

Trwałe zanieczyszczenia organiczne zagrożeniem stabilności biologicznej hydrosfery oraz ich wpływ na organizmy żywe.

Andrzej Mizera

Konsultant Naukowo Techniczny
ds. Inżynierii Ochrony Środowiska

1. Charakterystyczne właściwości TZO.

Trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO) to oparte na węglu związki chemiczne i mieszaniny, do których należą przemysłowe środki chemiczne, jak np. PCB, DDT.

TZO to powstałe stosunkowo niedawno związki uboczne pochodzenia antropogenicznego, które uwolnione do środowiska rozprzestrzeniają się poprzez powietrze i wodę do obszarów znacznie oddalonych od źródeł ich emisji.

Poprzez swoją „wędrówkę” w środowisku TZO są wchłaniane przez organizmy żywe, gdzie następuje ich kumulacja. Niektóre TZO już w niezwykle niskich stężeniach mogą zakłócić normalne funkcjonowanie biologiczne organizmu, a tym samym zmniejszyć działanie naturalnych hormonów i innych chemicznych przekaźników informacji, zapoczątkowując kaskadę potencjalnie niebezpiecznych oddziaływań. Możemy powiedzieć, że w rejonach znacznie oddalonych od źródeł emisji TZO ich stężenia mogą osiągać wielkości zagrażające zdrowiu ludzi, zwierząt oraz stwarzać ogromne zagrożenie dla środowiska naturalnego.

TZO posiadają z reguły szereg wspólnych właściwości, a mianowicie:

- długo utrzymują się w środowisku,
- są odporne na fizyczne, chemiczne i biologiczne procesy rozkładu,
- są z reguły półlotne,
- parują stosunkowo wolno.

Substancje trwałe, posiadające tę właściwość, przedostają się zwykle do atmosfery; unoszone prądami powietrza, przemieszczają się na duże odległości, a następnie powracają na ziemię. Im zimniejszy klimat, tym mniejsza tendencja trwałych zanieczyszczeń organicznych do parowania, co powoduje gromadzenie się TZO w takich regionach jak Arktyka.

- cechują się niską rozpuszczalnością w wodzie oraz wysoką rozpuszczalnością w lipidach (tłuszczach) co nadaje im charakter lipofilowy. Trwałe substancje o tych właściwościach bioakumulują się w tkankach tłuszczowych organizmów żywych. W miarę przemieszczania się w górę łańcucha pokarmowego, stężenia tych substancji mogą zwiększać się o współczynnik wynoszący wiele tysięcy lub milionów, a także mogą szkodzić ludziom i innym organizmom nawet w tych bardzo niskich stężeniach, w jakich występują one obecnie w środowisku, dzięki przyrodzie i u ludzi.

Ponadto trwałe zanieczyszczenia organiczne mogą gromadzić się w mikro- i makroorganizmach wodnych, a te z kolei w wyniku procesów metabolicznych, mogą wytwarzać związki bardzo silnie toksyczne, a niejednokrotnie kancerogenne i mutagenne. Również tak powszechne zjawisko, jakim jest eutrofizacja, czyli nadmierne obciążenie wód powierzchniowych związkami biogennymi tj. N i P, może być źródłem zagrożenia silnymi toksynami o charakterze kancerogennym.

II. TZO a hydrosfera.

W środowisku wodnym zidentyfikowano tysiące związków organicznych i nieorganicznych, przy czym wiele z nich w bardzo niskich stężeniach poniżej 10^{-9} g/dm³, a więc na granicy oznaczalności. Stąd nie są one uwzględniane w obowiązujących przepisach dotyczących wartości dopuszczalnych stężeń. Z kolei substancje, które wybrano jako wskaźniki normowane, należące do potencjalnie szkodliwych dla zdrowia ludzi, występują w wodzie do picia w stosunkowo dużych stężeniach. Związki te można pogrupować w porządku zgodnym ze wzrostem ich właściwości toksykologicznych. Jednakże wśród różnorodnych substancji i związków znajdujących się w wodzie, na szczególną

uwagę zasługują trwałe zanieczyszczenia organiczne charakteryzujące się wysoce szkodliwym działaniem na organizmy żywe. Wg UNEP (Rada Zarządzająca Programu Ochrony Środowiska ONZ) istnieje dwanaście substancji toksycznych posiadających właściwości TZO, a mianowicie: dioksyiny i furany, polichlorowane bifenyly (PCB), heksachlorobenzen (HCB), pestycydy: DDT (p,p'-dichlorodiufenylotrichloroetan), chloran, toksafen, dieldryn, aldryn, endryn, heptachlor, i mirex. Zanieczyszczenia te w znacznym stopniu mogą zatruwać życie biologiczne w hydrosferze jak również zmieniać jej właściwości higieniczne i fizykochemiczne do tego stopnia, że woda staje się nieprzydatna do spożycia lub nie nadaje się do użycia przez ludzi i dla przemysłu spożywczego.

III. Charakterystyka wybranych TZO.

Trójhalometany (THM).

Trójhalometany są jednowęglowymi związkami chemicznymi z podstawionymi atomami fluorowców o ogólnym wzorze CHX_3 , gdzie X oznacza fluor, chlor, brom lub jod, jak również ich różne kombinacje.

Trójhalometany powstają w wodzie do picia głównie w wyniku reakcji chloru z naturalnie występującymi składnikami organicznymi i z bromkami, które mogą znajdować się w wodzie.

Jednym z etapów powstawania THM jest chlorowanie wody będące procesem jednostkowym w cyklu technologicznym jej uzdatniania. Powstają wówczas chloroorganiczne mikrozanieczyszczenia, a mianowicie trójhalometan (THM); chloroform; bromodwuchlorometan oraz bromoform. Prawdopodobnie ich prekursorami są naturalne kwasy humusowe, występujące w wodzie w postaci zawiesiny. Ze zwiększoną zawartością THM w wodzie wiąże się zwiększenie zapadalności na choroby nowotworowe układu pokarmowego i moczowego.

Polichlorowane bifenyly (PCB_s).

PCBs należą do związków chemicznych praktycznie nieulegających biodegradacji.

Drogą łańcuchów troficznych mogą kumulować się w organizmach ludzi, wywołując uszkodzenia wątroby, nerek i śledziony. Stwierdzono również, że polichlorowane bifenyly mają poważny wpływ na zapis genetyczny w komórkach człowieka i działanie kancerogenne.

Zagrożenie, jakie stanowią PCBs dla organizmów żywych związane jest z toksycznością niektórych związków z tej grupy oraz możliwością ich kumulacji w tkance tłuszczowej (właściwości lipofilowe).

Obecność PCBs stwierdza się nie tylko w glebach, w miejscach awarii urządzeń, ale również w wodach powierzchniowych i w ujęciach wód gruntowych, czyli występujących głębiej, w strefie saturacji, nad którą znajduje się strefa aeracji, pełniąca rolę filtra dla zasilających te wody opadów atmosferycznych, wykorzystywane głównie w rolnictwie, a także do celów komunalnych, i głębinowych czyli znajdujących się głęboko pod powierzchnią ziemi i izolowane od niej całkowicie wieloma kompleksami utworów nieprzepuszczalnych, nie odnawiane i nie zasilane, często silnie zmineralizowane, bez większego znaczenia gospodarczego. Wykryto je także w pożywieniu, m.in. w mięsie zwierząt hodowlanych także ryb oraz w mleku.

Zagrożenie PCBs dla środowiska uwarunkowane jest nie tylko ich wysoką toksycznością, ale przede wszystkim tym, że poddane pirolizie przekształcają się w znacznie bardziej toksyczne polichlorowane dibenzodioksyn i polichlorowane dibenzofurany. W związku z tym spalanie odpadów zawierających PCBs jest realizowane w ściśle określonych warunkach technologicznych pod stałą ochroną.

Dioksyiny i furany.

Dioksyiny i furany to przyjęta powszechnie nazwa dla polichlorodibenzodioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów. Jest to olbrzymia grupa substancji chemicznych (ksenobiotyków), przedostających się do środowiska wskutek działalności produkcyjnej człowieka.

Dioksyiny i furany są trucizną o powolnym, ale skutecznym działaniu, a ich wpływ na

powstawanie zwyrodnień w organizmach żywych i obniżanie odporności na choroby może nastąpić dopiero w następnych pokoleniach, czego dowodem jest, iż w przeciwieństwie do większości znanych substancji i leków TCDD nie są rozkładane w organizmie.

PCDDs i PCDFs są to związki słabo rozpuszczalne w wodzie, jak też wielu rozpuszczalnikach organicznych. Akumulują i utrwalają się w glebie, gdzie mogą istnieć długie lata. Z gleby są w pewnym stopniu przyswajane przez rośliny, które są pokarmem dla zwierząt, a dzięki dobrej rozpuszczalności w tłuszczach wykazują zdolność akumulacji w organizmach zwierzęcych. Do środowiska wodnego przedostają się wraz ze ściekami z przemysłu jak również podczas spalania odpadków, węgla i chlorowanych pestycydów.

Dioksyny i furany ulegają rozkładowi w świetle UV oraz podczas spalania w wysokich temperaturach przy dostępie tlenu.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

WWA jest to grupa substancji chemicznych o charakterze wysoce lipofilowym czyli wykazujących duże powinowactwo do cząsteczek tłuszczów i substancji tłuszczopodobnych.

Naturalnymi źródłami WWA są: biosynteza, naturalne pożary i procesy degradacji materiału organicznego. Dodatkowym źródłem WWA są lotne pyły i popioły powstające ze spalania paliw lub utylizacji odpadów. WWA występujące w wodzie pochodzą z zanieczyszczeń przenoszonych przez wody opadowe, absorpcji gazowych zanieczyszczeń, a także ze ścieków.

WWA mogą być endogenne syntetyzowane przez niektóre bakterie i rośliny. Biosynteza WWA może zachodzić w bakteriach, grzybach i roślinach w warunkach aerobowych i anaerobowych. Stwierdzono również powstanie WWA w osadach dennych w warunkach beztlenowych jak również endogennej syntezy w komórkach glonów. W wodach naturalnych WWA występują w postaci rozpuszczonej oraz w formie substancji zaadsorbowanych na cząstkach stałych.

Obecność detergentów wielokrotnie zwiększa ich rozpuszczalność, dlatego stężenia tych substancji w wodach powierzchniowych są znacznie większe aniżeli w wodach głębinowych.

Do typowych substancji WWA należą:

Benzo(a)piren [B(a)P] – silnie kancerogenny
Benzo(b)fluoranten [B(b)F] – średnio kancerogenny

Benzo(k)fluoranten [B(k)F] – nie kancerogenny
Benzo(ghi)perylene [B(ghi)Per] – nie kancerogenny

Indeni(1,2,3-c.d)piren [IP] – słabo kancerogenny
Fluoranten [F] – nie kancerogenny

Przyjęto, że suma tych substancji w wodach głębinowych może wynosić ok. 50 ng/dm³, a w wodach wodociągowych, uzyskanych z wód podziemnych – ok. 100 ng/dm³. Woda zawierająca więcej niż 150 ng/dm³ WWA budzi zastrzeżenia, natomiast woda o stężeniu WWA większym niż 20 ng/dm³ nie powinna być wykorzystywana dla potrzeb ludności.

Generalnie WWA wykazują właściwości nie tylko kancerogenne i kokancerogenne, ale również mutagenne i teratogenne. Mogą one też powodować efekty synergiczne z innymi zanieczyszczeniami, np. z metalami ciężkimi.

IV. Skutki zdrowotne i działania zapobiegawcze.

Trwałe zanieczyszczenia organiczne jako związki bardzo silnie toksyczne powodują bardzo duże zagrożenie dla światowego ekosystemu. Jest jednak rzeczą zrozumiałą, że jeśli TZO mogą szkodzić zdrowiu ludzkiemu i ekosystemom tysiące kilometrów od ich źródeł, to mogą również powodować podobne, a nawet większe szkody w miejscach ich powstawania i w ich pobliżu.

Poważne zainteresowanie i zaniepokojenie zagrożeniami powodowanymi przez TZO datuje się od końca lat sześćdziesiątych, kiedy to zaczęto gromadzić dowody szkód, jakie doznały ryby, ptaki i ssaki w Wielkich Jeziorach Ameryki Północnej i wokół nich. W niektórych przypadkach, dominujące źródła TZO znajdowały się stosunkowo blisko,

w innych zaś znajdowały się w odległości tysięcy kilometrów.

Udokumentowane szkody szczególnie często występowały u gatunków znajdujących się na szczycie piramidy troficznej – u wyższych drapieżników. Do owych szkód należały:

- niewydolność rozrodcza i spadek liczebności populacji,
- nieprawidłowe funkcjonowanie tarczycy i inne dysfunkcje układu hormonalnego,
- feminizacja samców i maskulinizacja samic,
- upośledzenie układu odpornościowego,
- nieprawidłowe zachowania,
- guzy i nowotwory,
- poważne braki wrodzone.

W ciągu następnych lat zgromadzono przekonujące dowody, wiążące narażenie ludzi na konkretne TZO lub kategorie TZO z:

- występującymi w wielu miejscach nowotworami i guzami,
- upośledzeniem neurobehawioralnym, w tym zaburzeniami uczenia się, uzyskiwaniem obniżonych wyników w standardowych testach oraz zmianami temperamentu,
- zmianami układu odpornościowego,
- niedoborami reprodukcyjnymi i zaburzeniami związanymi z płcią,
- skróconym okresem laktacji u karmiących matek,
- chorobami takimi jak endometrioza (bolesne, chroniczne zaburzenie ginekologiczne, w którym tkanki, wyściełające normalne wnętrze macicy występują poza nią),
- zwiększoną zapadalnością na cukrzycę itd.

Można powiedzieć, że ludzie narażeni są na kontakt z TZO poprzez spożywaną żywność oraz wodę lub w ekstremalnych sytuacjach tzn. w pobliżu źródeł emisji TZO mogą być narażeni także poprzez wdychanie i kontakt ze skórą.

Wystawianie na działanie TZO jest często bardzo wyraźne tam, gdzie codzienna dieta oparta jest na spożywaniu dużych ilości żywności pochodzącej od dzikich zwierząt, a zwłaszcza ryb, ssaków morskich i innych organizmów wodnych. Do najlepiej udokumentowanych spośród wysoce narażonych populacji należą narody tubylcze, zamieszkujące regiony polarne, bardzo oddalone od większości źródeł TZO. Jednak

znacząco skażone trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi może być również zwykle mięso zwierząt hodowlanych oraz produkty mleczne na terenach tropikalnych i strefy umiarkowanej. Te same TZO, które przemieszczają się na duże odległości unoszone prądami powietrza, oraz poprzez wodę mogą także przemieszczać się na mniejsze odległości, powodując skażenie pastwisk, na których wypasa się bydło.

W dalszym ciągu jednak dużym zagrożeniem pod względem dostarczania TZO organizmom żywym jest woda, której udział w dziennym spożyciu obejmuje bezpośrednio wprowadzenie do organizmu substancji w niej zawartych oraz wprowadzenie tych substancji drogami pośrednimi, jakim jest wdychanie lotnych substancji i kontakt poprzez skórę.

Dlatego dla związków chemicznych, które powodują efekty toksyczne Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) w swych wytycznych ustaliła zalecane dopuszczalne wartości założone na podstawie tolerowanego spożycia (TDI), które określono w sposób następujący:

$$TDI = \frac{NOAEL \text{ lub } LOAEL}{UF}$$

gdzie:

NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) poziom, przy którym nie zaobserwowano występowania szkodliwego efektu,

LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect) – najniższy poziom zaobserwowanego wystąpienia szkodliwego efektu

UF (Uncertainly Factor) – współczynnik niepewności

Natomiast zalecana dopuszczalna wartość GV może być obliczana na podstawie wartości TDI w następujący sposób:

$$GV = \frac{TDI * bw * P}{C}$$

gdzie:

bw – masa ciała,

P – część wartości TDI przypadająca na wodę do picia,

C – dzienne spożycie wody.

Jak widzimy trwałe zanieczyszczenia organiczne są niewątpliwie ogromnym zagrożeniem stąd najważniejszym celem byłoby stworzenie systematycznego i długofalowego Programu Działania, (w którym uczestniczyć będą wszystkie kraje) na rzecz wyeliminowania TZO oraz ich istotnych źródeł. Jest to jedyny tryb działania, który może z czasem wyeliminować zagrożenia, powodowane przez TZO.

Jednakże pomimo tego TZO pozostaną w środowisku i łańcuchu pokarmowym przez dłuższy czas, nawet po praktycznym wdrożeniu ogólnosięwiatowych przedsięwzięć na rzecz ich wyeliminowania. Dlatego też często niezbędne i właściwe będą przejściowe zasady zarządzania TZO, obowiązujące w okresie wprowadzania i wchodzenia w życie bardziej długoterminowych reżimów stopniowej ich eliminacji.

W ramach globalnych działań na rzecz zidentyfikowania i wyeliminowania TZO, należy podjąć energiczne programy badania toksyczności, skierowane na liczne substancje chemiczne, których toksyczne oddziaływania pozostają nieznane, oceniając owe substancje chemiczne zarówno indywidualnie, jak i w połączeniu z innymi i zajmując się szerokim zakresem powodowanych przez nie skutków zdrowotnych, włączając w to rakotwórczość i mutagenność, aktywność endokrynologiczną oraz toksyczność rozwojową, odpornościową, neurologiczną i dotyczącą rozrodu. Tam, gdzie pozostaje niepewność, co do oddziaływania jakiegoś TZO, powinno się podejmować działania zgodne z zasadą ostrożności, która opiera się na uwzględnianiu wagi dowodów, przy czym szczególną uwagę zwraca się na ryzyko dla płodów, dzieci i innych wrażliwych populacji.

BIBLIOGRAFIA:

[1] *Podstawy ekotoksykologii* – Paweł Rejmer – *Ekoinżynieria* 1997

[2] *Guidelines for drinking-water quality; second edition vol. 1*

[3] *Persistent Organic Pollutants – POPs* – © 1998 Physicians for Social Responsibility, Inc.

[4] *Organic micropollutants in drinking water. Technical Report TR 159 Water research*

[5] Centre. Marlow 1981 – Fielding M., Gibson T., James H., Mccloughlin K., Steel C.

[6] *Genotoxicity and toxicity of cyanobacteria from reservoirs surface water determined in the SOS Cromotest, IV Międzynarodowa konferencja "Zaopatrzenie w wodę, jakość i*

ochrona wód", Kraków 2000 – Demkowicz-Dobrzański

[7] *Zakwity sinic w ocenie jakości wody ujmowanej na cele wodociągowe – Mat. Konf. –*

„Problemy inżynierii środowiska u progu nowego tysiąclecia” – Wrocław 2000