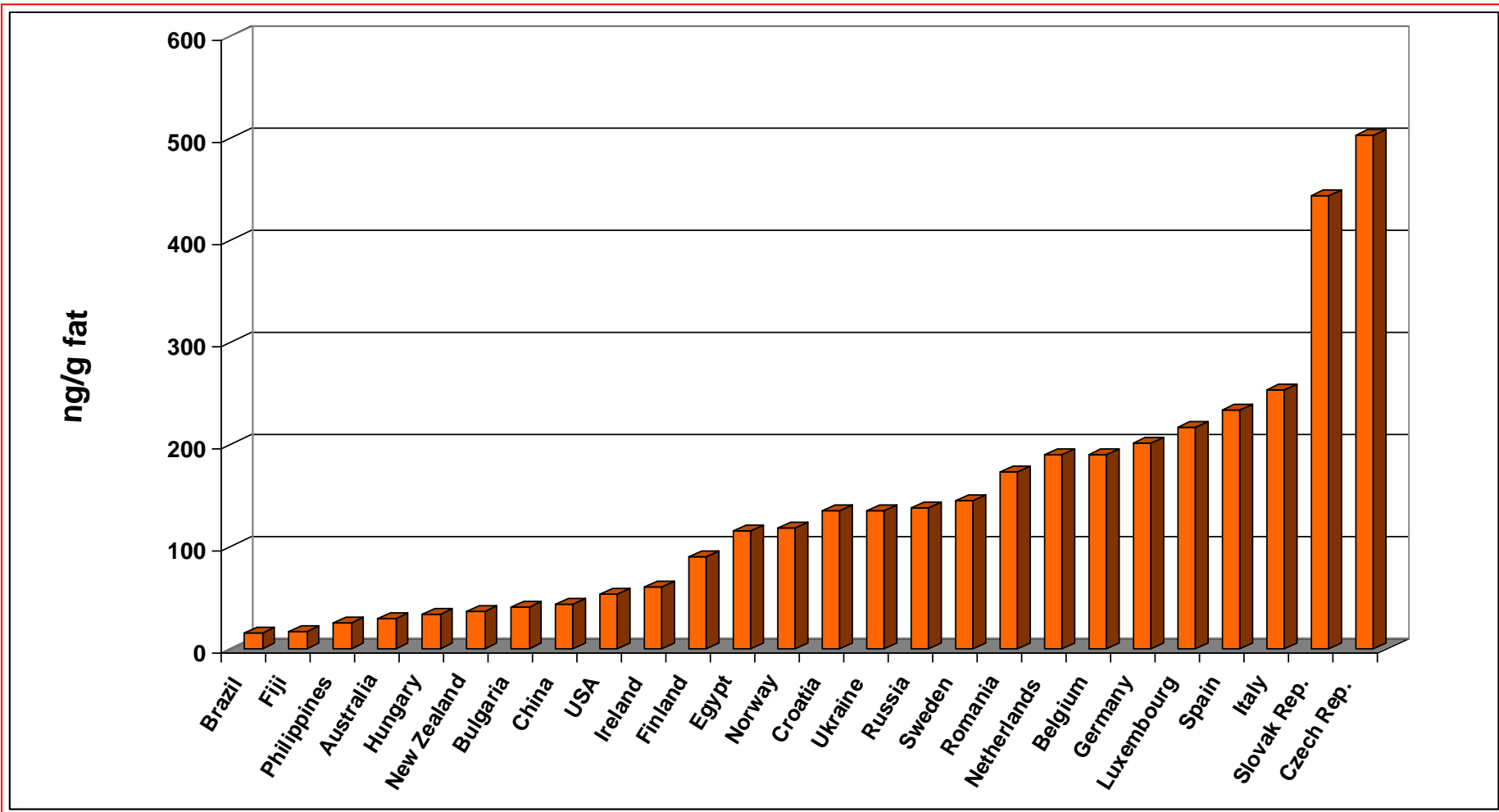
Současný stav

- ↪ 18 zemí poslalo kumulativní vzorky na analýzu do referenční laboratoře před 31/12/2001.
- ↪ 8 zemí poslalo vzorky v roce 2002.
- ↪ Všechny analýzy PCDDs, PCDFs a PCBs byly ukončeny v březnu 2003.
- ↪ Analýza POPs a PBDEs byla provedena poté.
- ↪ Současně bylo provedeno hodnocení demografických dat.

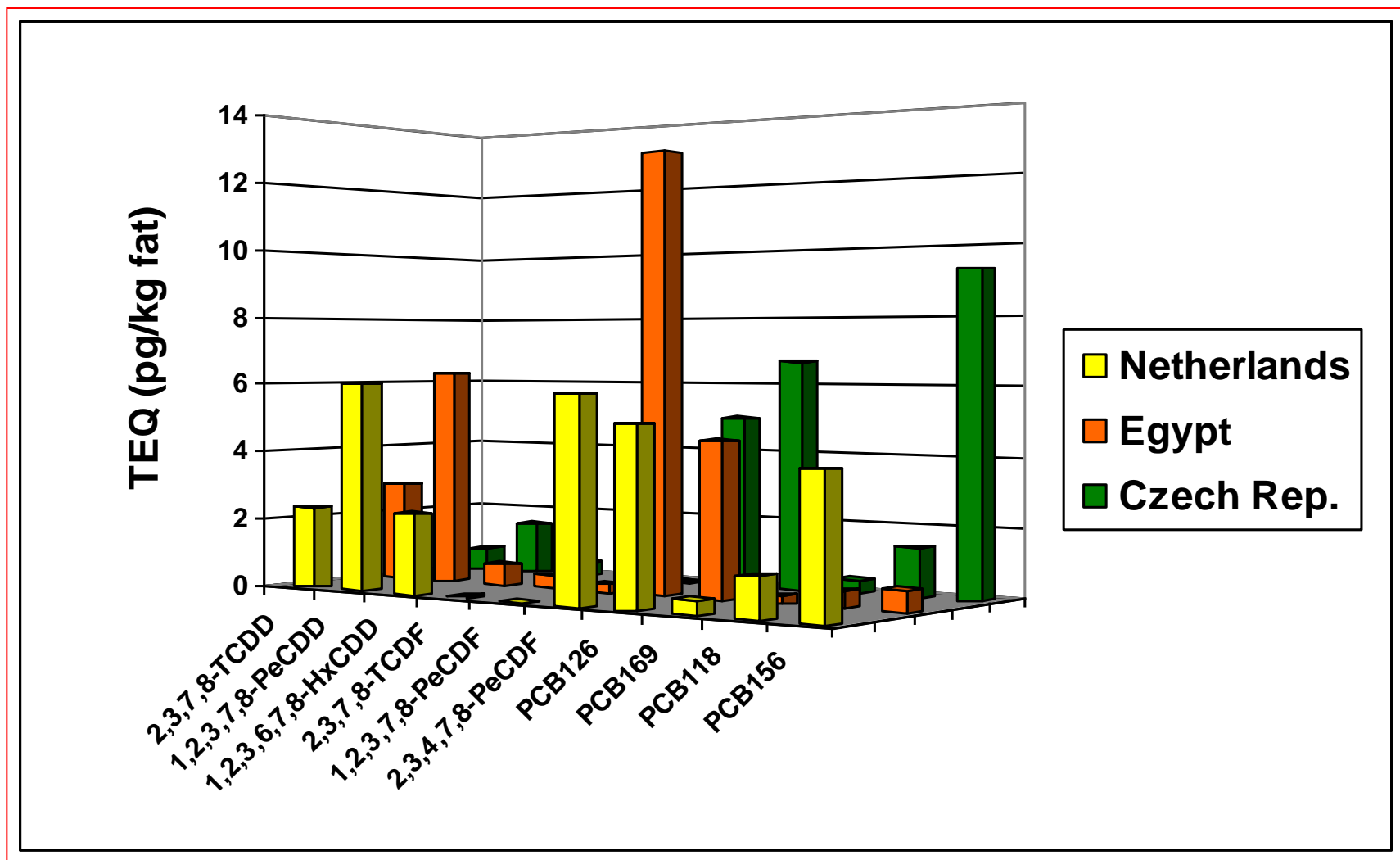
Příspěvky PCDDs/Fs a PCBs k celkové hodnotě TEQ v mateřském mléce v různých zemích



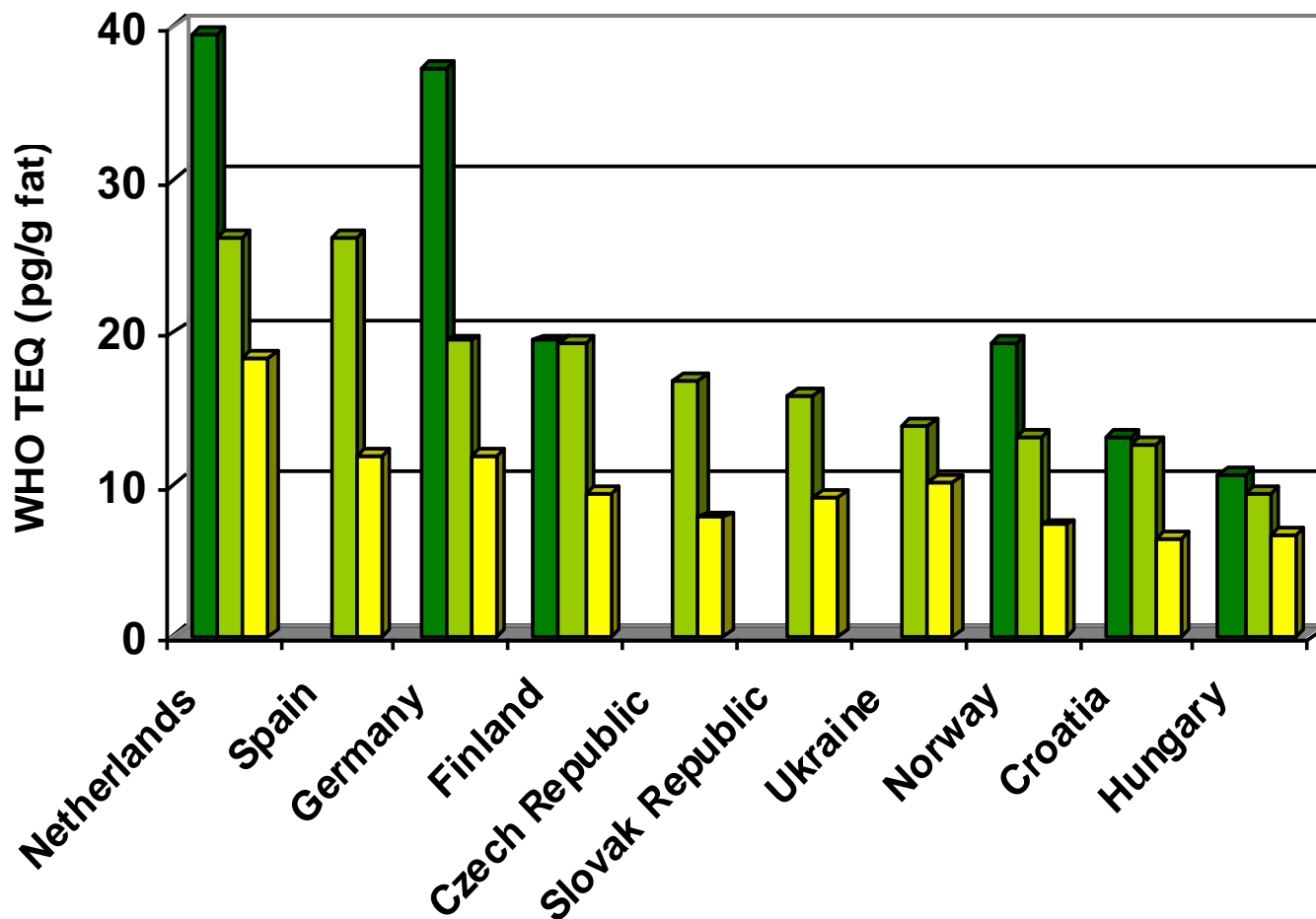
Množství (mediány) indikátorových PCBs v mateřském mléce v různých zemích



Dioxinům-podobné kongenery v mateřském mléce



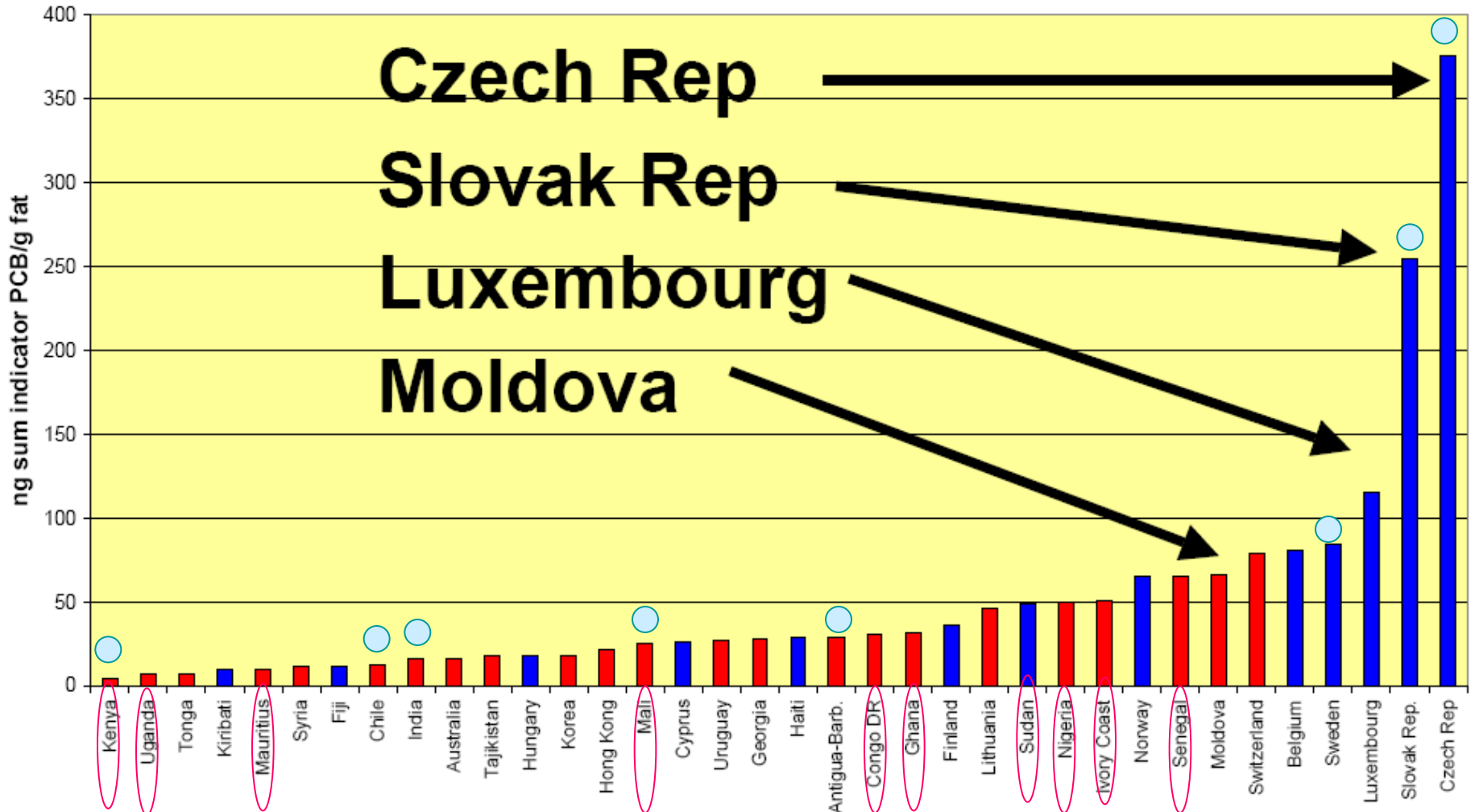
Časový trend PCDDs/Fs v lidském mléce



POPs v mateřském mléce, studie WHO, 2008-9 – Σ

6 PCBs [$\mu\text{g.kg}^{-1}$ tuku]

4th and 5th round: sum of 6 indicator PCB



Czech Rep

Slovak Rep

Luxembourg

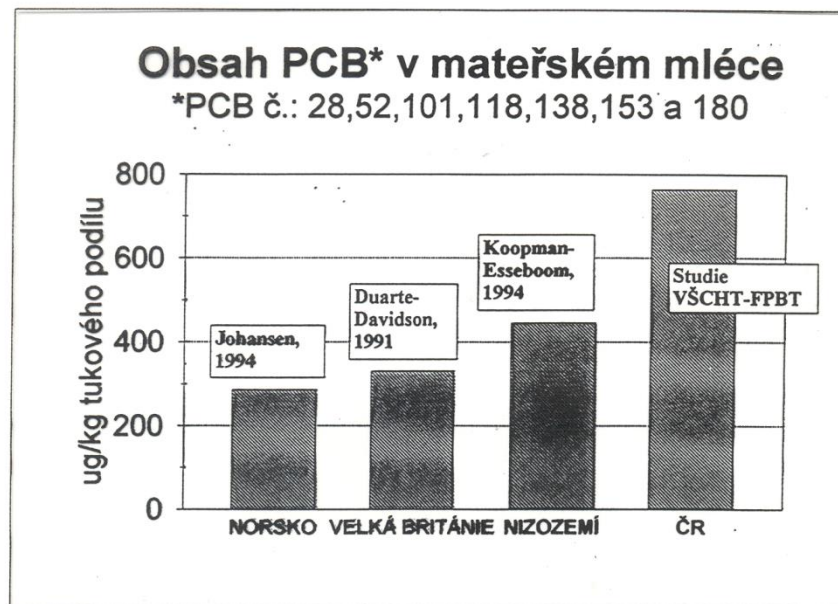
Moldova

PCBs v lidském mléce

SROVNÁNÍ HLADIN PCB V MATEŘSKÉM MLÉCE V RŮZNÝCH ZEMÍCH

* Řešeno v rámci společného projektu VŠCHT-FPBT

s Ústavem péče o matku a dítě, Praha 4



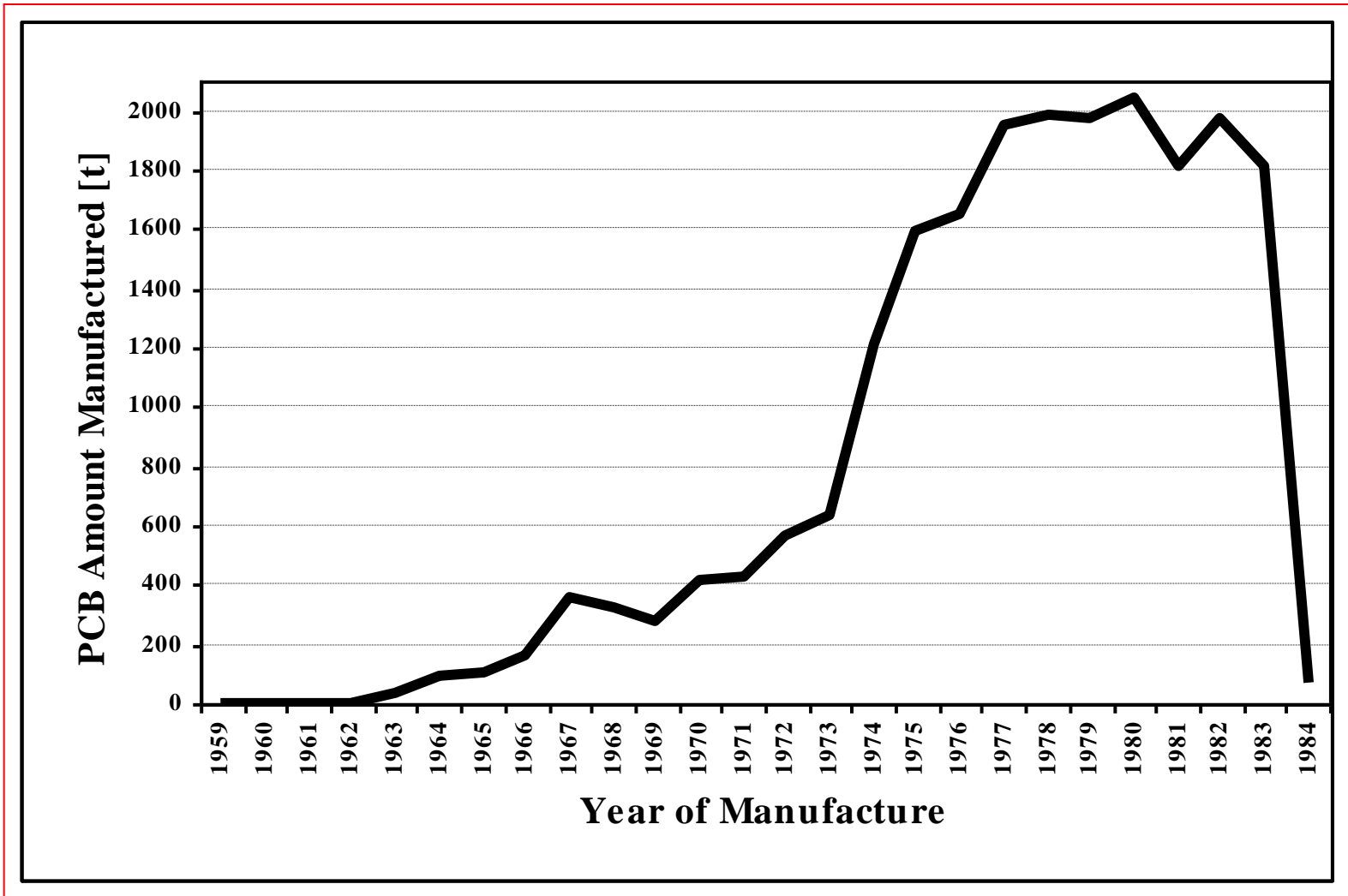
REFERENCE:

Johansen, H.R. et al.: J. Toxicol. Environ. Health, 42,1994

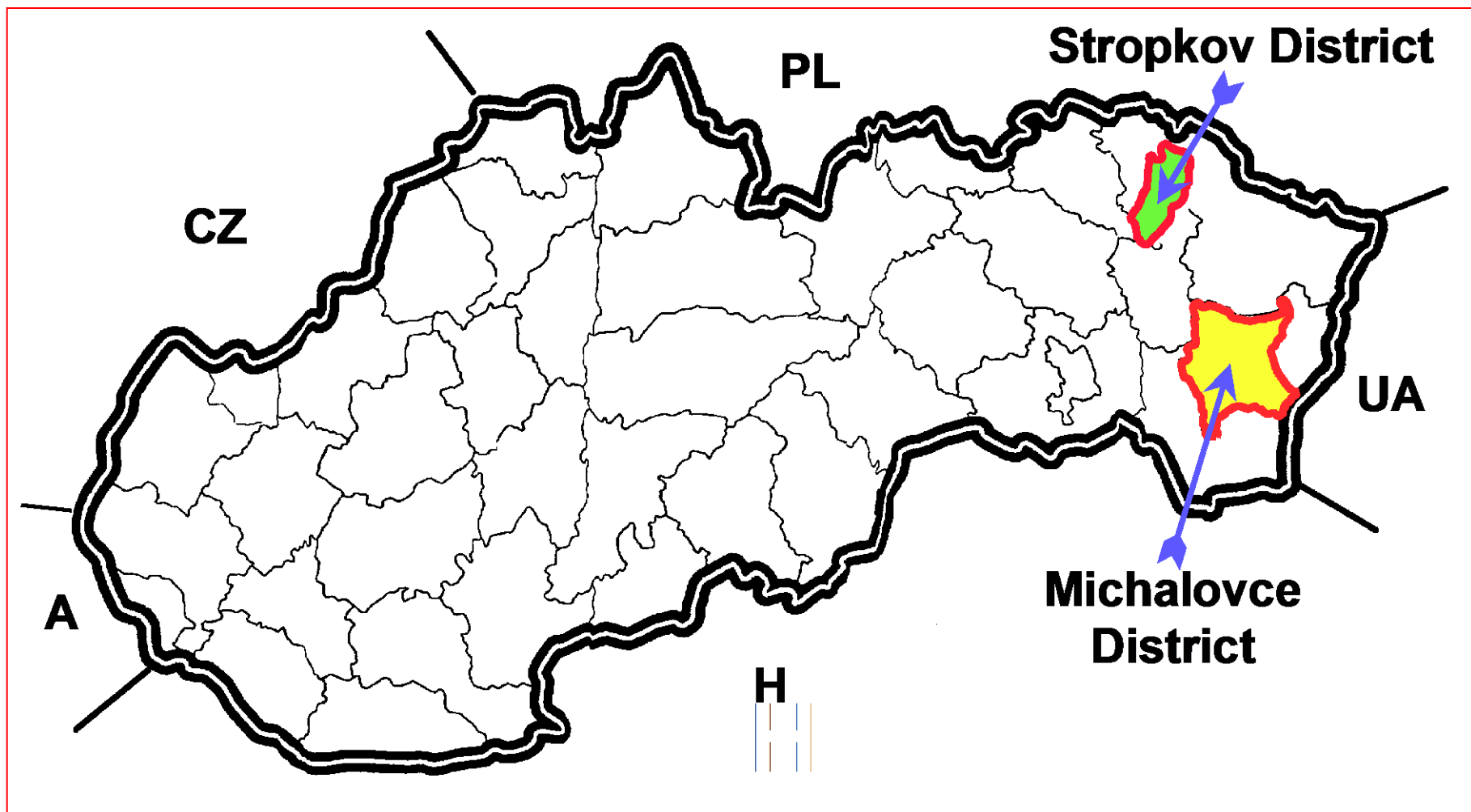
Duarte-Davidson, R. et al.: Chemosphere, 23, 1991

Koopman-Esseboom, C. et al.: Chemosphere, 28, 1994

Výroba PCBs v Československu



PCBs na Slovensku

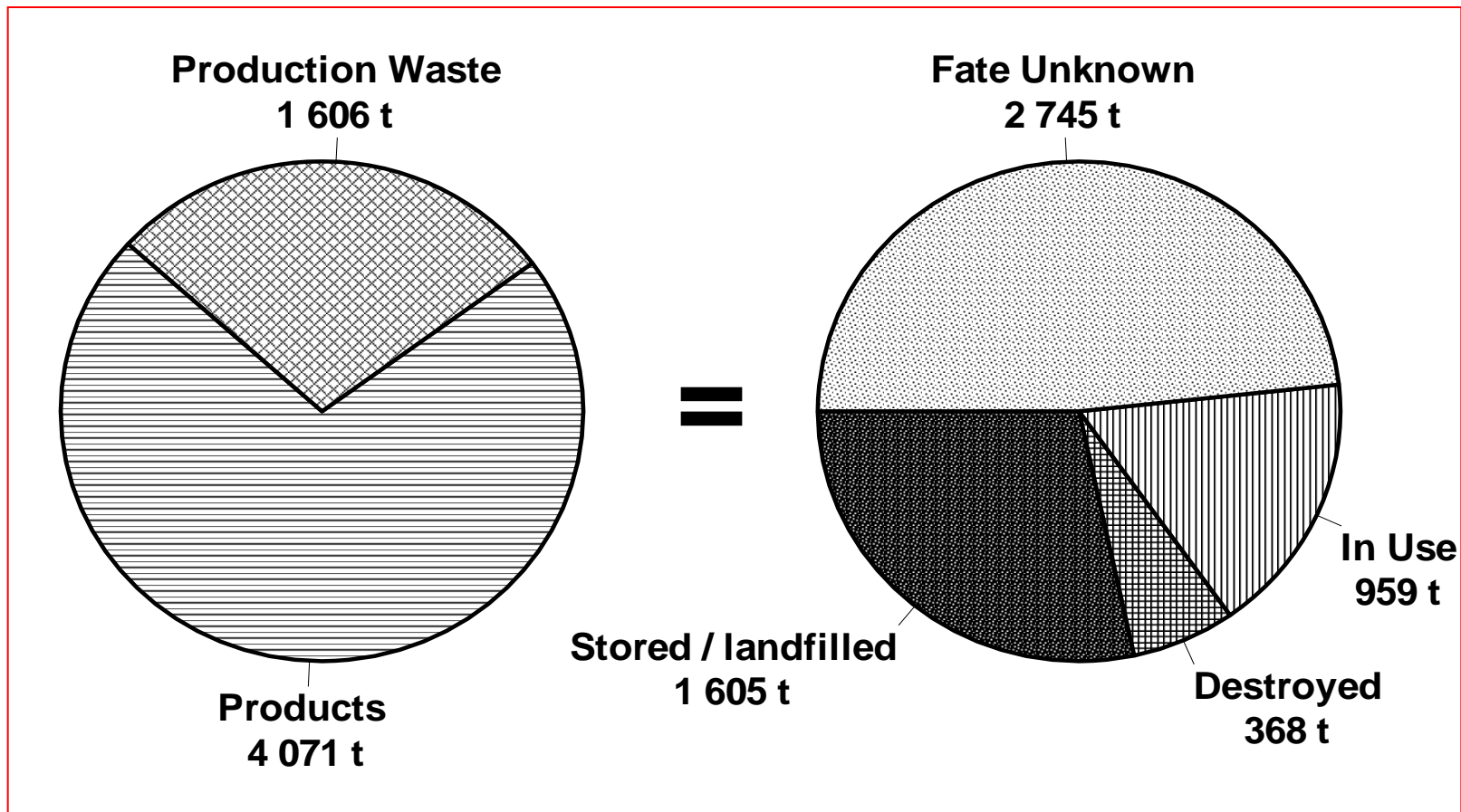


PCBs na Slovensku



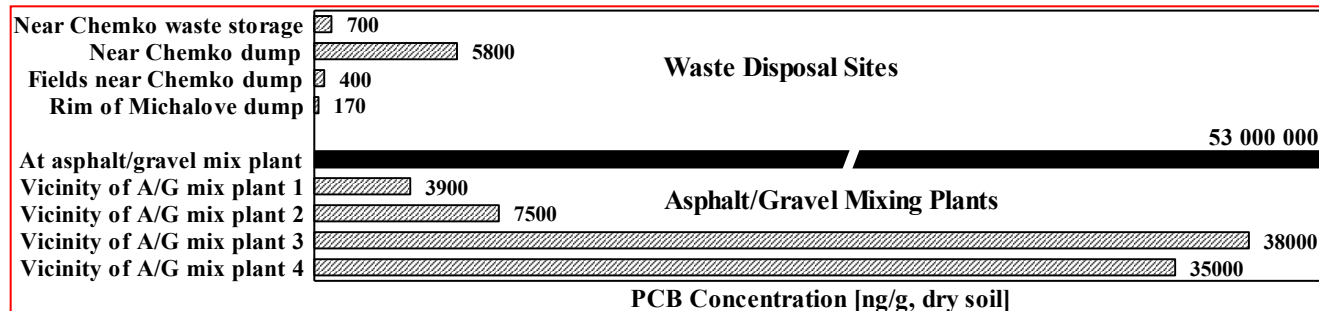
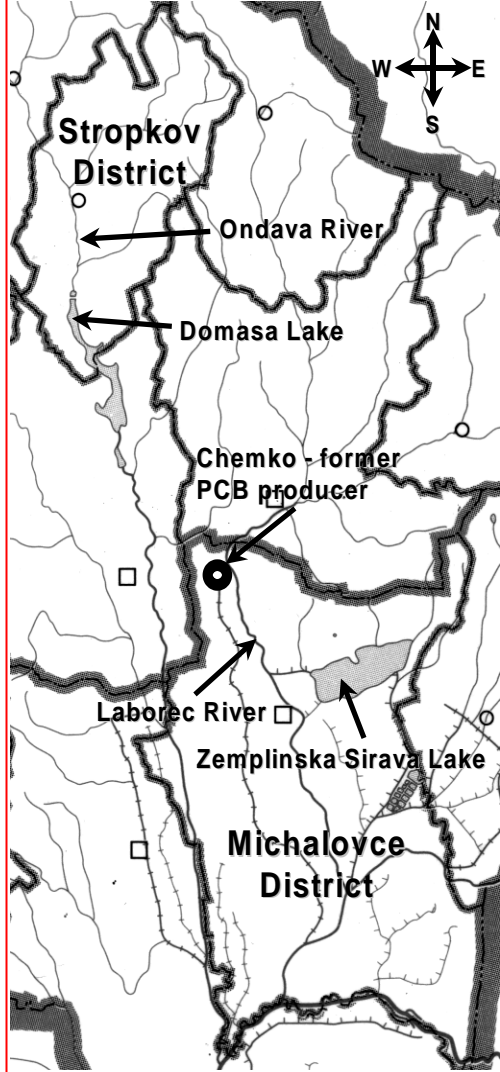
Uložení odpadů s PCBs v areálu
původního výrobce Chemko
Strážské

PCBs na Slovensku



Odhad inventury PCBs použitých na Slovensku (situace v listopadu 1997)

PCBs na Slovensku



PCB hladiny (suma všech kongenerů) v půdních vzorcích odebíraných v okolí obalovny asfaltu a na skládce odpadů Chemko Strážské.

More detailed map of the polluted and control areas with rivers and lakes; the population of the Michalovce district is 108 000 and the Stropkov one 20 500

PCBs Inventura - Slovensko a ČR (2003)

| Typ | Ident. | Neident. | Celkem kusů | Tun |
|----------------|---------------|---------------|-------------|--------------|
| Kondenzátory | 17 296 | 13 130 | 30 426 | (170) |
| Transformátory | 200 | 206 | 406 | (82) |
| Ostatní | 119 | 310 | 429 | (92) |
| CELKEM | 17 615 | 13 646 | | (344) |

| Typ | Ident. | Neident. | Celkem kusů | Tun |
|----------------|---------------|---------------|---------------|------------------|
| Kondenzátory | 13 291 | 6 529 | 19 820 | (330.5) |
| Transformátory | 52 | 1 209 | 1 261 | (1 350.8) |
| Ostatní | | 4 247 | 4 247 | (1 647.4) |
| CELKEM | 13 343 | 11 985 | 25 328 | (3 328.7) |

11 613 t PCBs bylo použito uvnitř bývalého Československa; kolem 750 000 kusů korekčních kondenzátorů bylo vyrobeno (3-20 kg PCBs)

PCBs Inventura - Slovensko a ČR (2003)

- ✚ 11 613 t bylo použito v bývalém Československu
- ✚ ČR/SR Inventura – 3 673 t
- ✚ Tanabeho předpoklad - ~ 1/3 vyrobeného množství je v prostředí
- ✚ Ještě kolem 3 000 t je někde – odpady, nekontrolovaná a neregistrovaná zařízení, bylo ilegálně zlikvidováno, neznámo kde