

## Ohrozujú ľudskú populáciu organohalogeny?

Svetová zdravotnícka organizácia (WHO) sa rozhodla r. 1956 zlikvidovať maláriu, ktorou v tom období trpela takmer polovica obyvateľstva sveta, t. j. 1,7 mld. ľudí. Úspech priniesol zázračný prostriedok DDT, ktorý usmrcoval škodlivý hmyz prenášajúci maláriu. Našlo sa veľa dobrovoľníkov, ktorí sa prihlásili na postrekové akcie v postihnutých oblastiach vrátane pralesov. Tak sa zlikvidovalo asi 80 % komárov z postrekovaných území a počet osôb sužovaných maláriou poklesol na štvrtinu.

Kampaň proti komárom však neskôr priniesla aj veľa škody, lebo narušila biologickú rovnováhu zlikvidovaním potravy pre vtáctvo a nižšie živočíchy, ba navyše, tento druh komárov (*Anopheles*) začal byť rezistentný voči postrekom a opäť osídlil koruny stromov.

DDT – dichlor-difenyl-trichlóretan nemá analógiu v prírodných látkach, ktoré by mohli vytvoriť enzýmy potrebné na jeho odbúranie, preto tieto xenobiotiká zostávajú celé desaťročia v životnom prostredí. Preto ho identifikovali aj po desiatkach rokov od postrekov nielen v poľnohospodárskej pôde, ale aj v tuku tučniakov na južnom póle. Čím vyššie je organizmus postavený v rámci potravného reťazca, tým sa v ňom insekticíd zbudováva vo vyššej koncentrácii. Človek preto dostáva do svojho organizmu 2 – 3-násobne vyššie koncentrácie DDT ako druhý na nižších trofických úrovniach. Ľudský organizmus je schopný prijať v priemere až pol gramu DDT, pričom nie sú známe žiadne informácie o jeho bezprostrednej toxicite. Tak ako ostatné organohalogeny, DDT "napadá" steroidné hormóny počas látkovej premeny. Z výsledkov mikrobiologického výskumu v nasledujúcom období vyplynulo, že principiálne možno synteticky pripraviť enzým, ktorý by tieto xenobiotiká v životnom prostredí rozložil. Takýto enzým objavil švajčiarsky molekulárny biológ B. Gutte. Je to vlastne zložitá molekula bielkoviny, ktorá je schopná viazať DDT, keďže však neobsahuje centrálny atóm (najčastejšie to býva atóm kovu), nedokáže ešte DDT rozložiť. Preto vedci naďalej skúmajú túto zložitú proteínovú molekulu a obohacujú ju tak, aby mohla pôsobiť ako enzým.

Účinnosť DDT proti hmyzu bola experimentálne demonštrovaná ešte r. 1942 a hneď nato ho začali vyrábať priemyselne. Potreba použitia vhodného insekticídu sa objavila na základe ochorenia vojakov v 2. svetovej vojne, ktoré rozširoval práve hmyz. Týfus v Taliansku prenášali vši a maláriu v džungliach na ostrovoch v Pa-

cífiku a Ázii komáre. DDT bol jedným z najúčinnějších insekticídov, aké ľudstvo dovtedy poznalo. Bol lacný a mal nízku akútnu toxicitu voči cicavcom. Okrem toho bol perzistentný a potrebné dávky boli nízke – len 0,2 – 0,3 kg.ha<sup>-1</sup> a postreky sa spravidla vykonávali letecky. Pôvodne sa používal ako postrek proti škodcom bavlny, neskôr proti akémukoľvek hmyzu v lesoch, na farmách, v mestských slumoch a, samozrejme, proti komárom. Spočiatku boli isté obavy z bolestí, chvenia a depresie u vysoko exponovaných vojakov. Symptómy naznačovali napadnutie nervového systému. Dočasným vysvetlením tohto javu bol fakt, že DDT je dobre rozpustný v tukoch, prechádza bunkovými membránami a akumuluje sa v bunkách. Dlhodobé exponované laboratórne potkany napr. trpeli degeneráciou tukov v oblasti pečene a obličiek. Vďaka dobrej rozpustnosti DDT v lipidoch sa vyskytoval aj v mlieku. Preto v USA r. 1947 zakázali vykonávať postreky pasienkov a zeleniny. Už r. 1946 bolo známe, že nadmerné dávky DDT zapríčinili úhyn rýb, vtákov a divej zveri a jeho stopové množstvá boli identifikované v tukových tkanivách hlavne mäsožravcov. V tom čase to bol prvý prípad bioakumulácie DDT. Začiatkom 60. rokov sa zistilo v mlieku dojčiacich žien až 130 µg.l<sup>-1</sup>, preto ho v niektorých krajinách (Kanade, USA, Veľkej Británii a škandinávskych štátoch) v r. 1969 – 1970 zakázali používať.

V 50. rokoch minulého storočia prišli na trh ďalšie perzistentné, silno chlórované, lipofilné a neurotoxické insekticídy, ktoré boli pomerne neselektívne – aldrín, chlórdan a mirex. Cieľom výskumu bolo nájsť insekticíd, ktorý by bol menej perzistentný a selektívnejší ako DDT. Túto požiadavku v tom období spĺňali organofosfáty – malation a paration, ktoré pomerne rýchlo hydrolyzovali a boli toxickéjšie pre hmyz ako pre cicavce. Organofosfáty mali vyššiu akútnu toxicitu ako organochlórové insekticídy, preto sa neodporúčala prítomnosť poľnohospodárskych robotníkov na poliach počas vykonávania postrekov. Niektoré organofosfáty sú pre cicavce vrátane človeka natoľko toxické, že sa z nich neskôr vyvinula skupina nervových jedov používaných na vojenské účely. Už 1 mg nervového plynu soman (tabum) môže byť pre človeka osudným.

Pyretroidy sú ďalšou skupinou vysoko selektívnych insekticídov, takmer netoxických pre cicavce. Bežne sa používajú v domácnostiach vo forme sprejov proti hmy-



zu (muchám, komárom, švábom, mravcom). Sú príbuzné s prírodným insekticidom pyretrín, získavaným z kvetných úborov kráľika cineráriolistého (*Pyrethrum cinerariifolium*), ktorý vo veľkom množstve rastie v Keni. Pyretrín je hlavne na slnku taký nestály, že maštale pre dobytok by bolo treba ním postrekovať niekoľkokrát denne.

Na rozdiel od DDT, ktorý má len jeden hlavný izomér, komerčné PCB (polychlórované bifenyly) sú zmesou, ktorá obsahuje izoméry i premenlivý počet atómov chlóru. Preto pri PCB existuje až 209 kongenéroov s rôznym počtom a pozíciou chlóru na benzénových jadrách. PCB boli prvýkrát synteticky pripravené r. 1881, ale komerčne sa začali vyrábať až začiatkom r. 1929 chloráciou bifenylov pod obchodnými názvami AROCLOR, KANECLOR, SANTOTHERM, CLOPHEN a PHENOCOLOR. PCB sa teda vo svete priemyselne vyrábali v období 1930 – 1970, v poslednom roku výroby dosiahla jeho produkcia 100 000 t.

Hlavným producentom PCB v Amerike bola spoločnosť Monsanto, ktorá ich vyrábala pod komerčným názvom AROCLOR a používali sa ako dielektrická kvapalina do transformátorov. Odhaduje sa, že celková výroba PCB v USA v r. 1929 – 1977 dosiahla ca 600 000 t, pričom na celom svete sa vyrobilo asi 1 mil. t. Ešte v r. 1982 sa polovica PCB vyrobených v predchádzajúcich rokoch v USA stále využívala, 21 % skončilo na skládkach, 11 % sa exportovalo a 11 % uniklo do životného prostredia. Vo Veľkej Británii z celkovej produkcie 67 000 t z obdobia 1954 – 1977 sa do r. 1988 skládalo 36 000 t PCB.

Akonáhle sa využitie PCB významne rozšírilo, napr. do plastifikátorov pri spracovaní recyklovaného papiera, začali sa objavovať problémy. V Kanade bolo r. 1980 zákonom povolené používať PCB do niektorých elektrických zariadení (elektromagnetov a transformátorov) s podmienkou, že nedôjde ku kontaktu s potravinami, ani s potravou pre zvieratá. V zmysle tohto nariadenia spadali pod kontrolu všetky výrobky z minulosti s obsahom nad 50 mg.l<sup>-1</sup> PCB. Výrobky s obsahom PCB nižším ako 50 mg však nespádali pod kontrolu. Týmto nariadením sa síce zakázalo používať PCB vo výrobe, ale nezakázalo sa pracovať so staršími výrobkami a materiálmi, ktoré už PCB obsahovali.

Väčšia časť PCB kongenéroov sú kvapaliny alebo ľahko sa topiace tuhé látky (už pri izbovej teplote). Komerčné preparáty s max. 60 % obsahom chlóru sú pri izbovej teplote kvapalinami. Obrovskou výhodou PCB ako dielektrických kvapalín je ich nehorľavosť a vynikajúca tepelná a elektrická izolácia. Nehorľavosť má pôvod v neochote podliehať oxidácii, čo vysvetľuje aj ich perzistenciu v životnom prostredí. Pôvodne sa do transformátorov používali len PCB alebo ich zmes s minerálnymi olejmi a polychlórovanými benzénmi. V súčasnosti PCB

nahradili minerálne oleje s vysokým bodom varu.

PCB sa prvýkrát analyzovali v životnom prostredí v r. 1966 vo vzorkách divjej zveri a čoskoro sa zistilo, že sú "všadeprítomné". Keďže vytvárajú komplexné zmesi rôznych kongenéroov, ťažiskovou analýzou je zväčša separácia pomocou plynovej chromatografie. V typicky environmentálnej vzorke, napr. v znečistenej pôde, sa nachádza zmes chlórovaných arómatov, ako sú DDT, dioxíny a dibenzofurány spolu s PCB, čo vyžaduje pred samotnou analýzou dôkladnú chromatografickú separáciu. Podobne ako DDT, aj PCB sú lipofilné a podliehajú bioakumulácii a biomagnifikácii (tab. 1).

Tab. 1. Výskyt PCB v jazere Ontário

Výskyt PCB	[ $\mu\text{g.l}^{-1}(\text{kg})$ ]
Voda	0,03
Sediment	27
Planktón	400
Svalovina lososa	8 000
Svalovina čajky	300 000

Napriek tomu, že PCB sú kvapaliny s vysokým bodom varu, sú dostatočne prchavé, čo spôsobuje, že sa prenášajú až za polárny kruh. Veľa PCB uniká z mestských skládok a skládok nebezpečného odpadu.

Toxicita PCB je rozdielna pri každom kongenéri. Čisté PCB v prírode neexistujú a bývajú zmesou napr. s PCDF (polychlórované dibenzo furány). Najtoxickéjšie PCB sú také, ktoré obsahujú na polycyklických kruhoch chlór v parapozíciách 3, 4 a 5. PCB sa správajú podobne ako PCDD (polychlórované dibenzo-p-dioxíny). Akútna toxicita PCB zmesi je relatívne nízka. Smrteľná dávka pre hľodavce je blízka 1 g.kg<sup>-1</sup> (nie veľmi odlišná od aspirínu). Najrozšírenejším účinkom PCB na človeka je tvorba chlórakné, predovšetkým na tvári a chrbte, ktoré pretrvávajú mesiace až roky. Ďalšie symptómy sú abnormálna pigmentácia, celková únava, bolesti hlavy a ďalšie prejavy sú podobné ako pri DDT.

Intoxikácia človeka PCB sa dobre zdokumentovala v Japonsku, kde sa do ryžového oleja (YUSHO) dostali PCB v koncentrácii asi 0,2 %, čo nie je vysoká hodnota. Pri požiari, ktorý vznikol r. 1981 v transformátorovej stanici v suteréne administratívnej budovy v Binghamtone (New York) sa ventilačným systémom rozptýlili nebezpečné látky PCB, PCDD a PCDF do okolia. Kvapalina v transformátoroch obsahovala AROCLOR 1254 (65 %) a zmes tri- a tetrachlorbenzénov (35 %). Zistilo sa, že v suteréne sa koncentrácia PCDD pohybovala okolo 20 mg.l<sup>-1</sup>, PCDF 2 200 mg.l<sup>-1</sup> a veľmi toxické 2,3,7,8 kongenéry PCB sa vyskytovali v stopových množstvách. Dekontaminácia objektu trvala niekoľko rokov a stála vyše 40 mil. USD.



V r. 1988 požiar v obchodnom dome v St. Basile-le-Grand v Quebecu, kde v suteréne skladovali PCB, spôsobil oxidáciu a rozptyl týchto látok do širokého okolia. Evakuácia lokality trvala niekoľko dní.

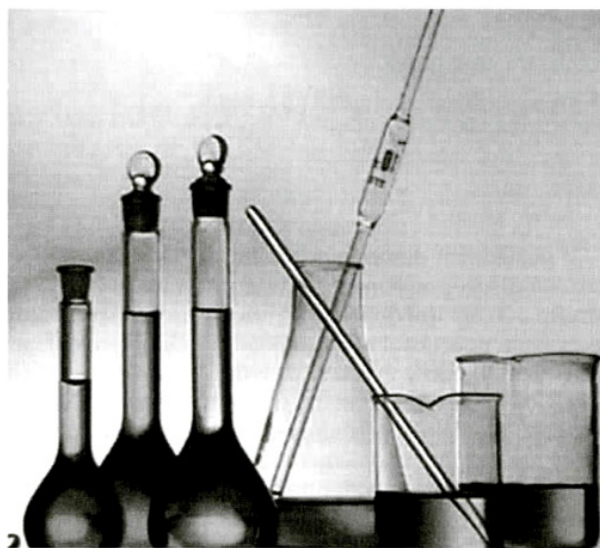
V súčasnosti možno PCB rozložiť na 99,9999 %, napriek tomu sa mnohí obyvatelia obávajú akéhokoľvek PCB v životnom prostredí. Problémom zvyčajne býva otázka lokalizácie zariadenia na zneškodňovanie PCB. Najpriateľnejšou cestou zneškodňovania odpadu s obsahom PCB by bolo pojazdné zariadenie, ktoré by PCB likvidovalo priamo v skladoch alebo na skládkach, čím by sa minimalizoval rozptyl napr. počas transportu.

PCB nehoria a ich oxidácia prebieha len v prítomnosti silného nadbytku podporného paliva. Možno ich preto zneškodňovať v rámci výroby cementu, pri ktorom sa dávajú spolu s iným odpadom a palivom. Keďže slinok je vysoko zásaditý, zachytáva HCl vznikajúci rozkladom PCB, vyrába sa tak cement s vysokým obsahom chloridov. Táto technológia bola prvýkrát zavedená v Kanade v r. 1970, odvtedy našla uplatnenie aj v Európe.

Inou metódou zneškodňovania PCB je rozklad v plazme, katalytické spaľovanie mokrou oxidáciou, t. j. spaľovanie pri teplote 200 – 250 °C pod vysokým tlakom atmosférického kyslíka. Študovali sa aj niektoré chemické metódy, ale žiadna z nich nenašla priemyselné uplatnenie. Fotochemické reakcie PCB v atmosfére sú značne pomalé a ich priama fotolýza má nízku účinnosť. Mikrobiálna degradácia býva aeróbná, ale doposiaľ prevažuje anaeróbná v redukčných podmienkach. Skupina výskumníkov General Electric Schenectady z New Yorku študovala v r. 1980 sedimenty rieky Hudson a objavila v nich kongenéry PCB, ktoré však boli iné ako AROCLOR 1242, ktorý sa v krajine v minulosti komerčne vyrábal. Z týchto sedimentov izolovala mikroorganizmy na metabolizáciu PCB.

Najtoxickjším dioxínom je 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxín (TCDD). Táto látka podobne ako PCB vytvára kongenéry a to 75 PCDD a 135 PCDF. Sú to prevažne bezfarebné tuhé látky s vysokým bodom topenia a nízkou prchavosťou. Zatiaľ ešte neboli pripravené synteticky, vznikajú zväčša len ako produkty spaľovania. Možno ich pokladať za novodobé kontaminanty, lebo z analýz 2800 rokov starých múmií vyplynulo, že v historických dobách neexistovali. Ich výskyt v životnom prostredí spôsobili až organochlórové preparáty asi od r. 1930. Aj tak existuje ešte veľa záhad sprevádzajúcich pôvod PCDD a PCDF, hoci prirodzeným zdrojom týchto látok je tiež vulkanická činnosť. Aj atmosférický aerosól pochádzajúci z domových kúrenísk je bohatý na PCDD a PCDF.

Do povedomia verejnosti sa dostal dioxín v r. 1970 v súvislosti s herbicídum 2,4,5-T, pri ktorom sa zistili teratogénne vlastnosti. Použila ho ako defoliant (spôsobil opadávanie listov) americká armáda vo Vietname.



V organizme sa TCDD viaže na vnútrobunkové proteíny. Tento komplex migruje potom k jadru, kde sa spája s DNA. Táto látka má teratogénne účinky.

TCDD nie je napriek tomu najtoxickjšou látkou akú kedy ľudstvo poznalo, s mnohými sa stretávame aj v prírodnom prostredí (napr. botulinom). Technológie zneškodňovania dioxínov a PCB sú podobné, aj keď zneškodňovanie dioxínov je o niečo úspešnejšie.

Eva Chmielewská

#### Literatúra

- Cibulka, J. a kol.: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosfére. ACADEMIA Praha, 1991.
- Fiedler, H. J.: Spurenelemente in der Umwelt. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1987.
- Förstner, U., Wittmann, G. T. W.: Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
- Manahan, S. E.: Environmental Chemistry. Lewis Publ. Boca Raton. Ann Arbor London, Tokyo, 1994.
- Nriagu, J. O., Davidson, C. I.: Toxic Metals in the Atmosphere. John Wiley & Sons Scope, Inc. New York, 1986.
- Nriagu, J. O.: A Silent Epidemic of Environmental Metal Poisoning? Environmental Pollution 50, 1988, p. 139 – 161.
- Phillips, D. J. H., Rainbow, P. S.: Biomonitoring of Trace Aquatic Contaminants. Elsevier Applied Science London, New York, 1993.

Doc. Ing. Eva Chmielewská, CSc., Katedra ekotoxikológie a fyziotaktiky Prírodovedeckej fakulty UK Bratislava, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava  
E-mail: chmielewska@fns.uniba.sk