

# CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

Vybrané typy environmentálních polutantů

(04/04)

Polychlorované bifenyly (PCBs)

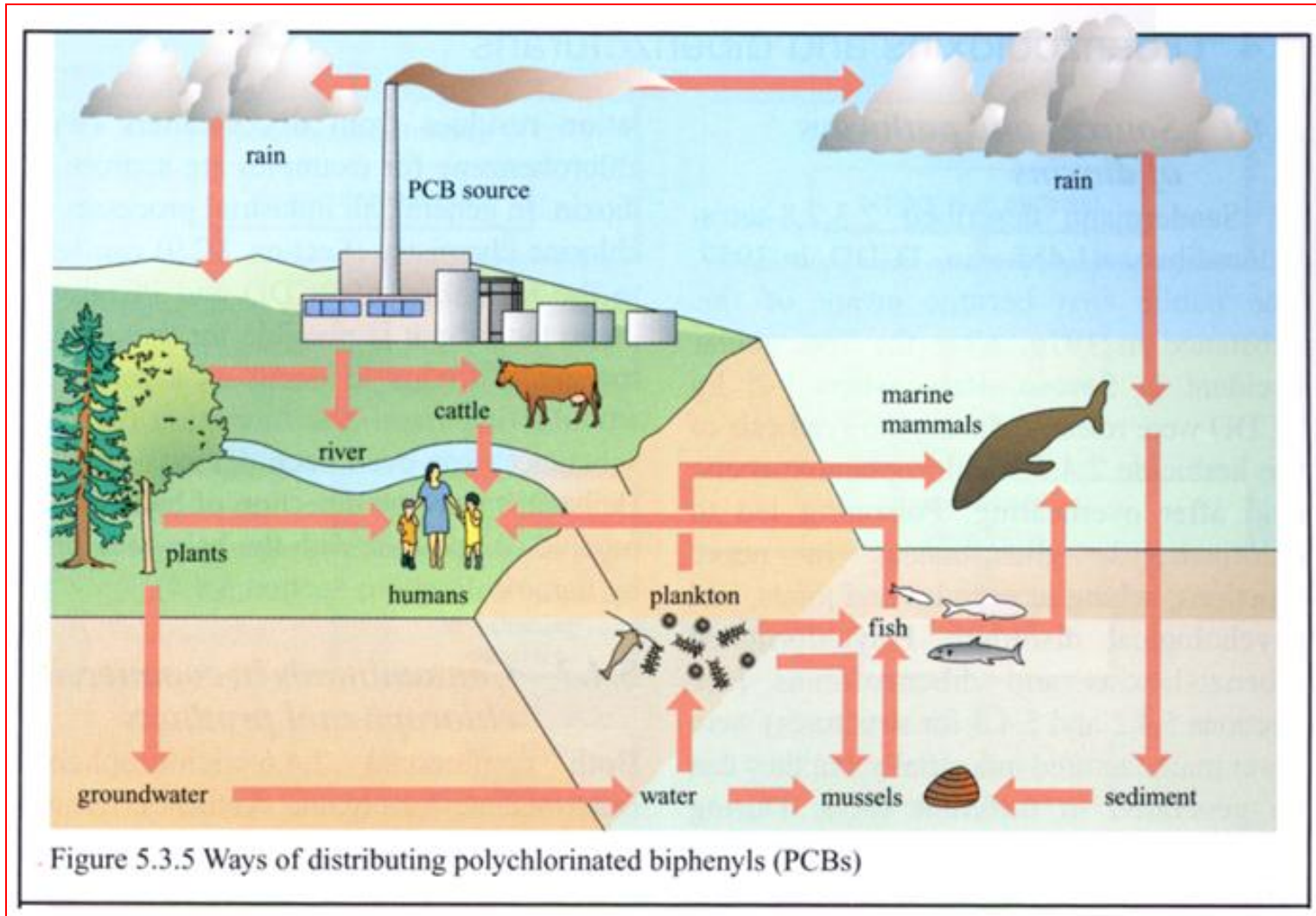
Osud, účinky

Ivan Holoubek

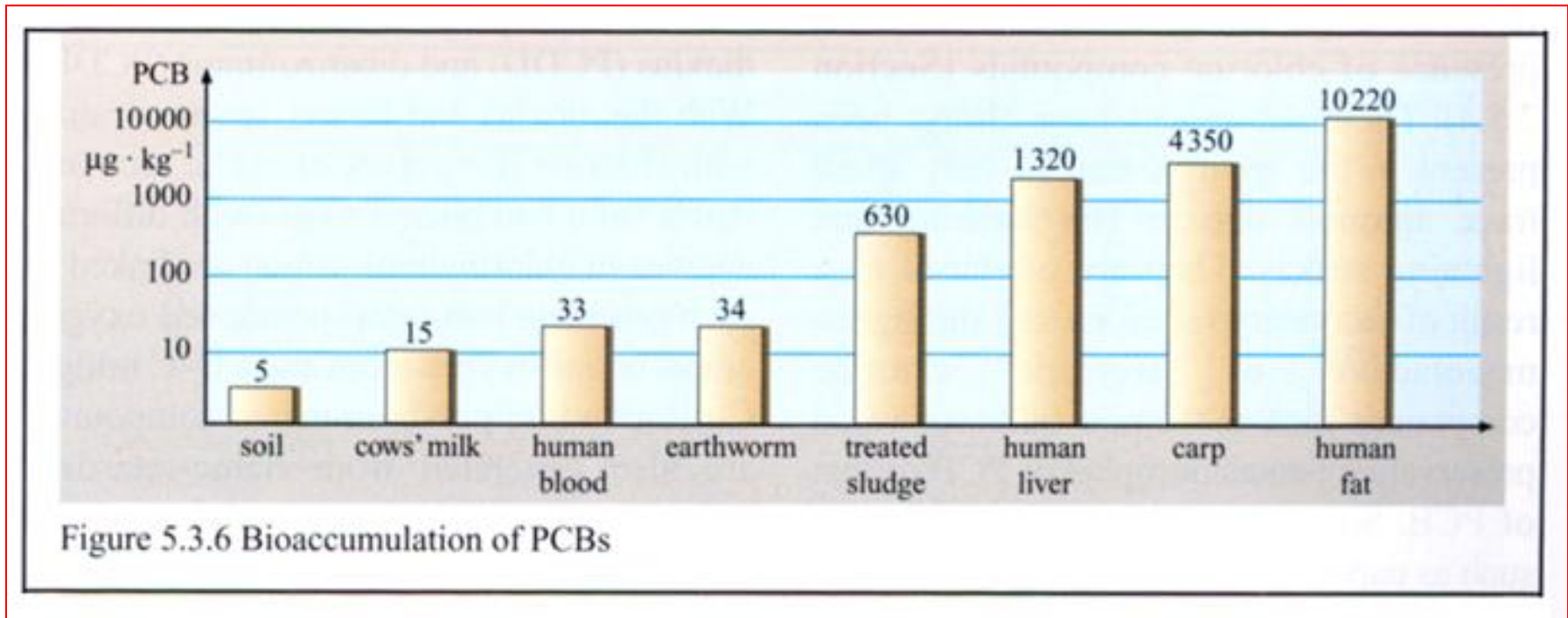
**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

**[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>**

# Cesty distribuce PCBs



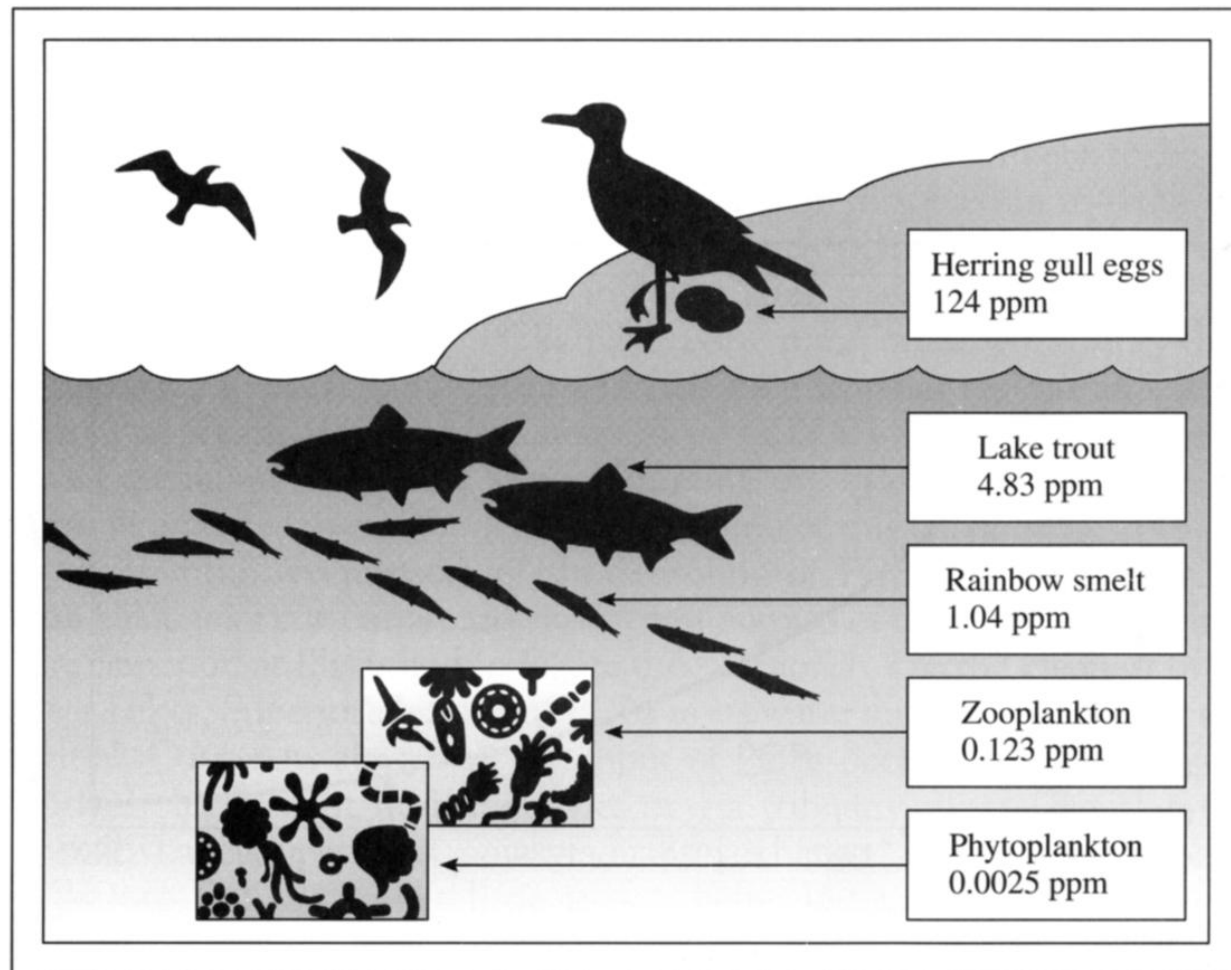
# Bioakumulace PCBs



# 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]	[%]	
<b>Terrestrické a pobřežní oblasti</b>			
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	
<b>Celkem (A)</b>	<b>143 000</b>	<b>39</b>	
<b>Otevřený oceán</b>			
Ovzduší	790	0,21	
Mořská voda	230 000	61	
Sediment	110	0,03	
Biota	270	0,07	
<b>Celkem (B)</b>	<b>231 000</b>	<b>61</b>	
<b>Celkové zatížení (A + B)</b>	<b>374 000</b>	<b>100</b>	<b>31</b>
Degradováno a spáleno	43 000		4
Zásoby	783 000		65
<b>Světová produkce</b>	<b>1 200 000</b>		<b>100</b>

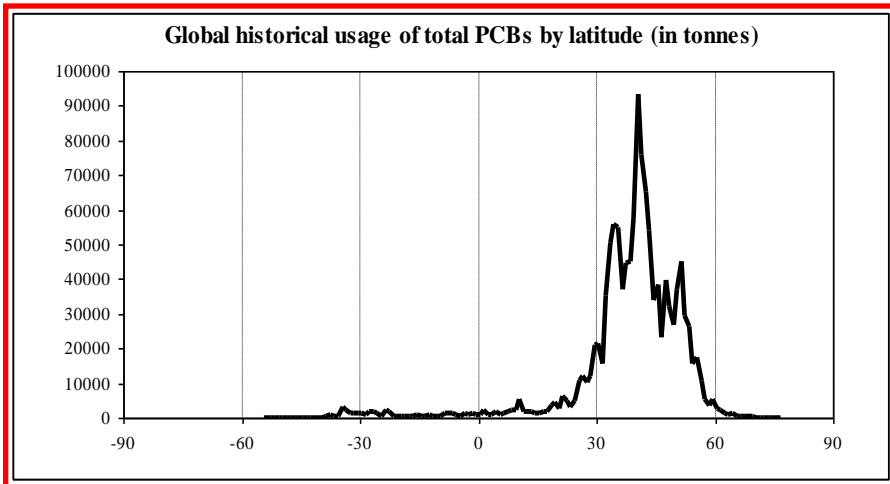
používané produkty a produkty deponované na skládkách

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

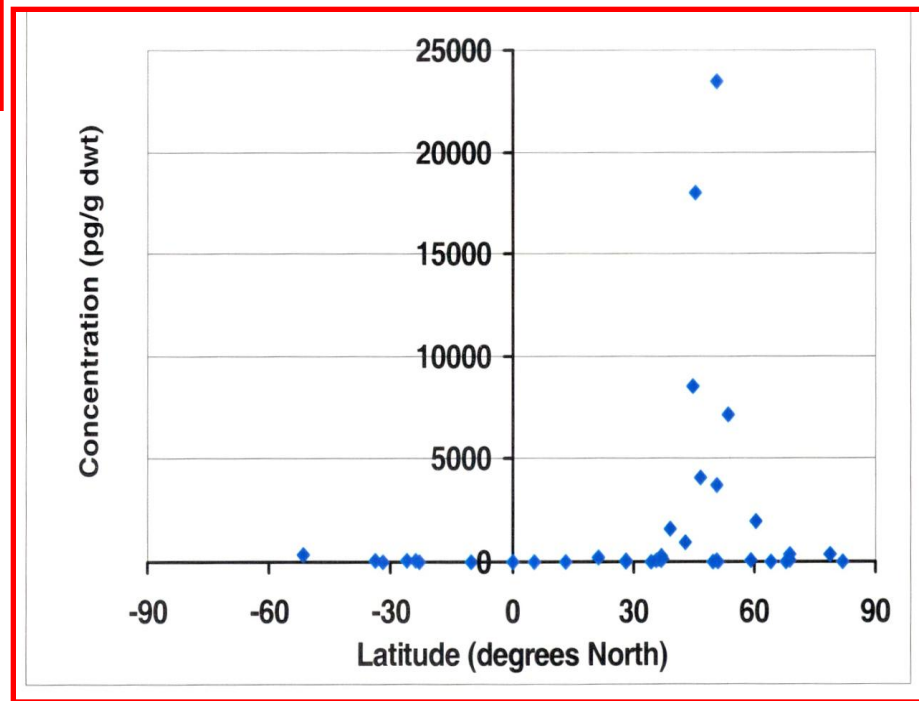
<http://recetox.muni.cz>



# Globální distribuce PCBs a kontaminace půdy

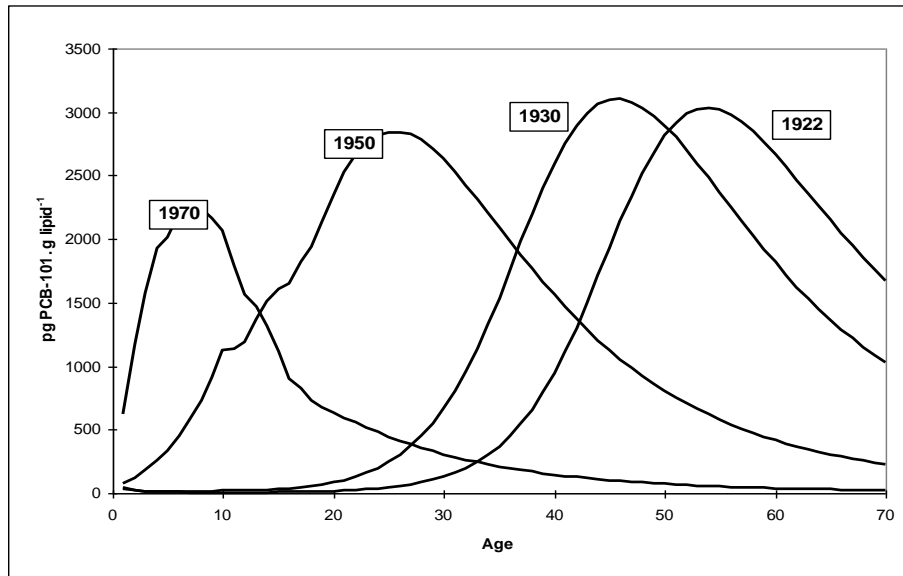


## Použité PCBs

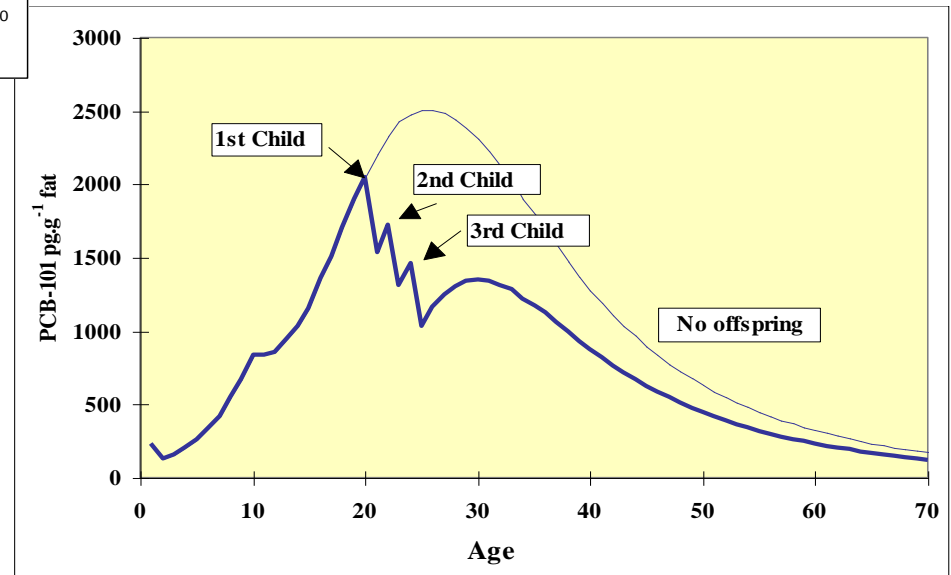


## Hladiny v půdách

# 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

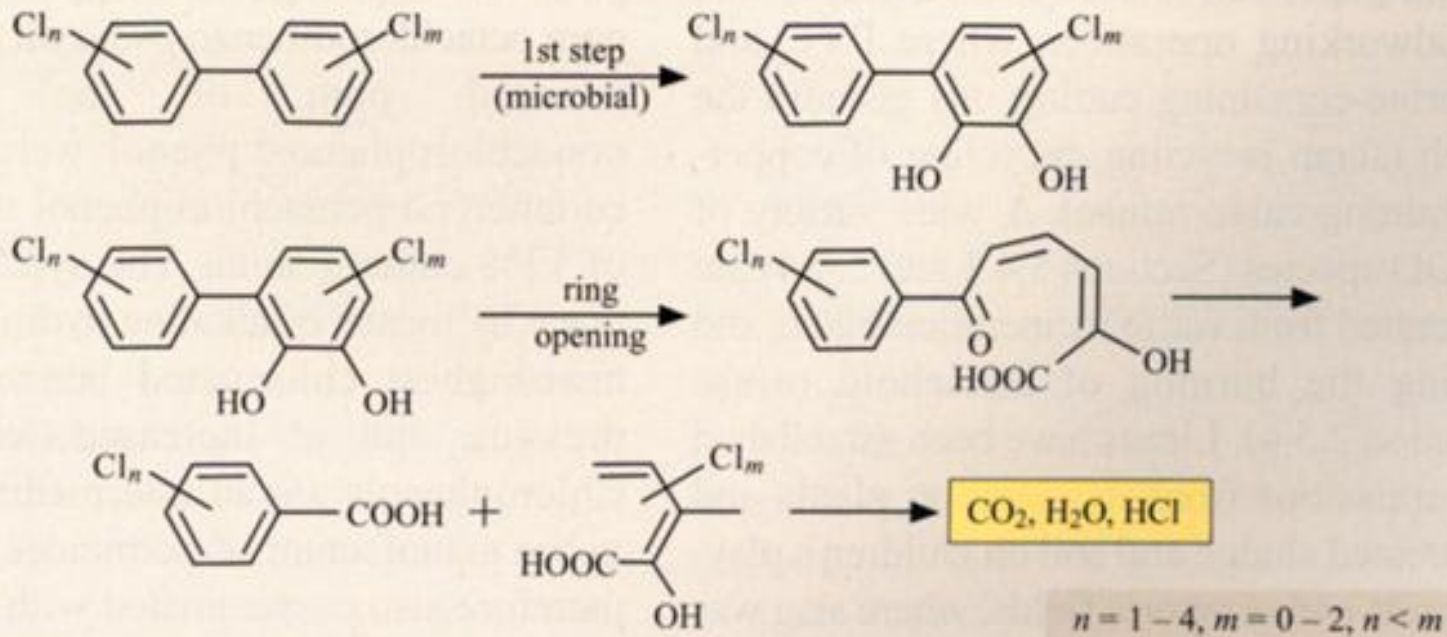
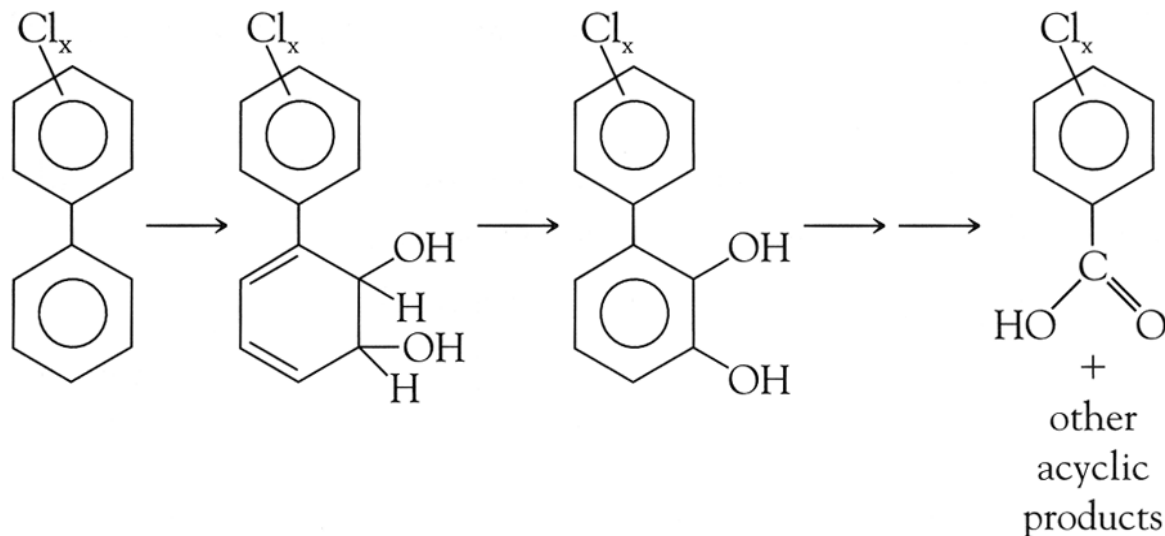


Figure 5.3.7 Decomposition of PCBs

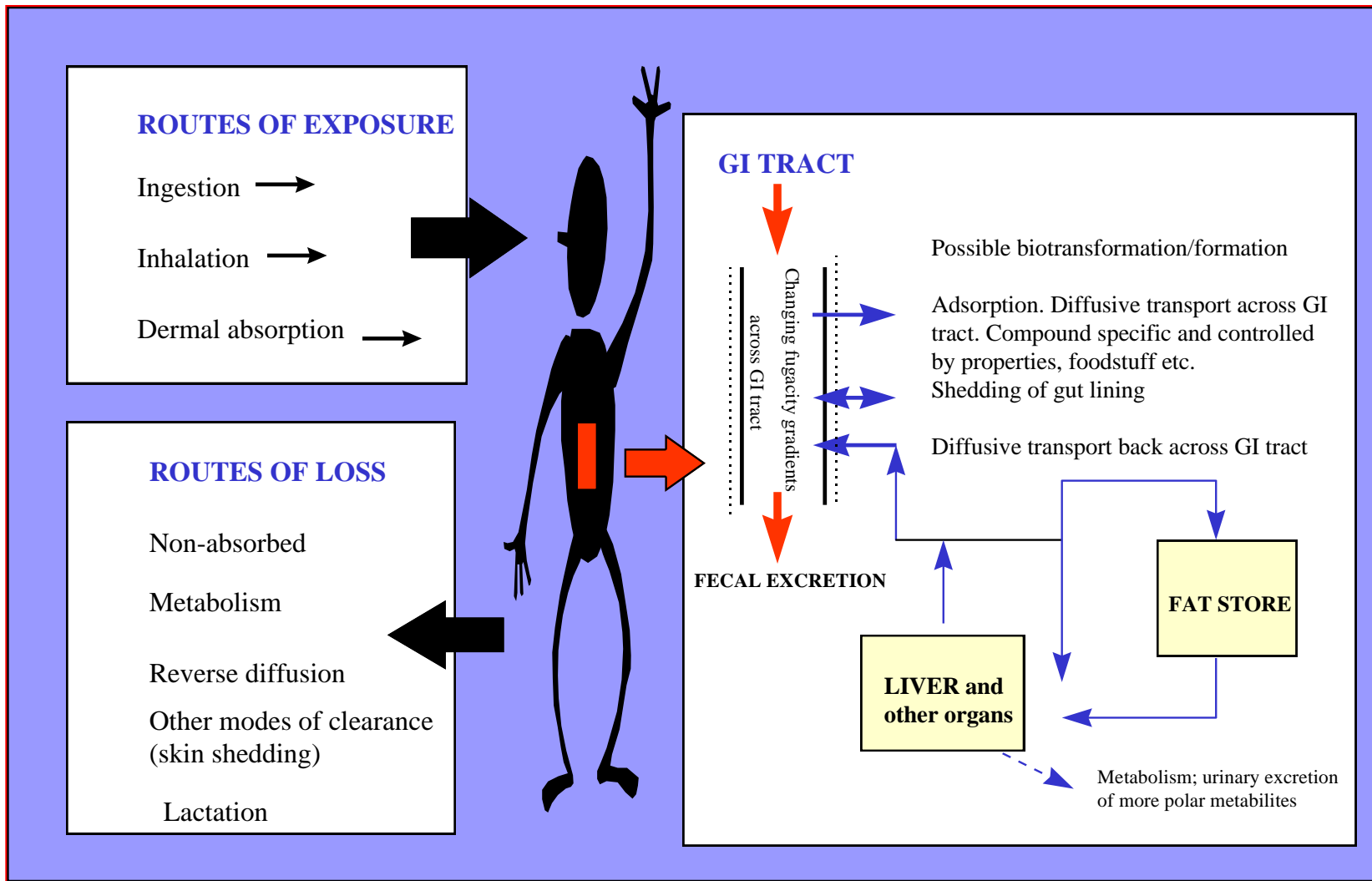


# Aerobní rozklad PCBs

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



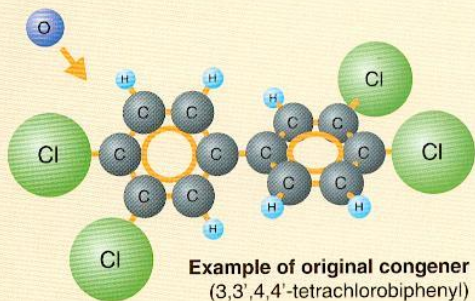
# Schéma expozičního metabolismu a transformace POPs v lidském organismu



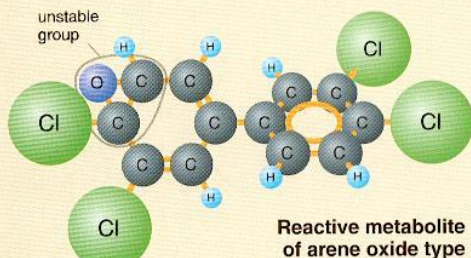
# Metabolismus PCBs

## Metabolism of PCBs

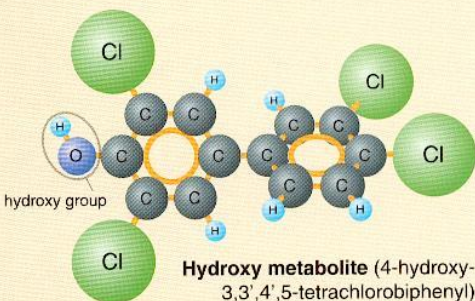
Metabolism of a PCB usually begins with oxidation (the addition of oxygen) under the influence of an enzyme of the cytochrome P450 type. Here we shall look at how this affects one of the dioxin-like PCB congeners.



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.

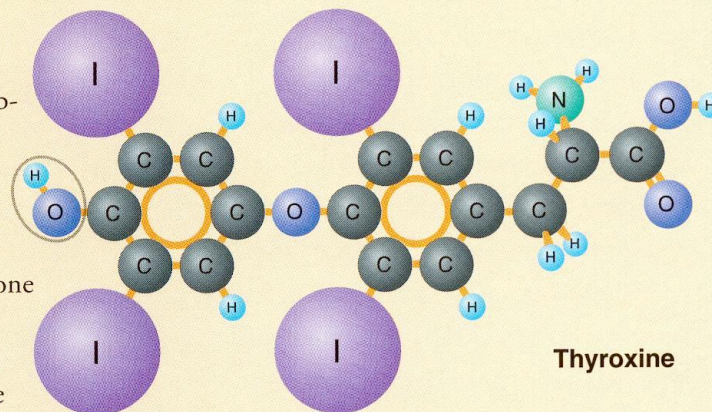


The unstable group is quickly broken up and usually replaced by a hydroxy group, in some cases (as here) after the oxygen atom has changed places with a chlorine atom. The hydroxy group makes the molecule relatively soluble in water, which normally enables it to be rapidly

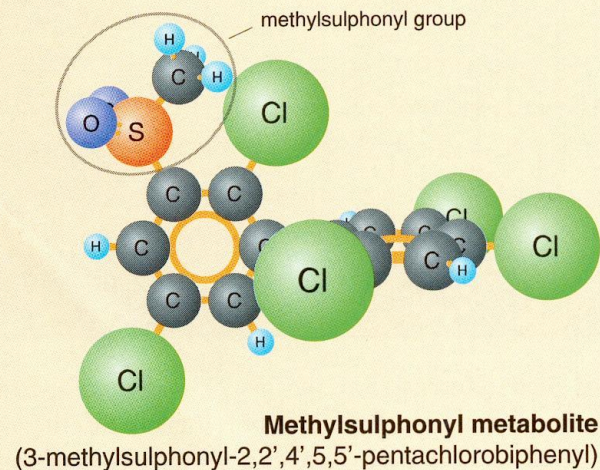


excreted.

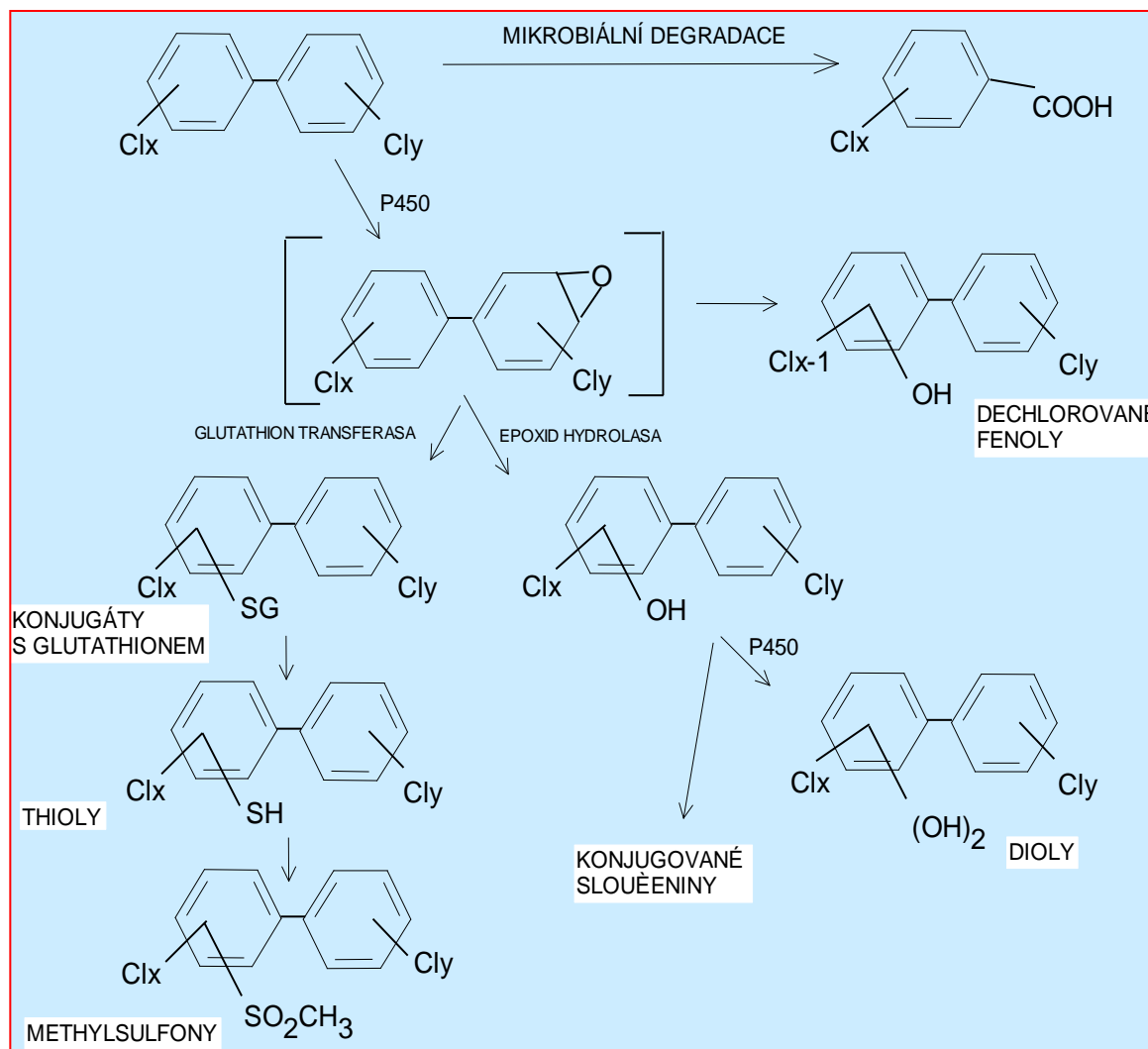
However, the hydroxy metabolite shown above has certain similarities to the thyroid hormone thyroxine. As a result, it is retained in the body after all.



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.

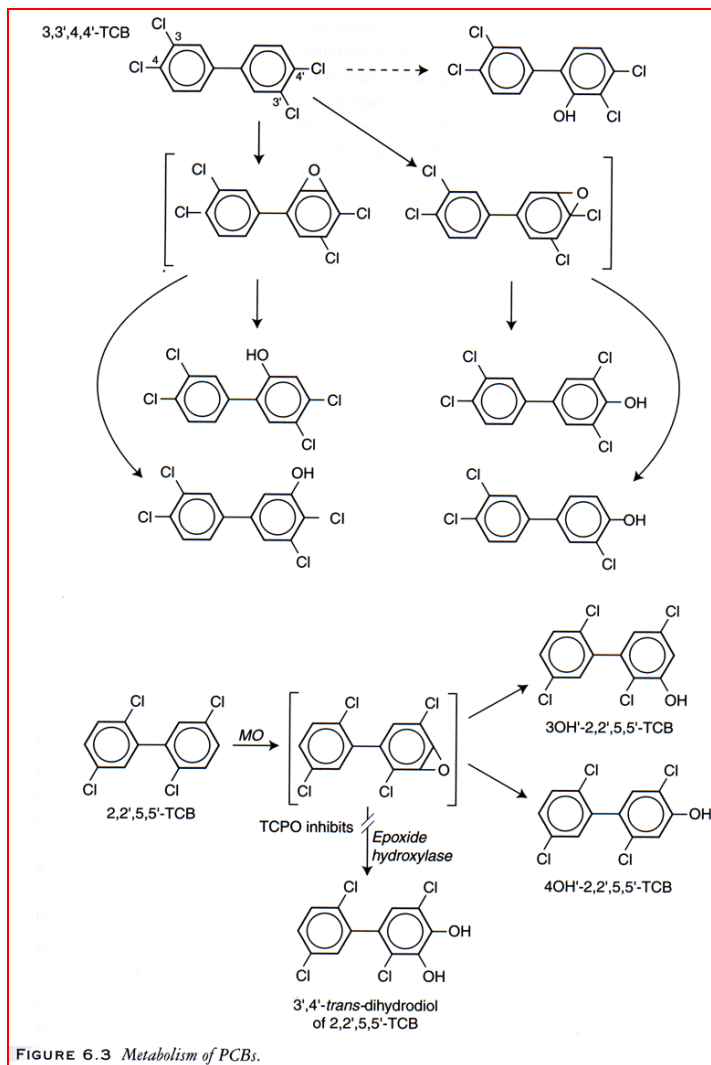


# Schéma metabolické transformace PCBs

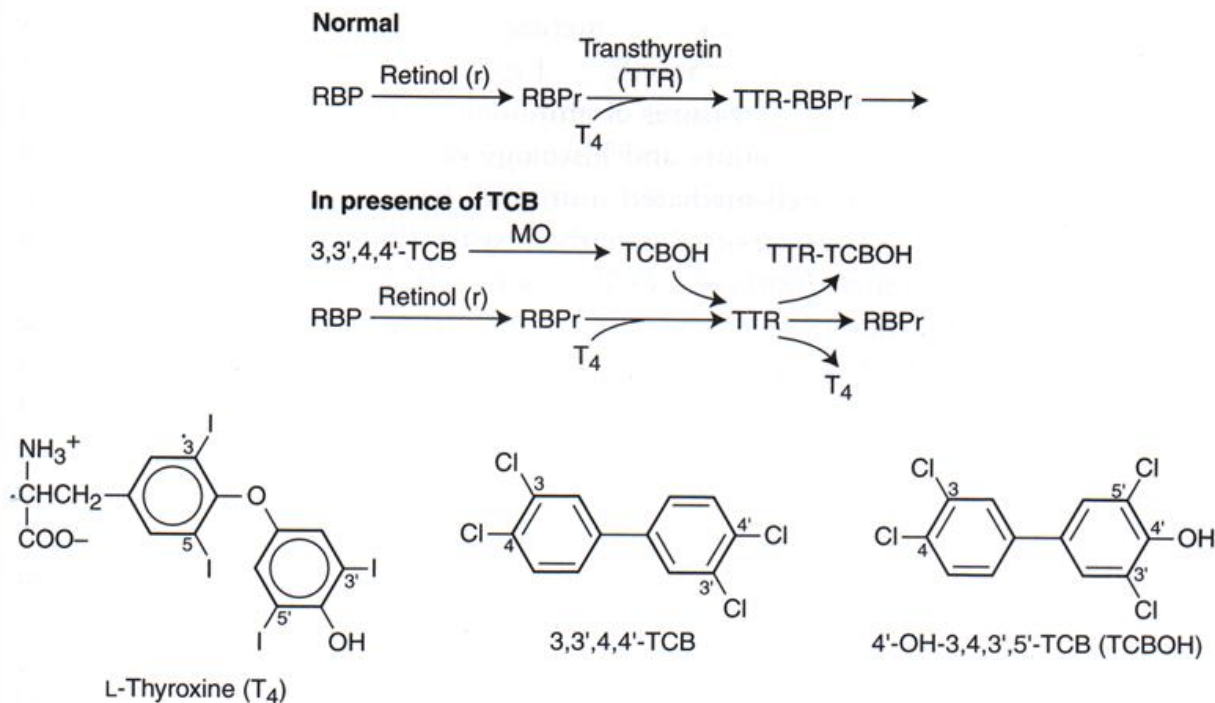




# Metabolismus PCBs



# Antagonismus thyroxinu

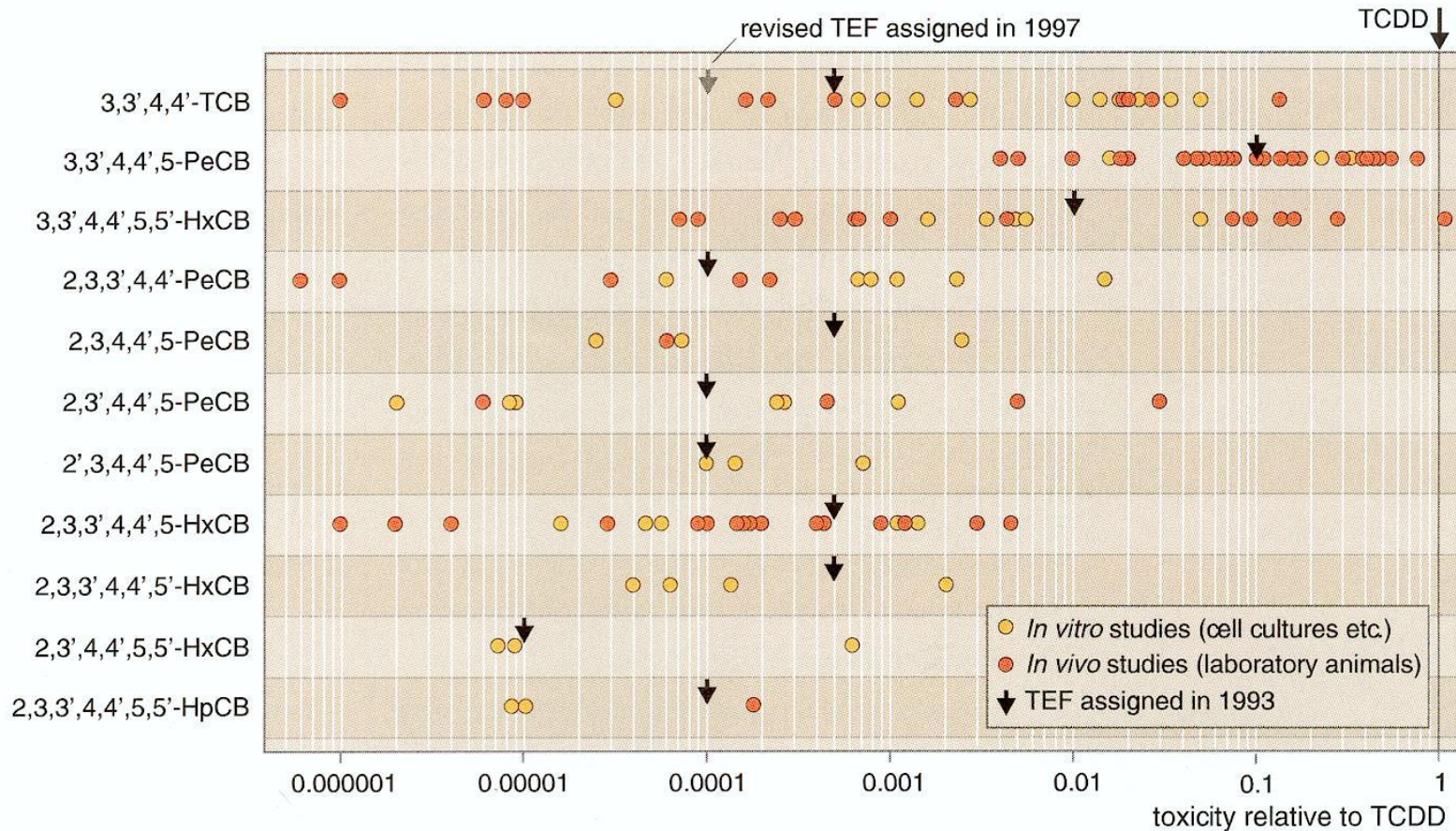


**FIGURE 6.5** Thyroxine antagonism. Mechanism of toxicity of a polychlorinated biphenyl. Retinol (r) binds to retinol-binding protein (RBP), which is then attached to transthyretin (TTR). Thyroxine (T<sub>4</sub>) binds to TTR and is transported via the blood in this form. The coplanar PCB, 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (3,3',4,4'-PCB) is converted into hydroxymetabolites by the inducible cytochrome P450 called P4501A1. The metabolite 4'-OH-3,3',4,3',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:

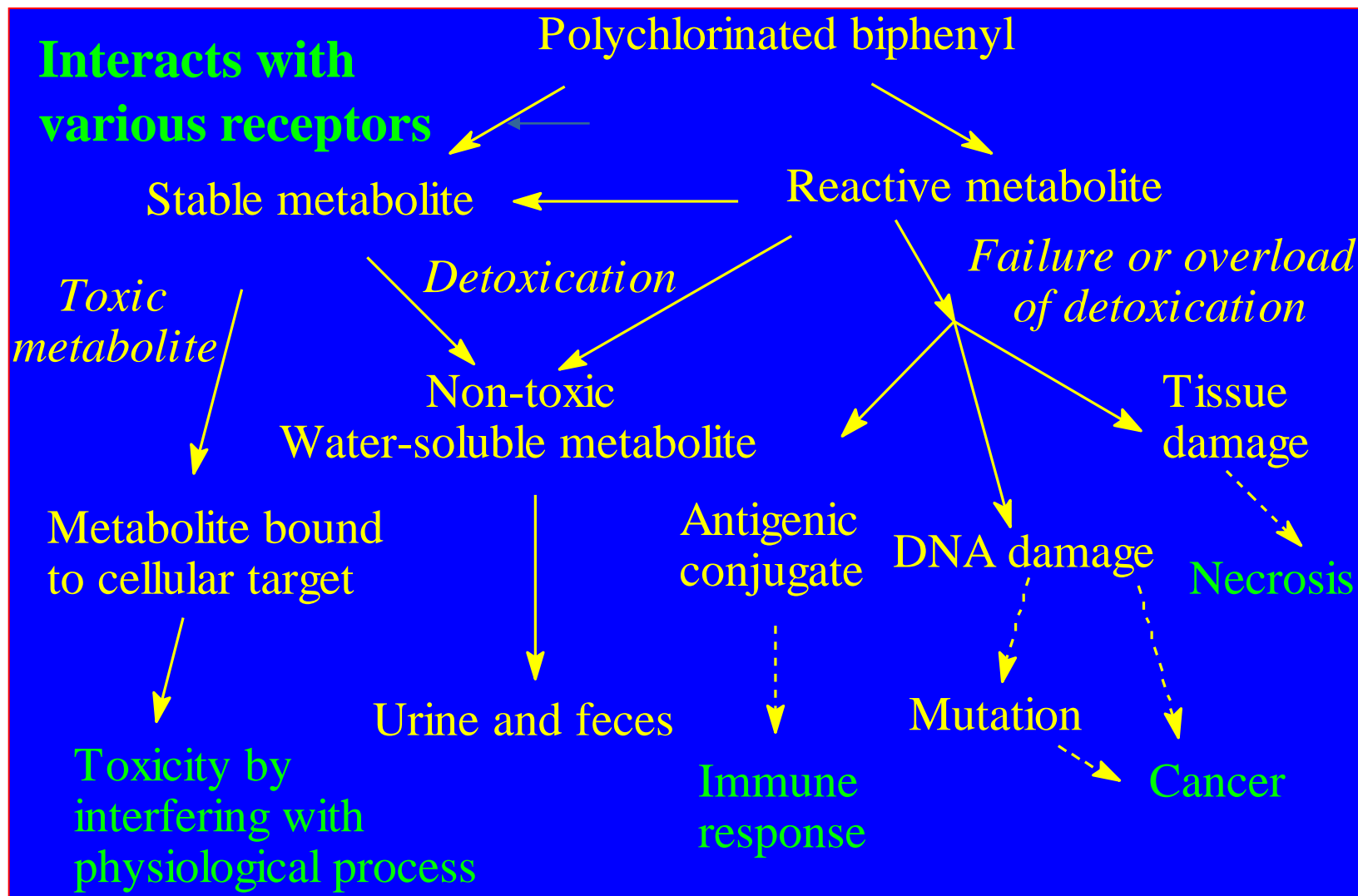
kůži  
žlázách  
nehtech, mukózních  
membránách  
játrech  
plíce  
sérové lipidy  
imunitní systém  
ženském reprodukčním  
systému  
nervovém systému  
placentě  
novorozencích

## 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

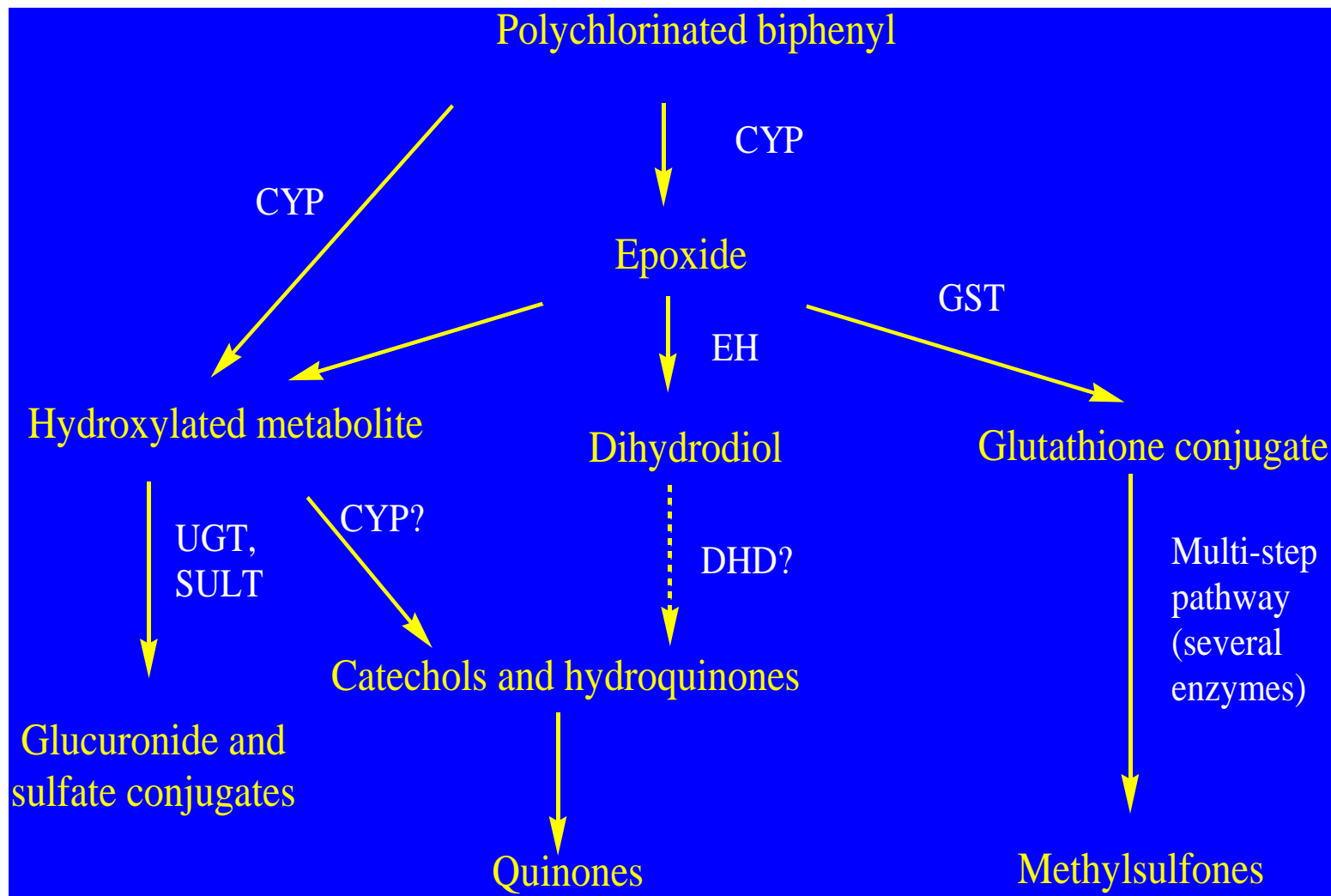
Obecně, PCB s jedním nebo více Cl v ortho polohách jsou **persistentnější než kongenery nesubstituované v ortho polohách.**

**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.

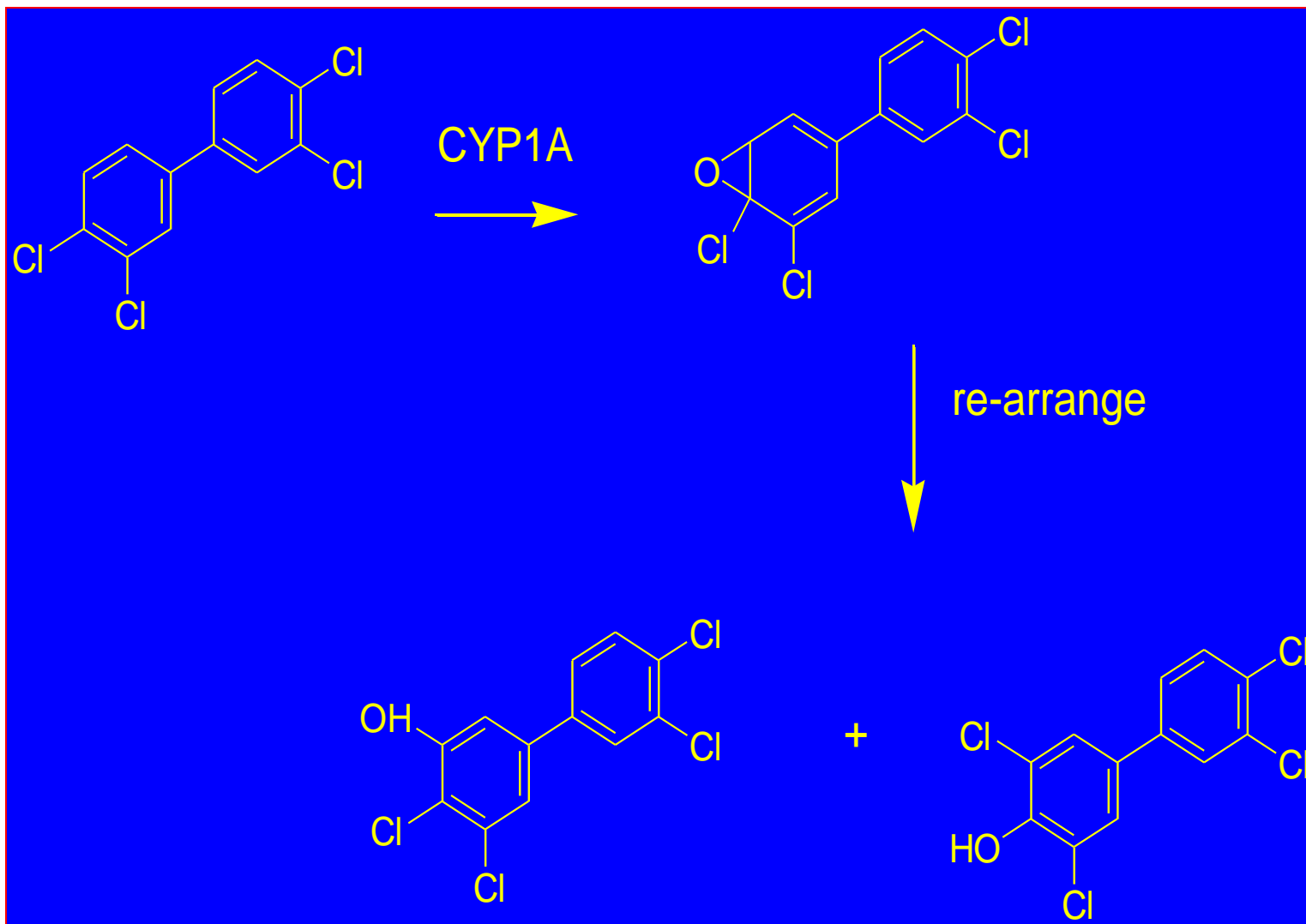
TCB je nejprve **metabolizován cytochromem P450 (CYP1A)** na **epoxydy**.

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

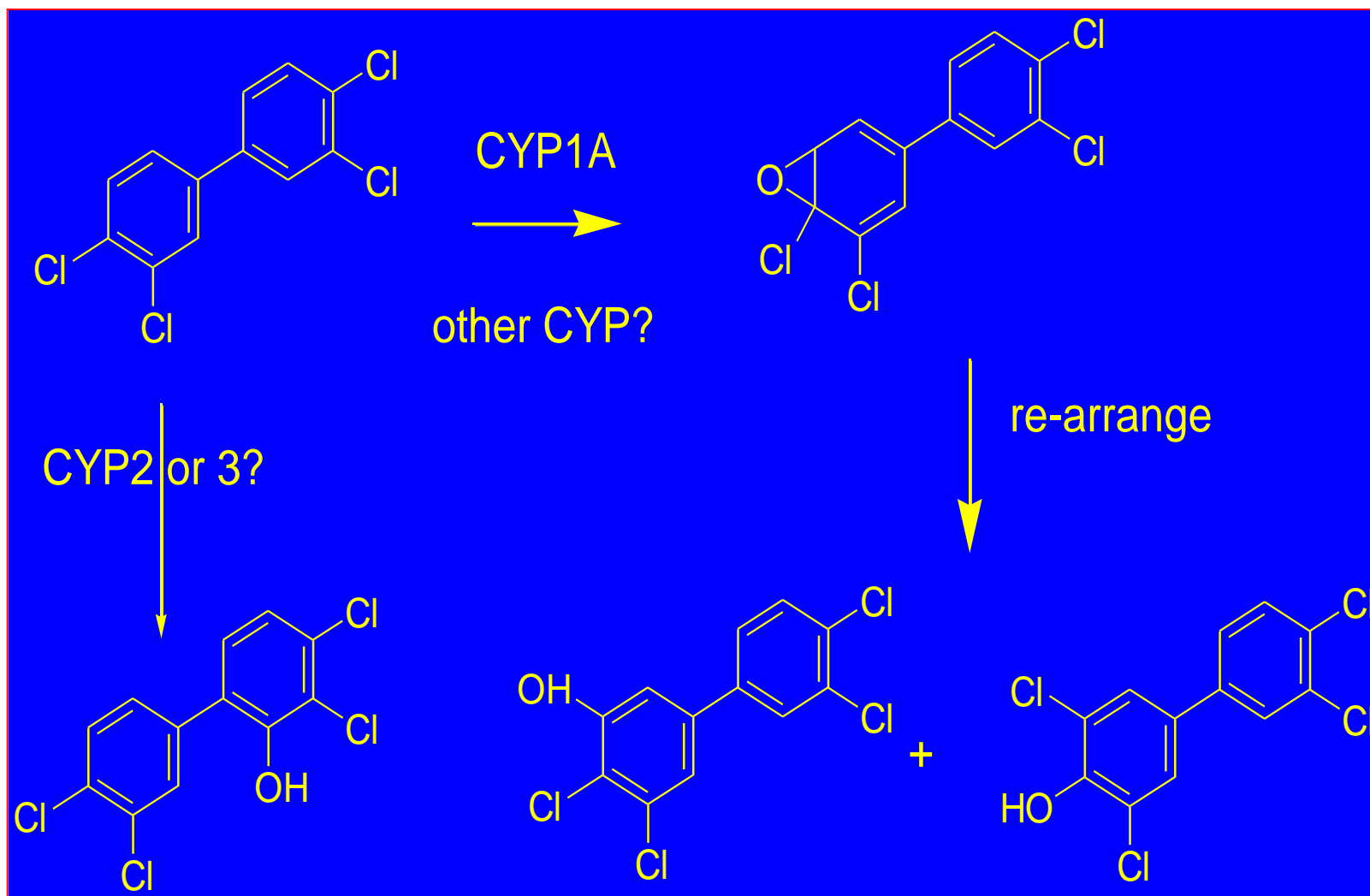
**Hydroxylované metabolity** mohou být **oxydovány na katechol a hydrochinon metabolity** nebo **konjugovány na sulfáty** nebo **glukuronidy**.

**GSH konjugáty** jsou přeměňovány na **kyselinu merkapturovou** nebo **methylsulfonové metabolity**.

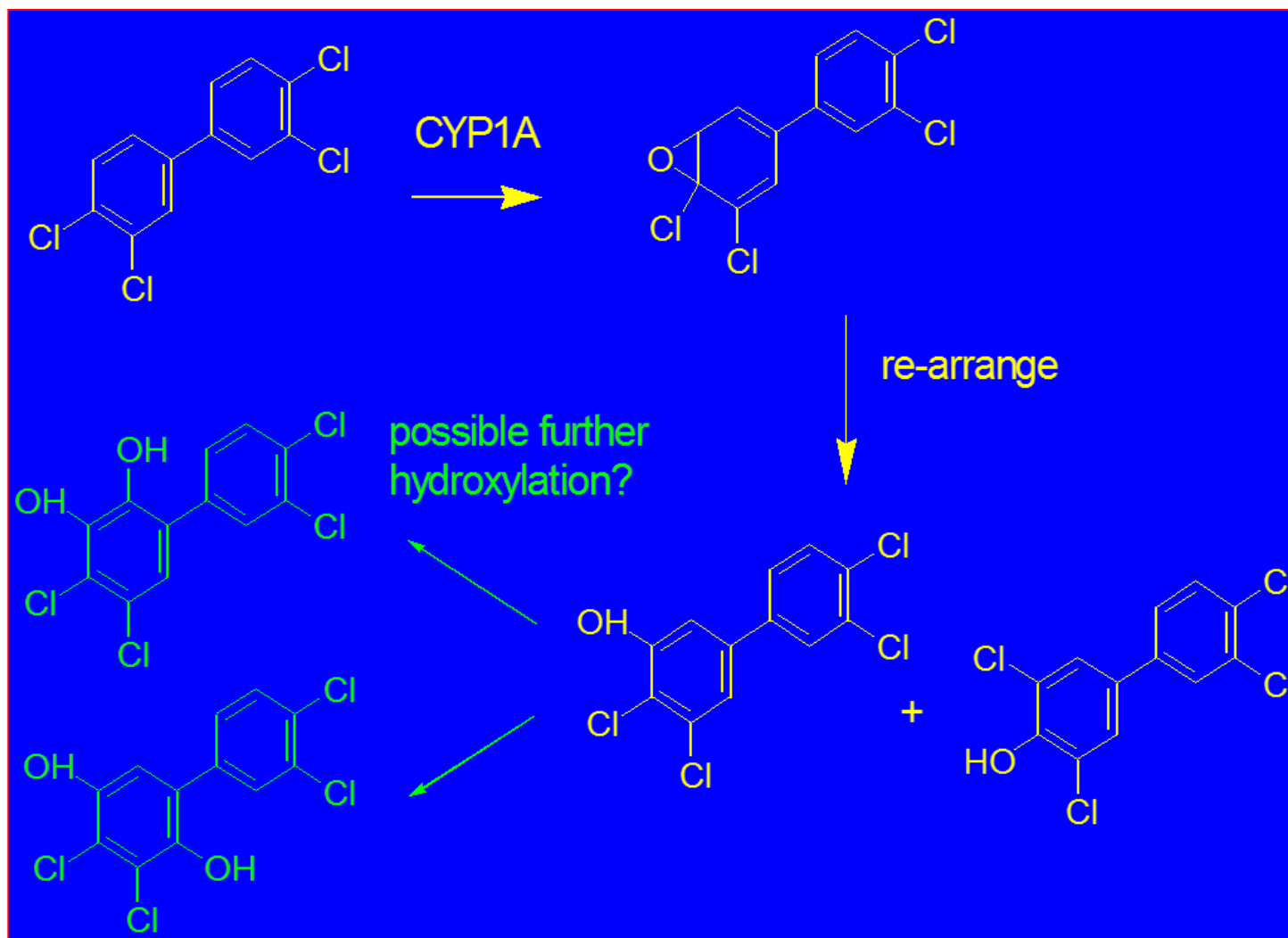
# PCB-77



# 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



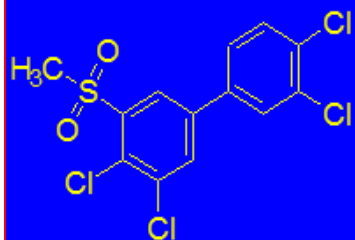
log P 5.4



log P 2.6



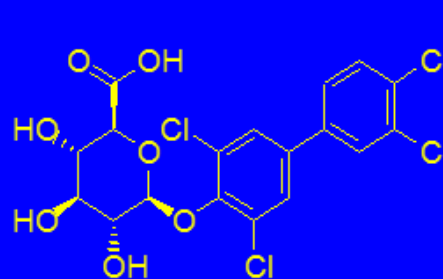
log P 5.0



log P 4.7



log P 4.8



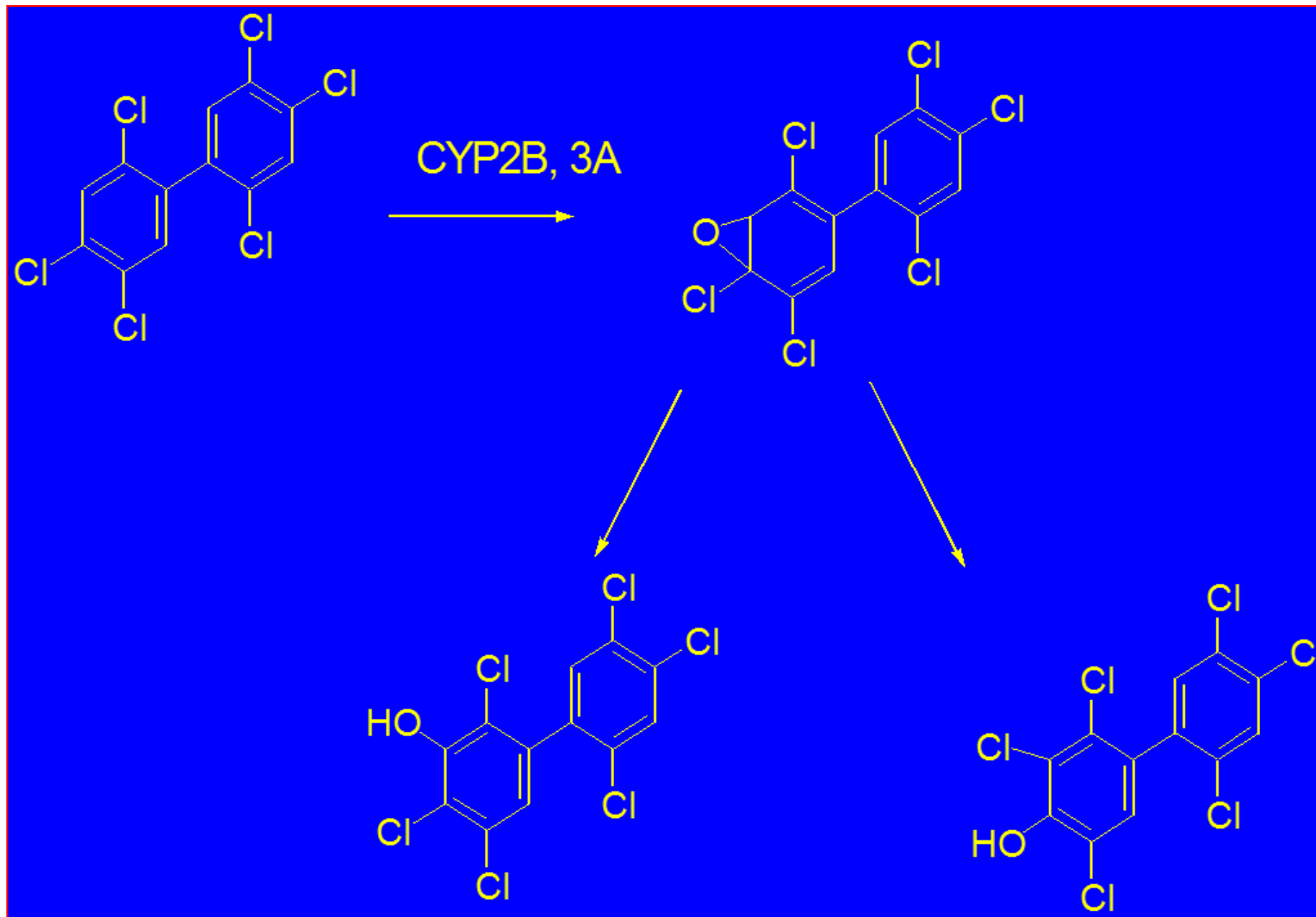
Log P 3.7



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.

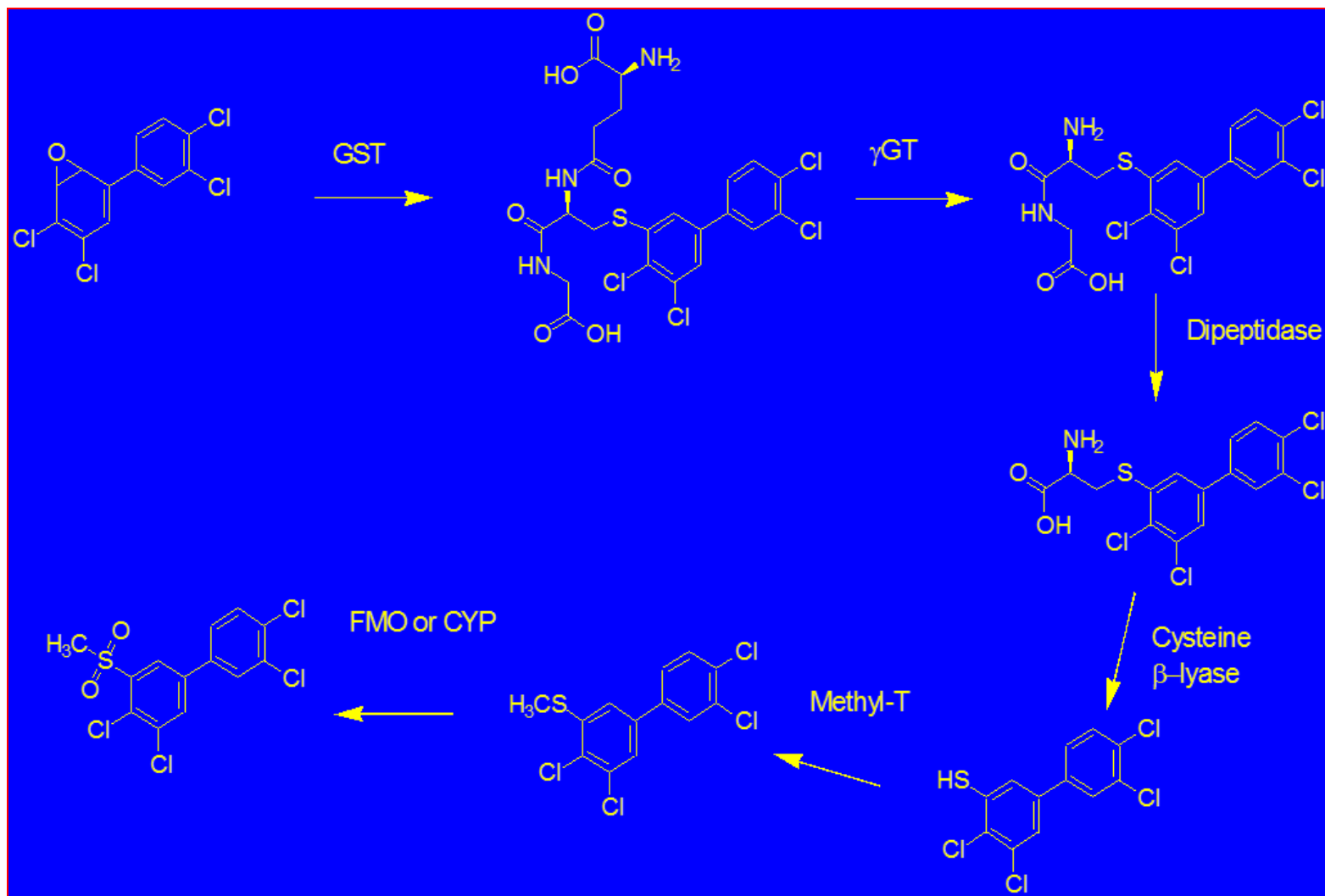
# Vlastnosti hydroxylovaných PCBs

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

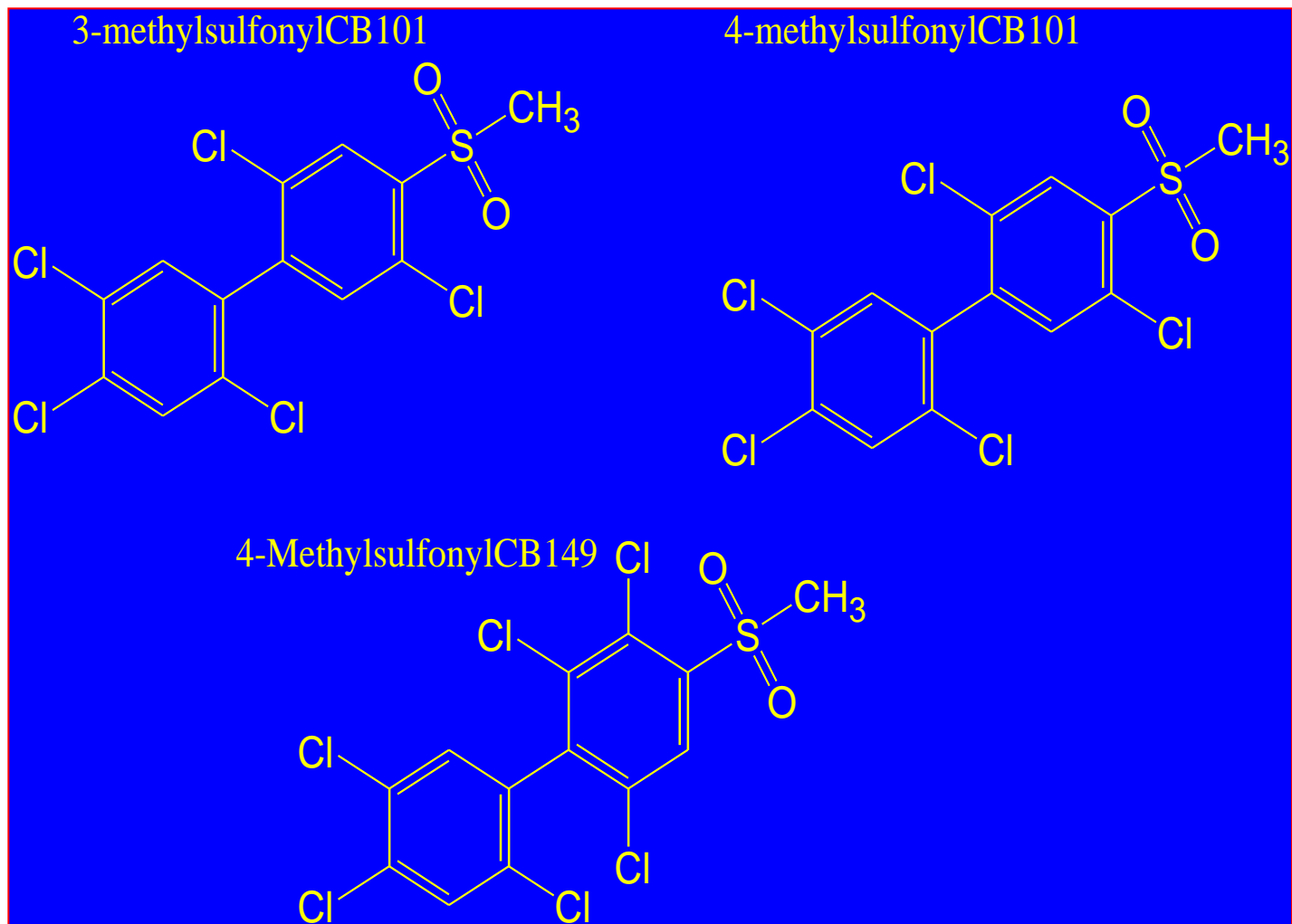
*m*- a *p*- hydroxylované PCB vázané na proteiny plasmy, nejsou přijímány játry či jinými orgány a nedochází tak k jejich konjugaci.

Hydroxylované PCBs nejsou vhodnými substráty pro glukuronidizaci a sulfonaci.

# Methylsulfonové metabolity



# Některé persistentní MeSO<sub>2</sub> metabolity





# Vlastnosti methylsulfonů PCBs

Některé 3-methylsulfon metabolity jsou přednostně zadržovány v játrech.

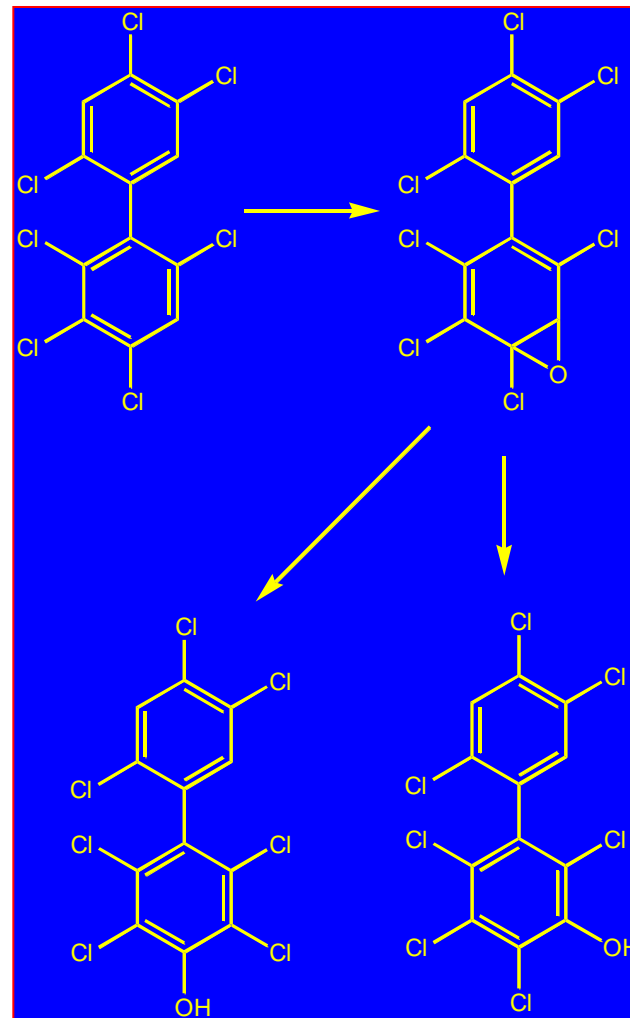
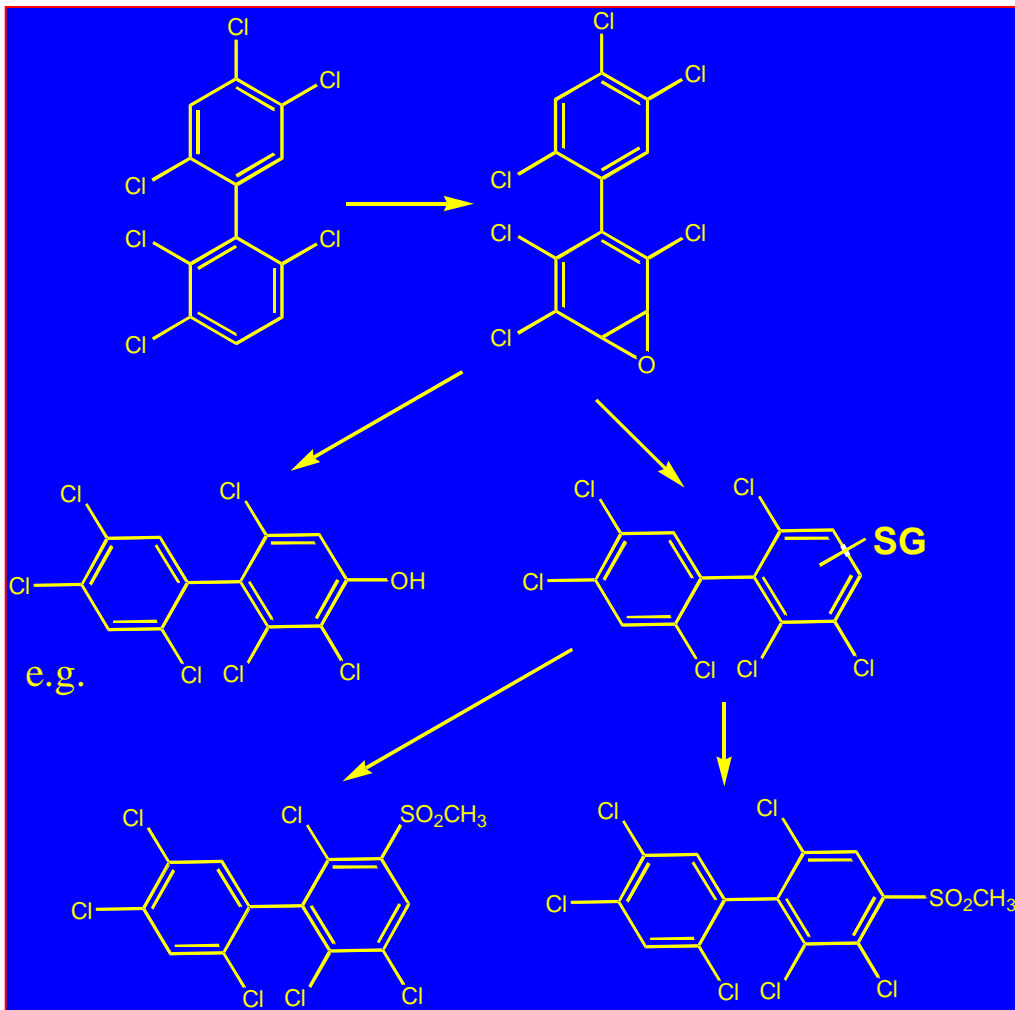
Některé 4-methylsulfony se kumulují v tucích a byly nalezeny v mléce.

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

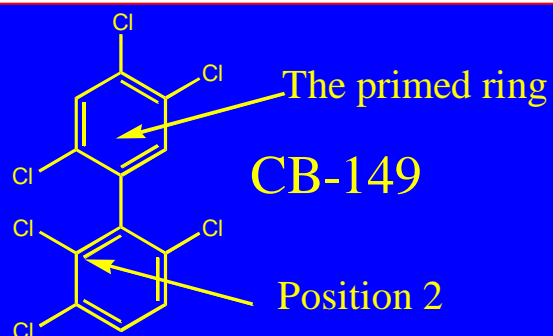
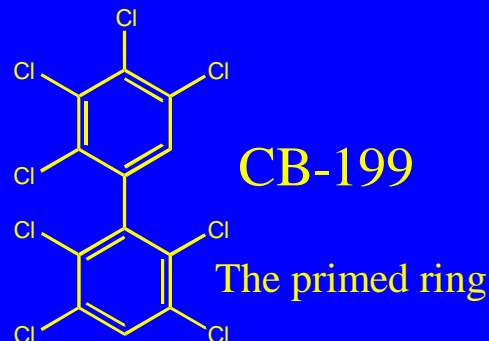
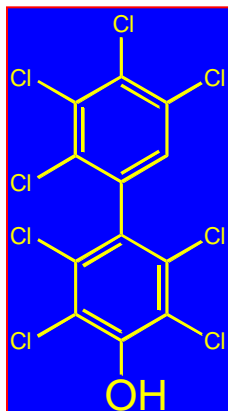
PCB s 2,5-dichlor- nebo 2,3,6-trichlor-fenylovým kruhem tvoří methylsulfonové metabolity persistentní v tkáních.

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<sup>-1</sup> ww<sup>#</sup>



26 - 440 ng.g<sup>-1</sup> w w<sup>\*</sup>



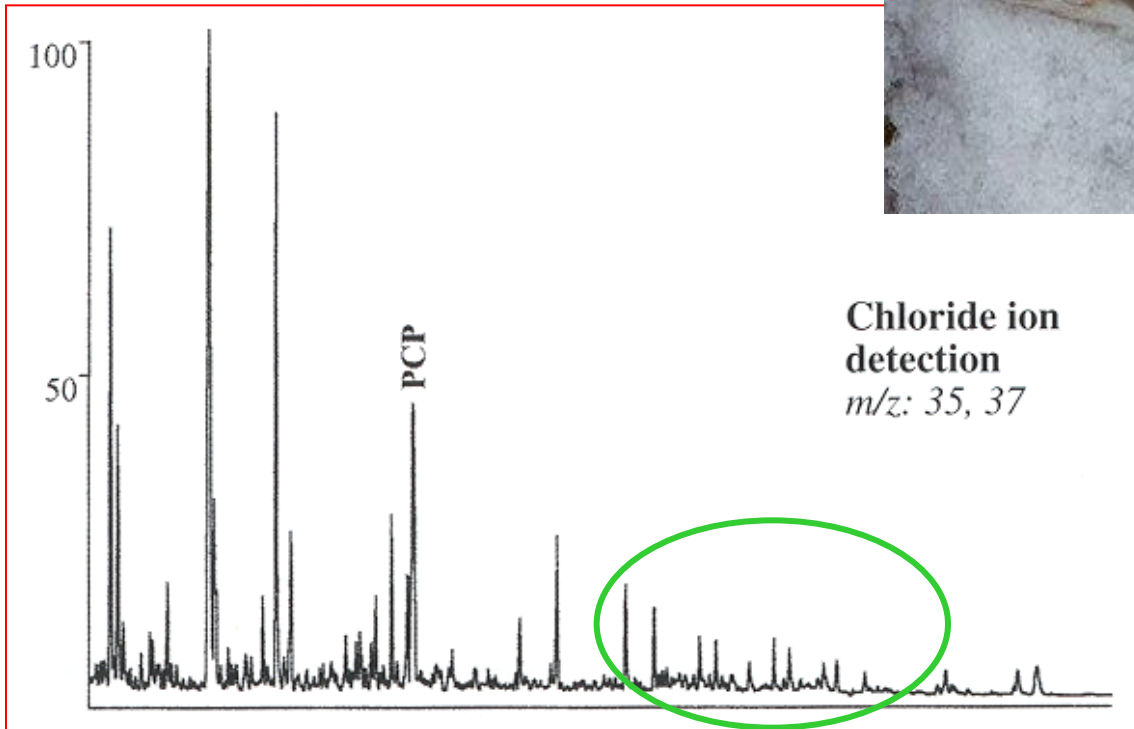
2 - 20 ng.g<sup>-1</sup> ww<sup>□</sup>

# 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.

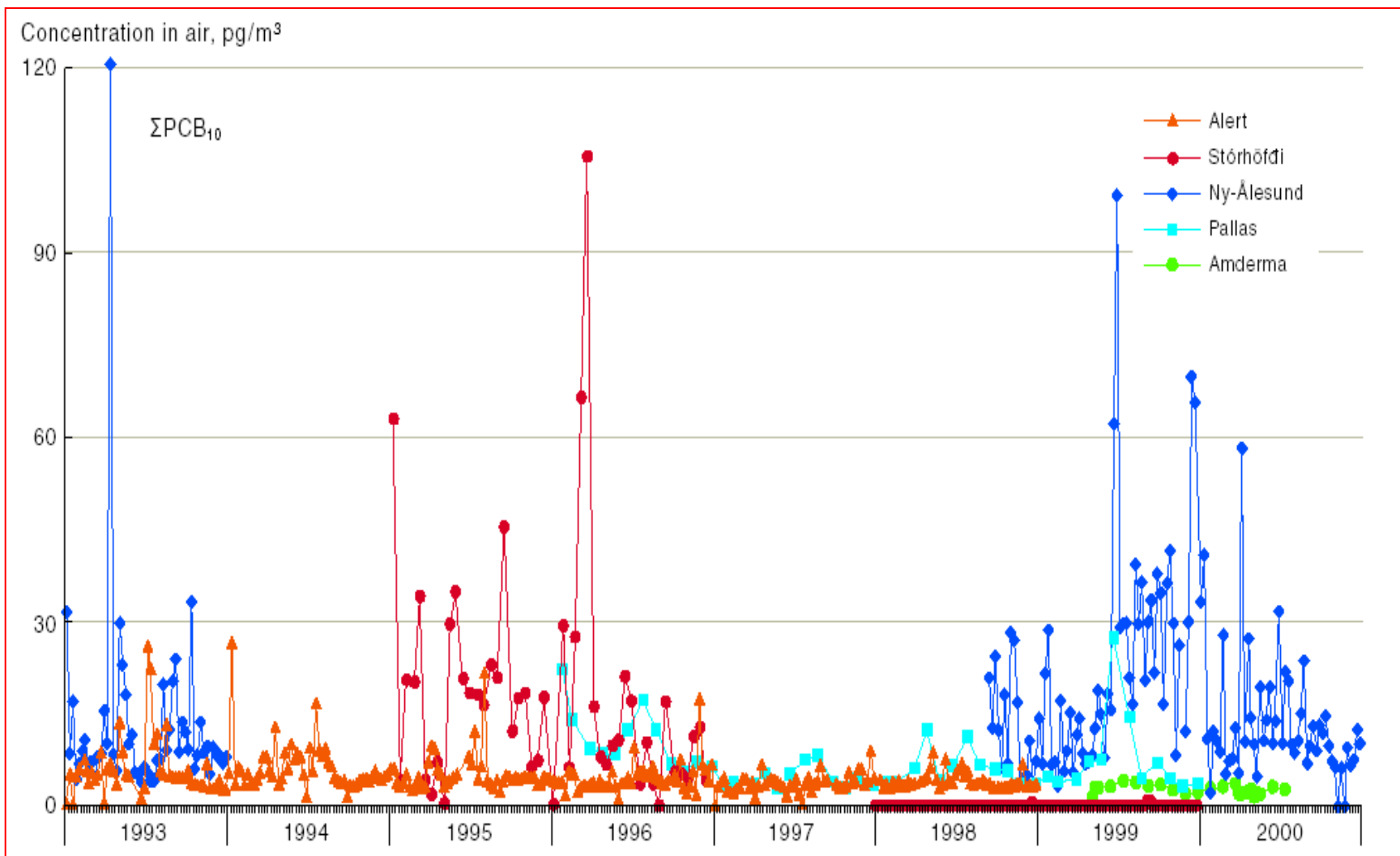
□ Olsson *et al.*, *ES&T*, 34 (2000) 2733

# OH-PCBs v lososech





# Časové trendy PCBs ve volném ovzduší



# PCBs ve volném ovzduší

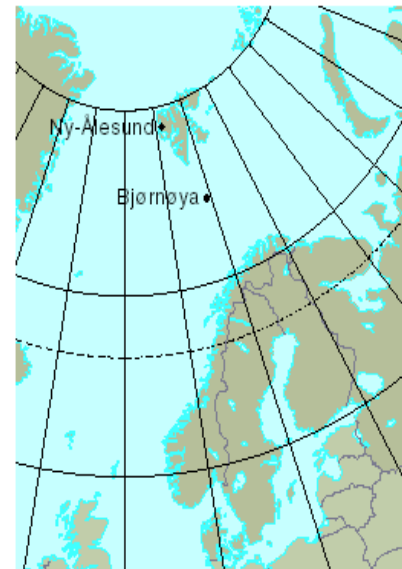
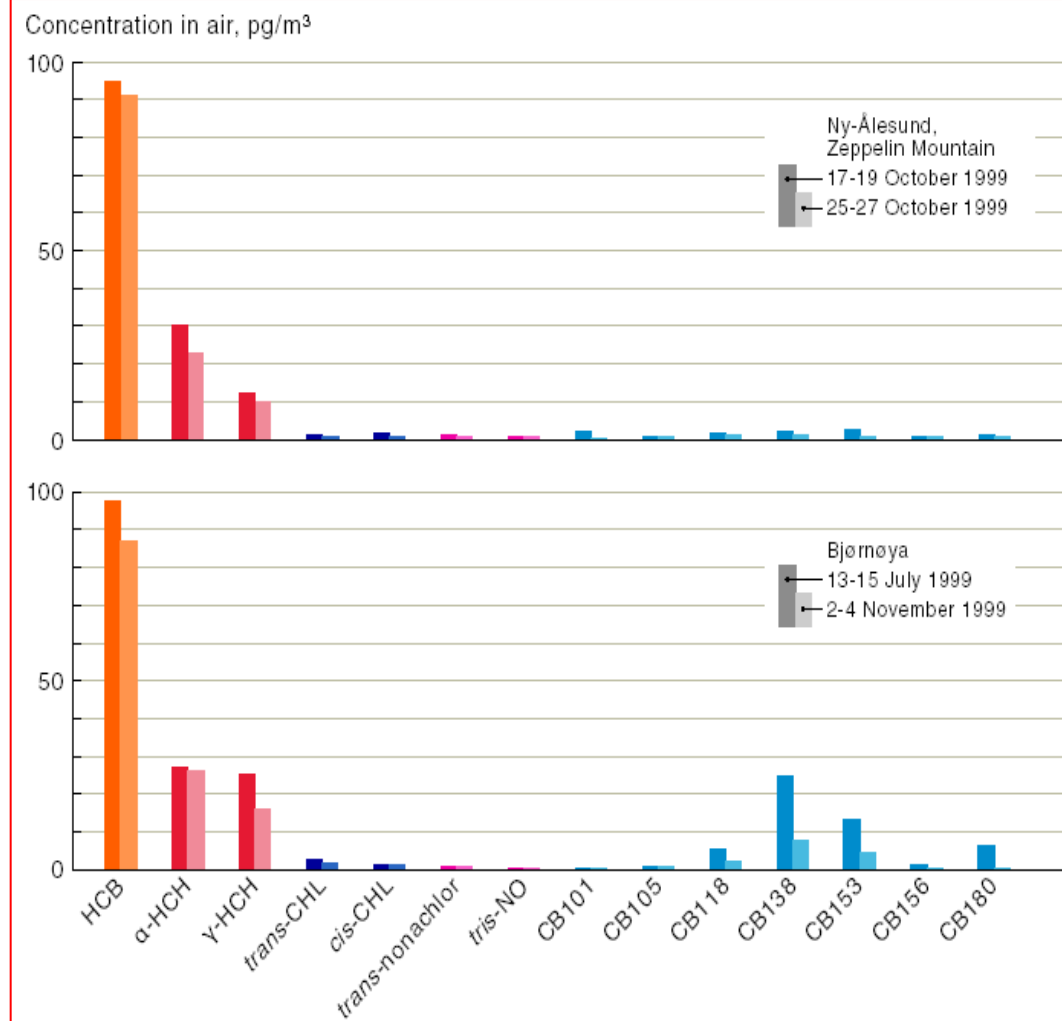
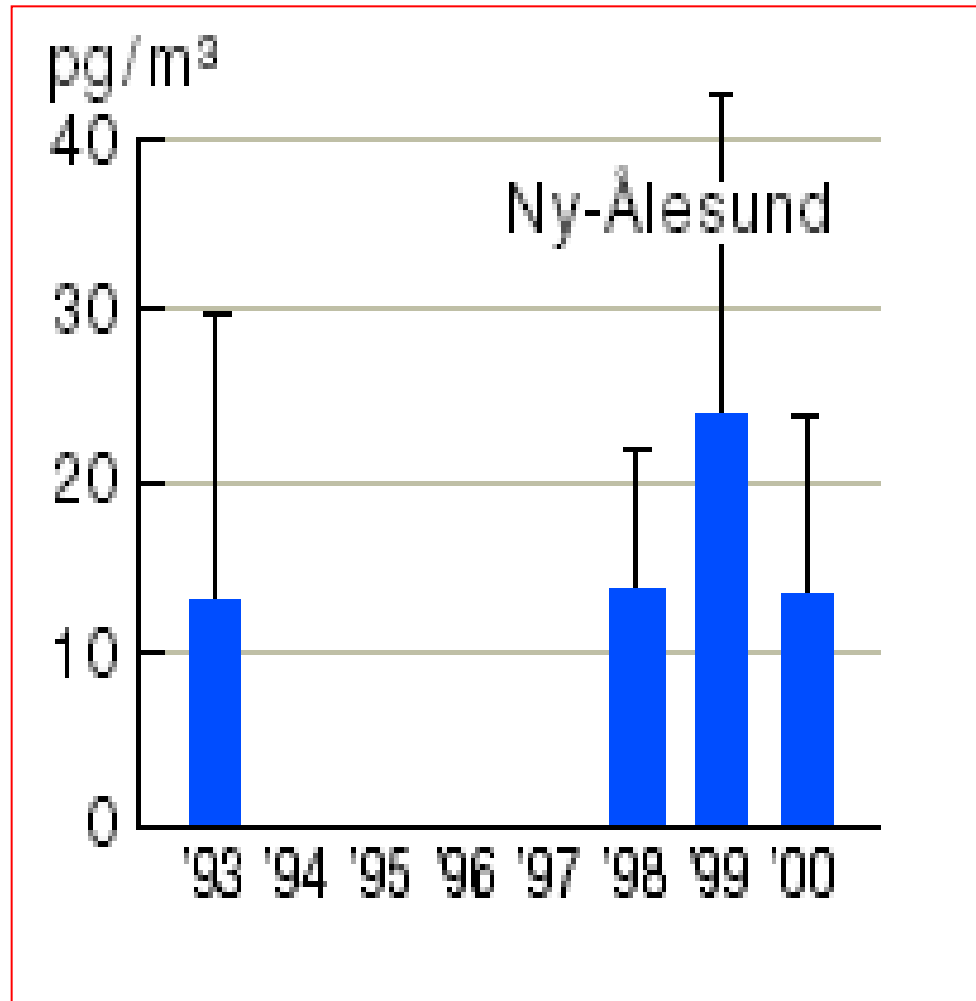
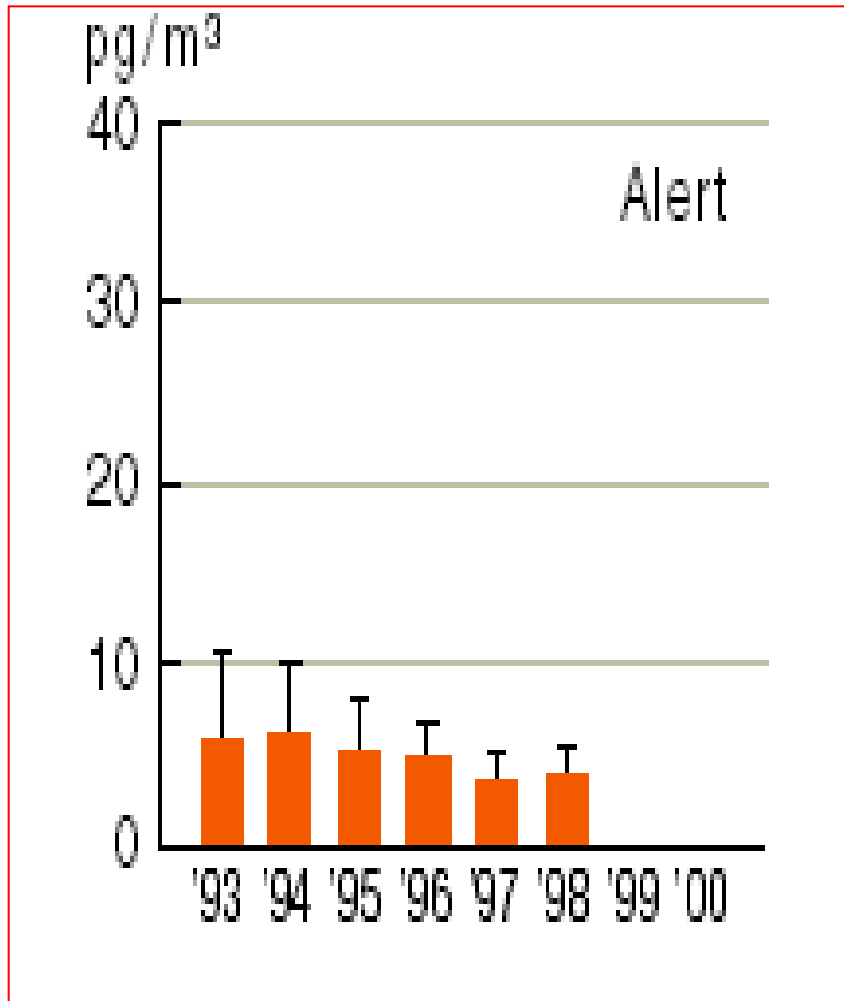
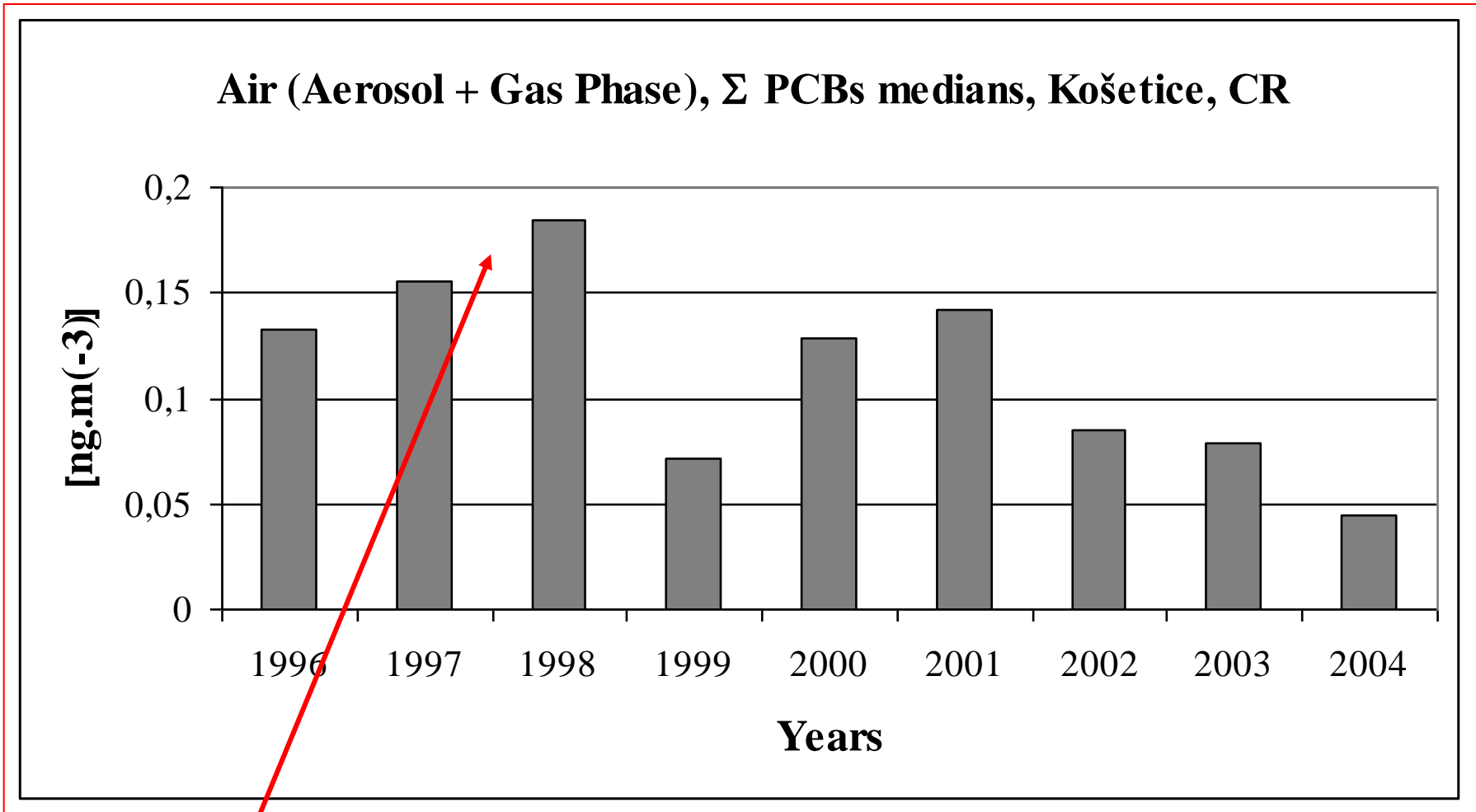


Figure 4-6. POP concentrations in ambient air from the Bjørnøya (Bear Island) meteorological station and the 'Zeppelin Mountain' atmospheric research station at Ny-Ålesund (Svalbard) in 1999.

# Časové trendy koncentrací PCBs ve volném ovzduší

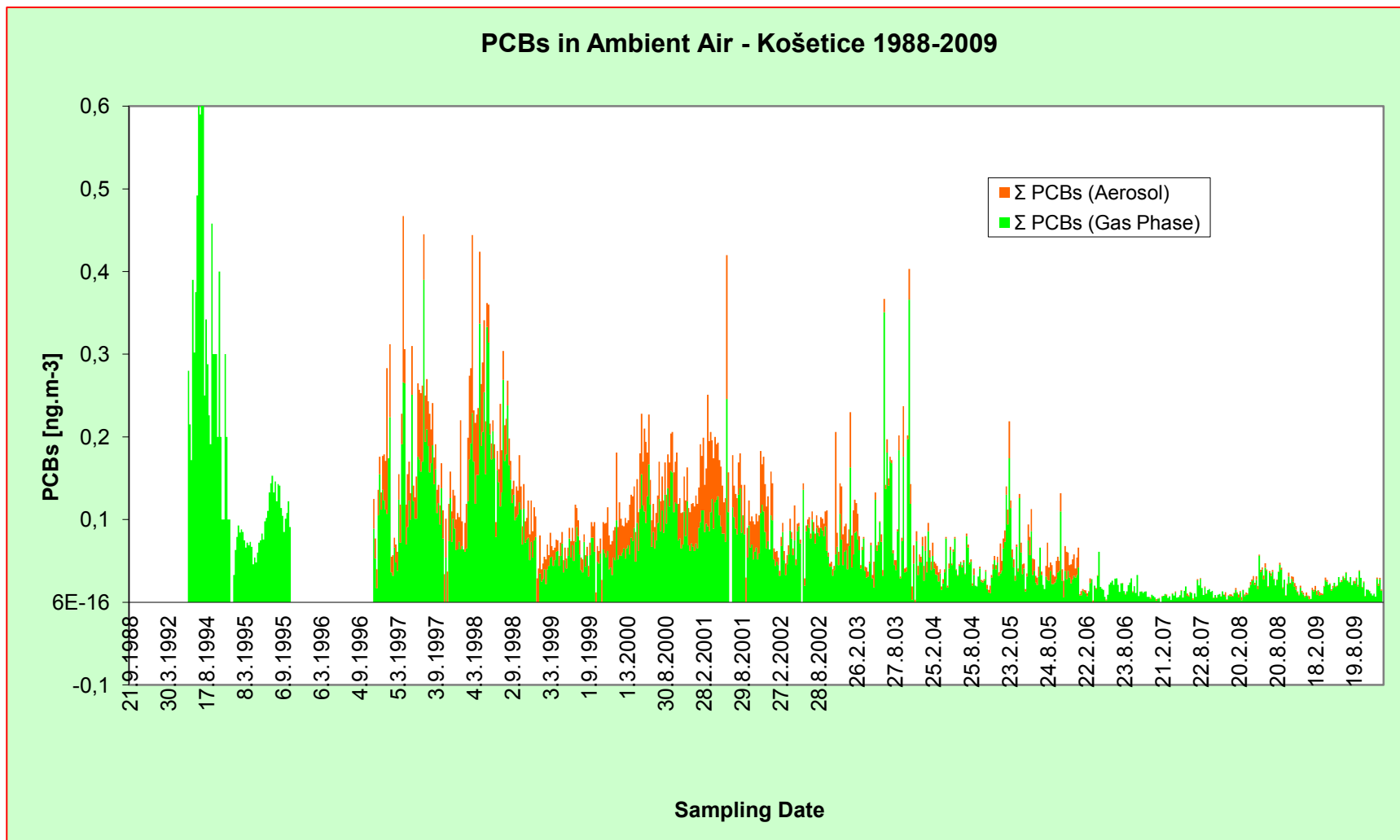


**Σ 7 PCBs ve volném ovzduší, observatoř Košetice, časové trendy, mediány, vzorkování jednou týdně, 1996 - 2004 [ng.m<sup>-3</sup>]**



**Vliv povodní na Moravě, 1997 ???**

# Σ 7 PCBs ve volném ovzduší, observatoř Košetice, vzorkování jednou týdně, 1988 - 2009 [ng.m<sup>-3</sup>]



# PCBs ve dvou jezerech, Bear Island

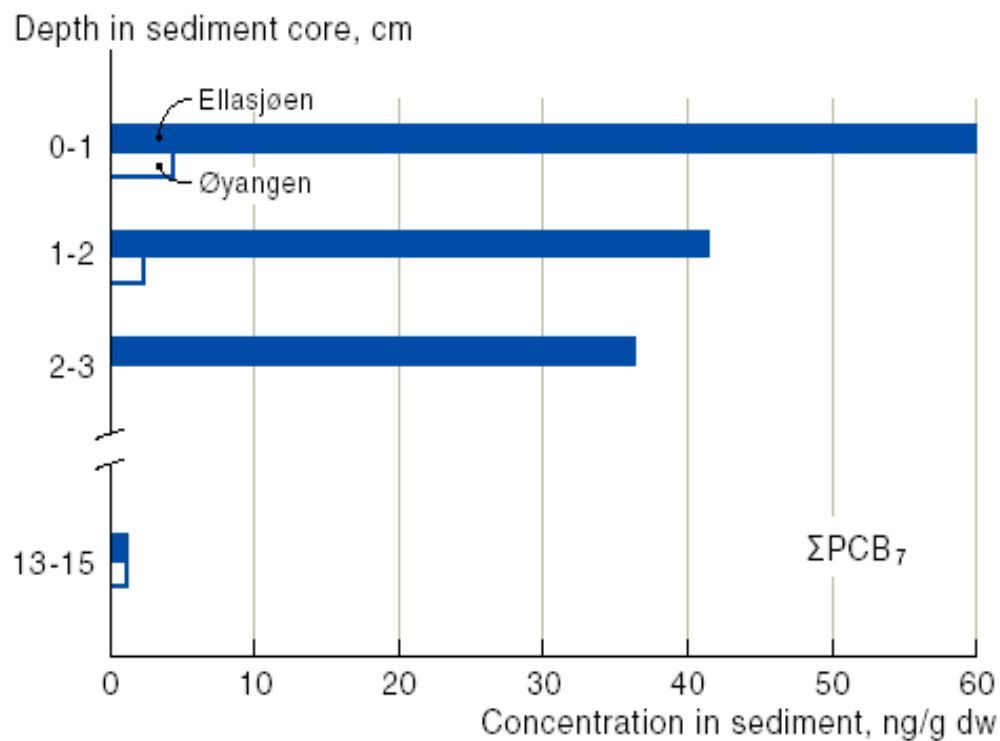
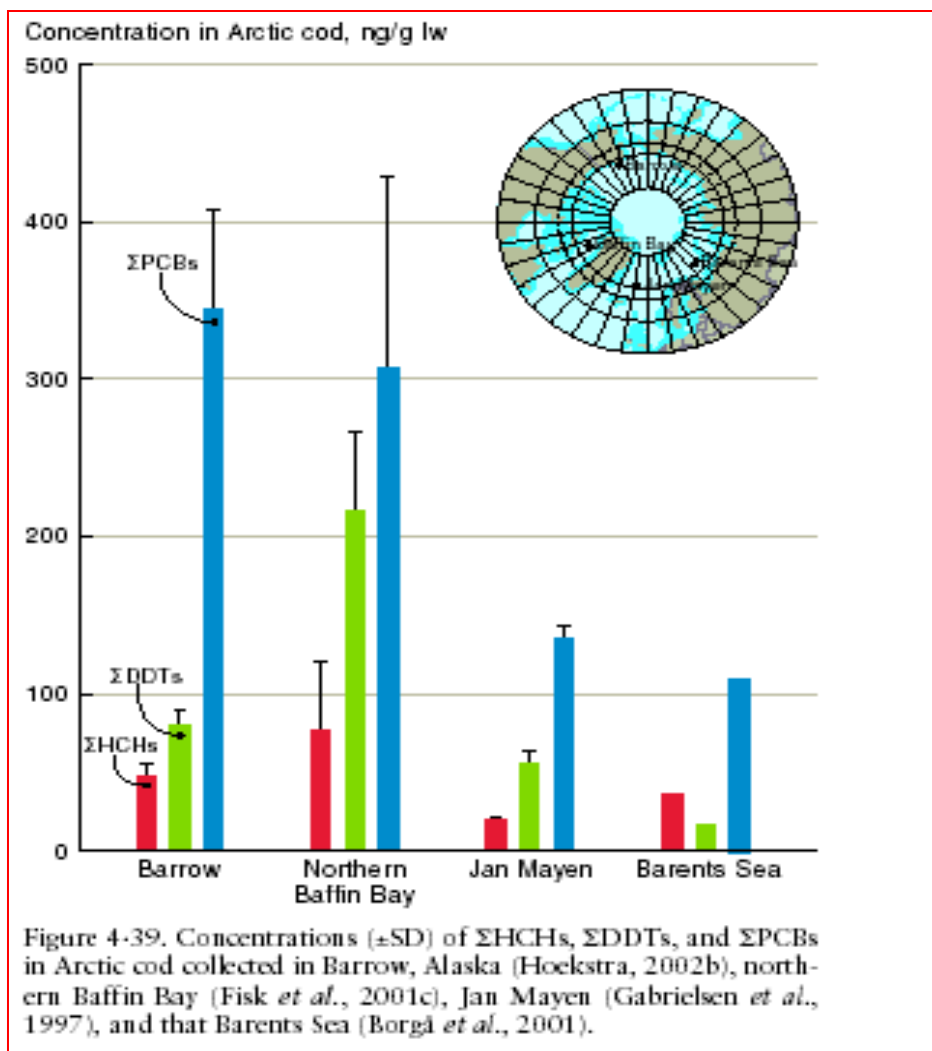


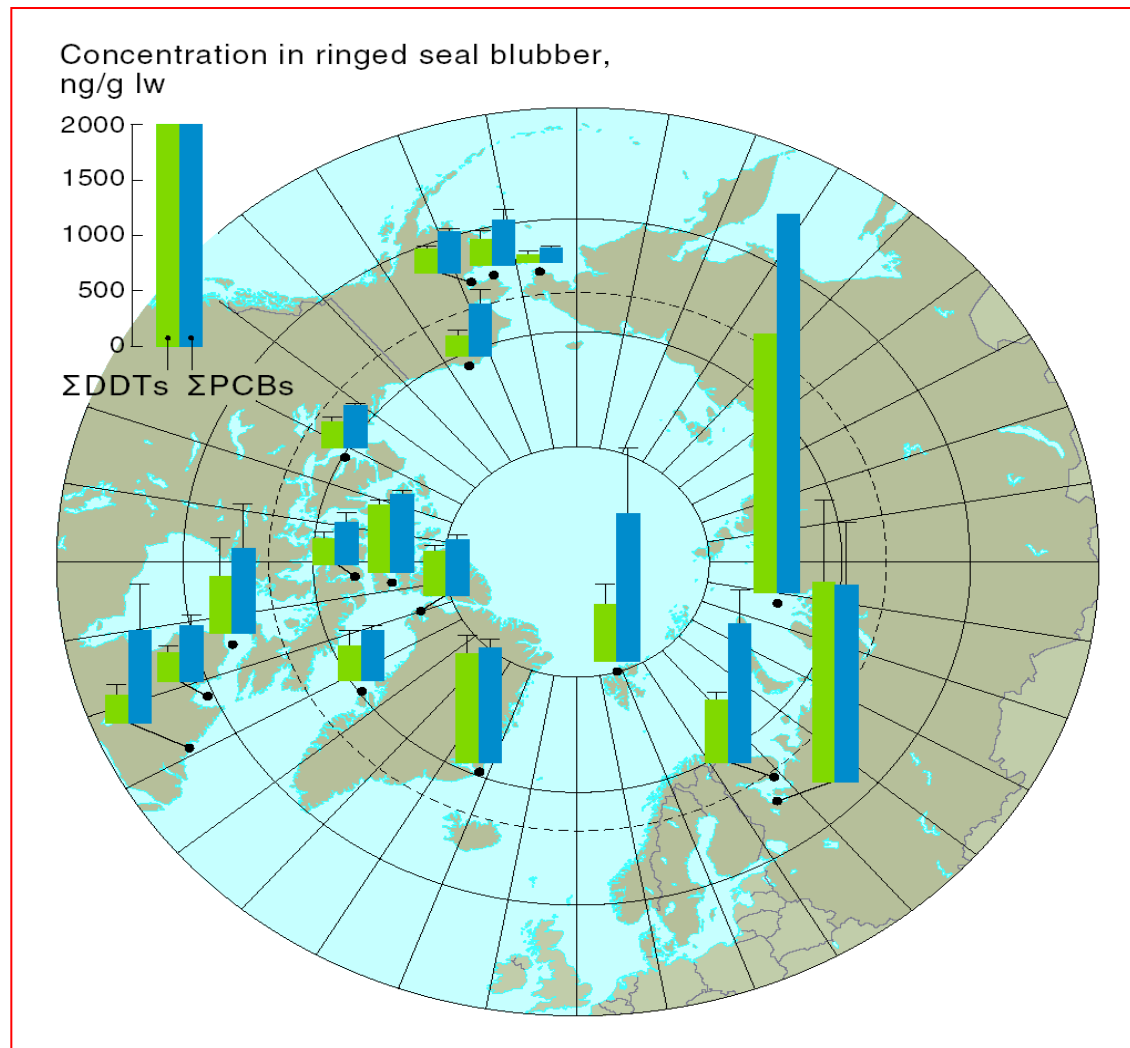
Figure 5-19.  $\Sigma\text{PCB}_7$  concentrations in sediment cores sampled from the lakes Ellasjøen and Øyangen on Bjørnøya in July, 1996 (Evenset *et al.*, 2002).



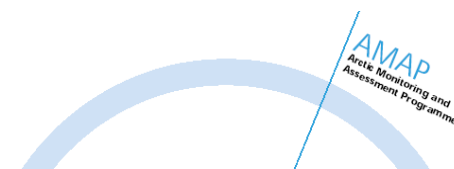
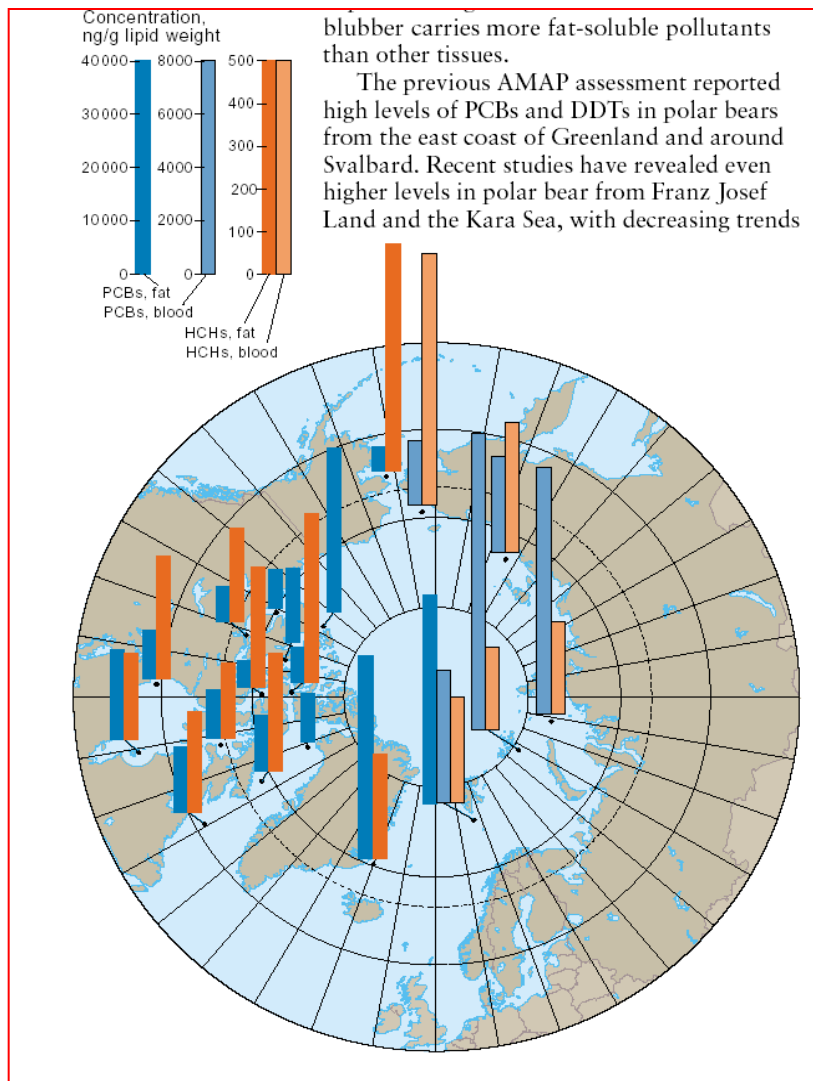
# POPs v arktické tresce



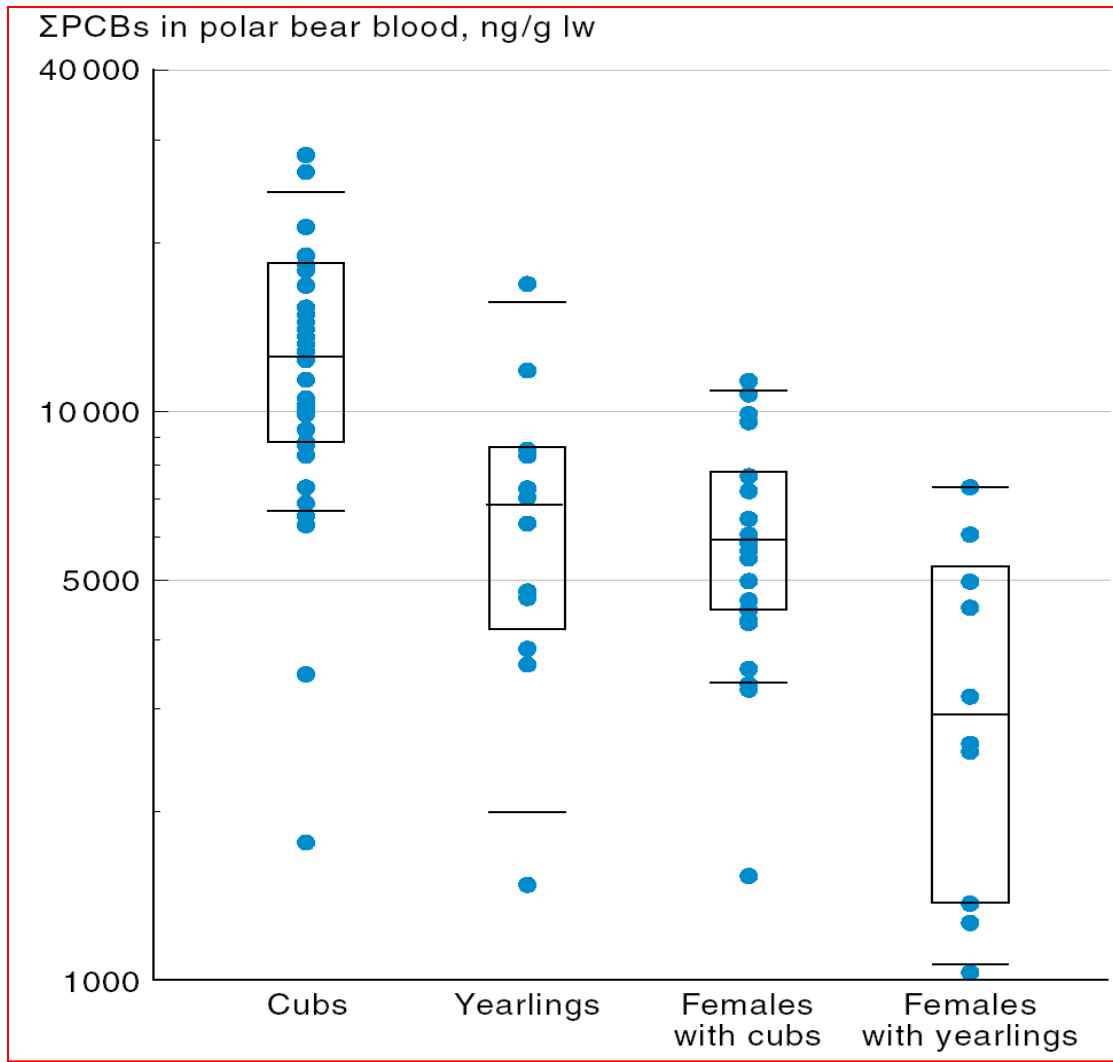
# PCBs a DDTs v tuku s tuleňů



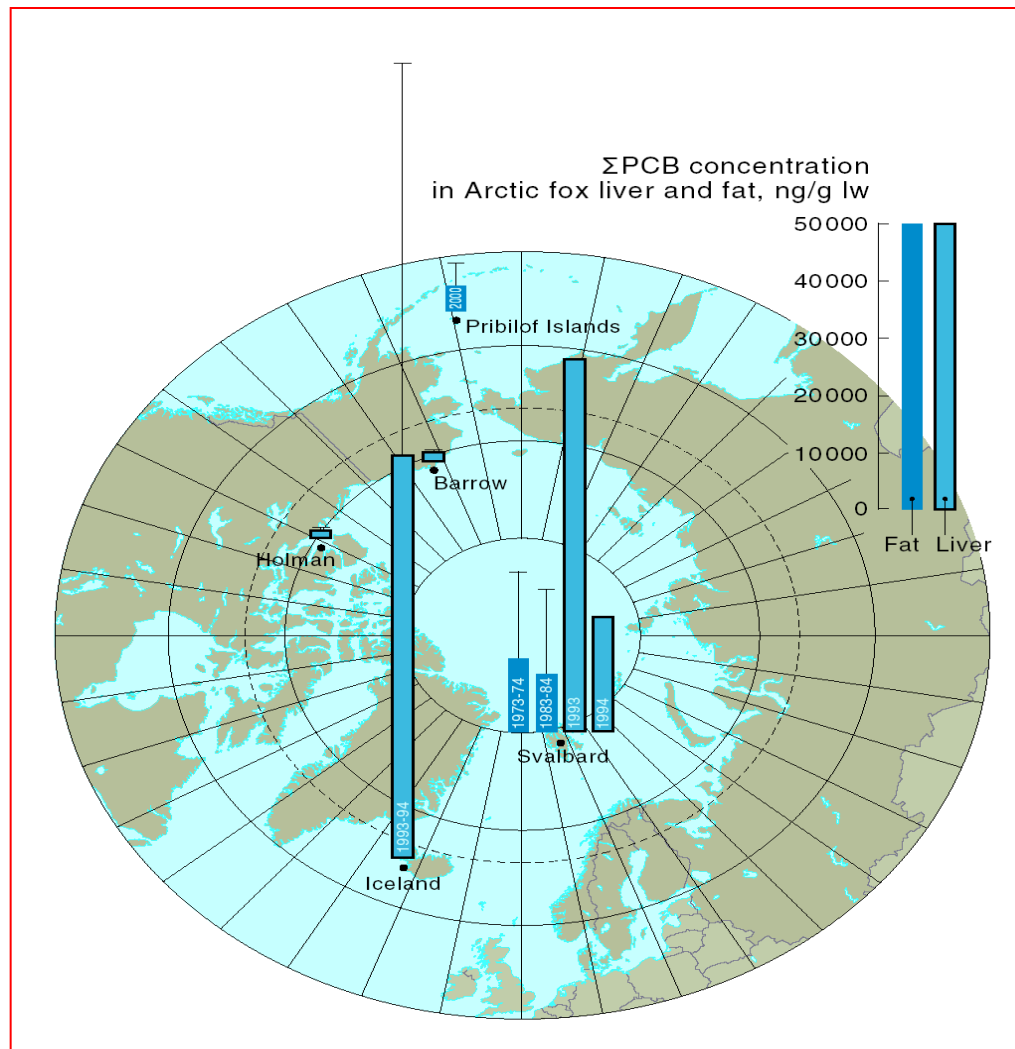
# Hladiny PCBs a HCHs v polárních medvědech



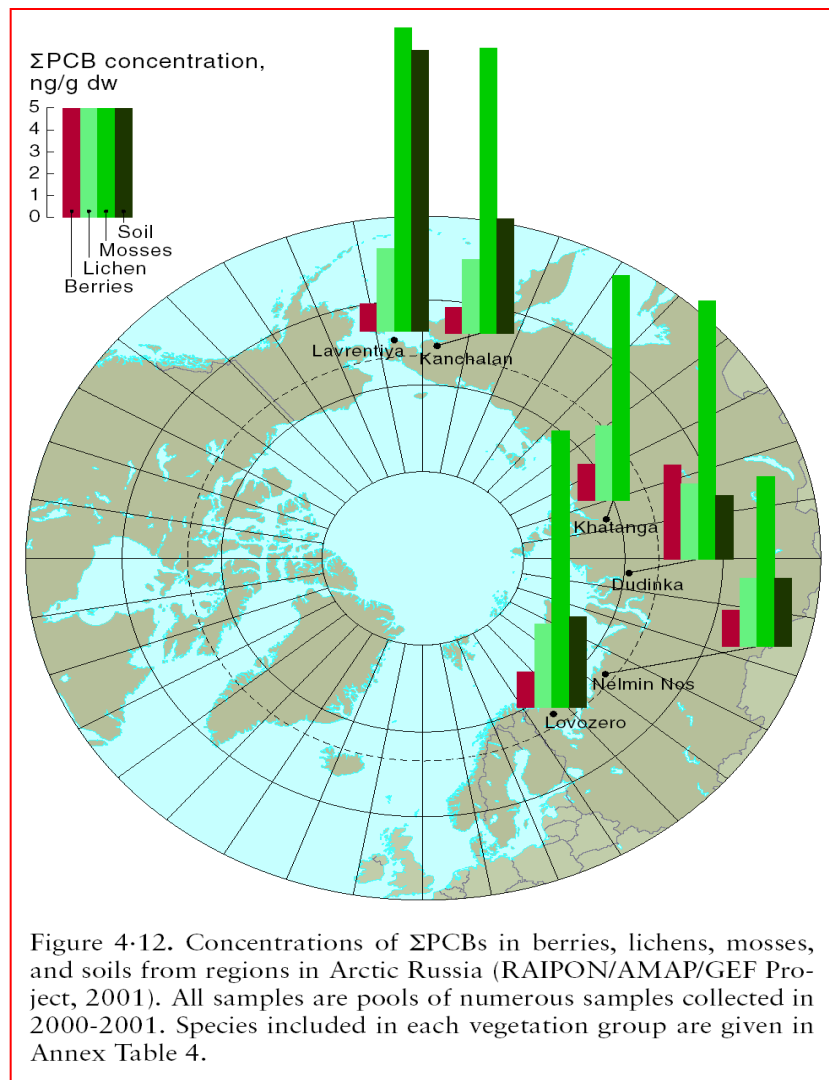
# PCBs v krvi polárních medvědů



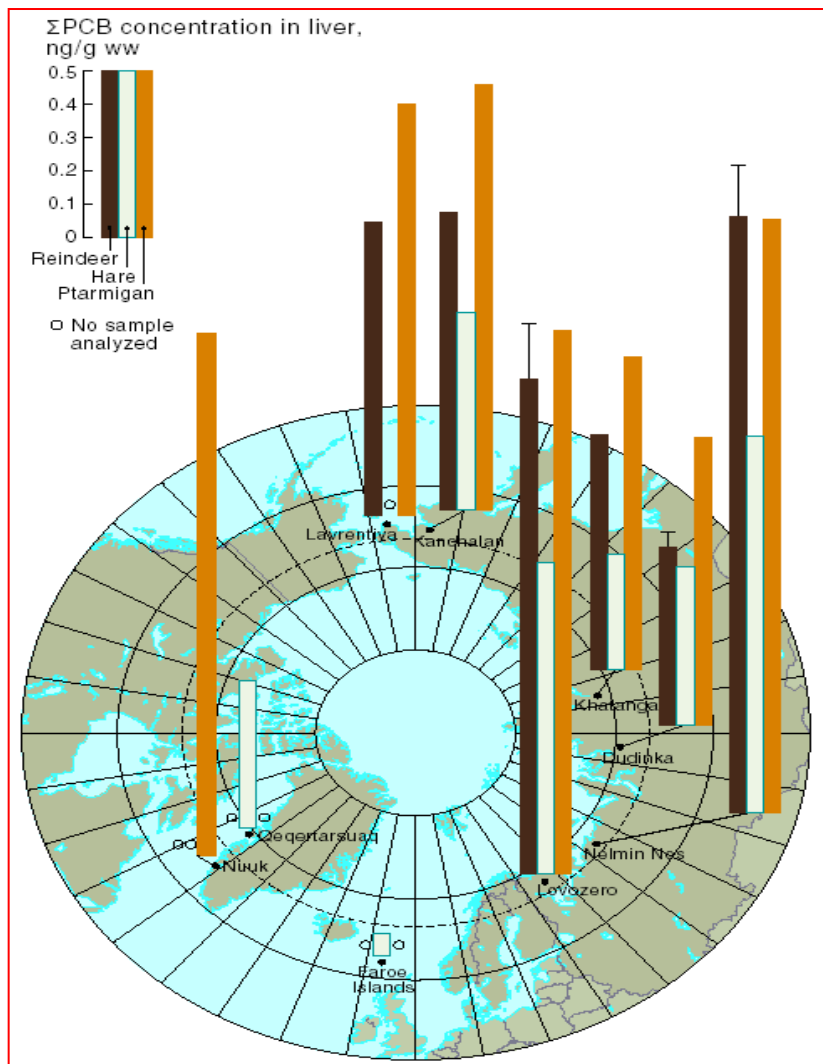
# PCBs v arktických liškách (játra, tuk)



# PCBs v bobulích, lišejnicích, meších a půdách



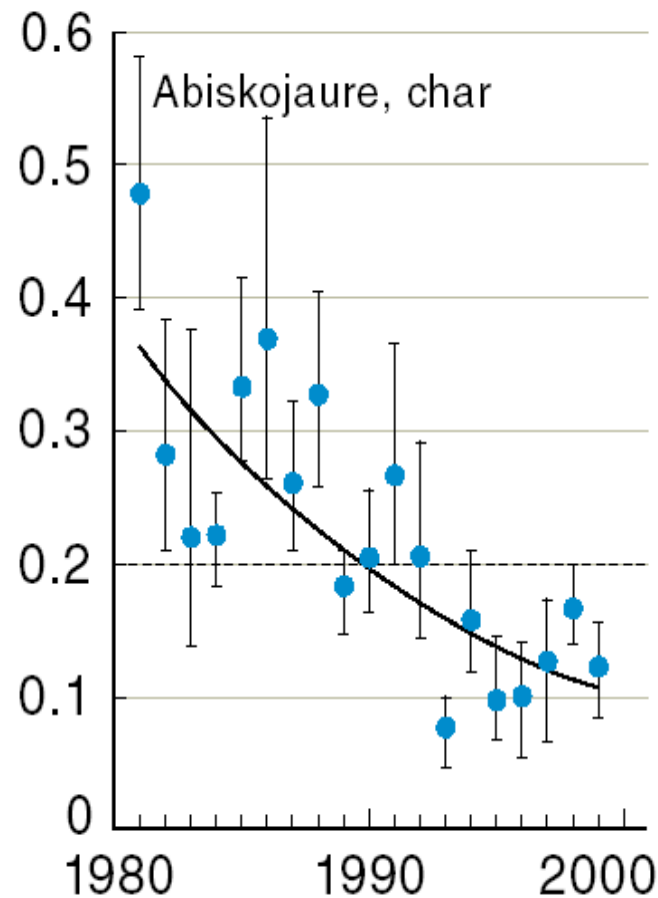
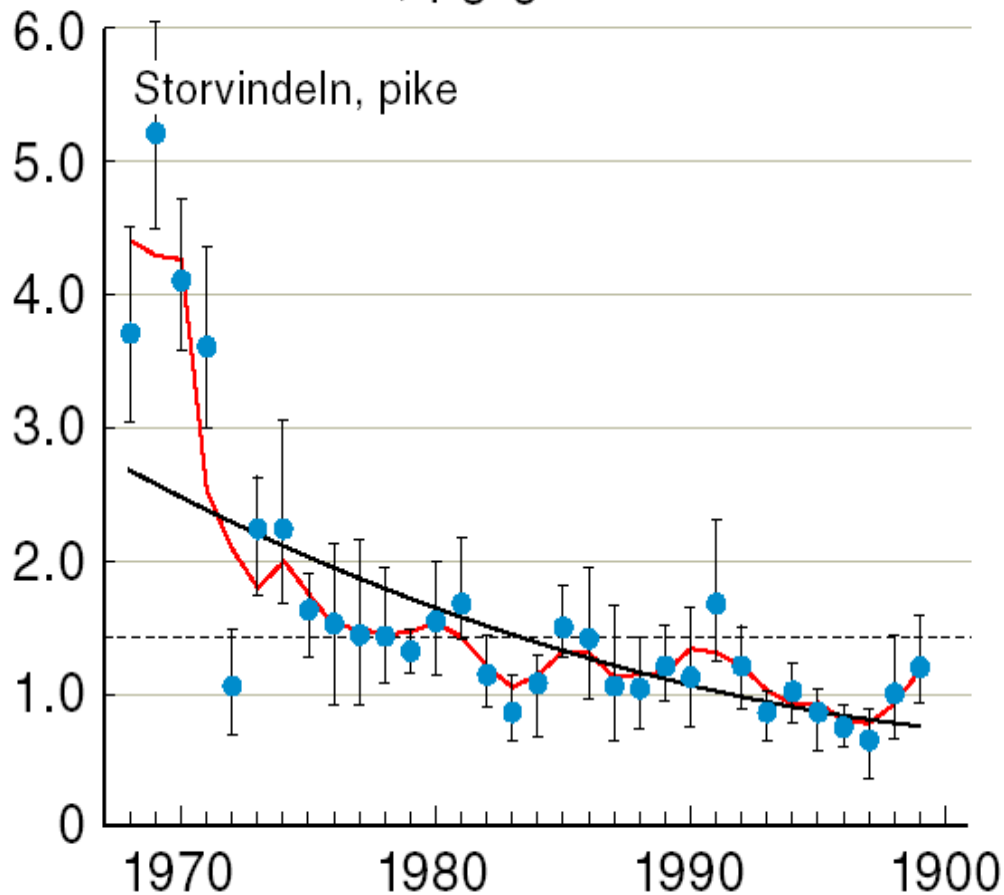
# PCBs v sobech, zajících a bělokurech



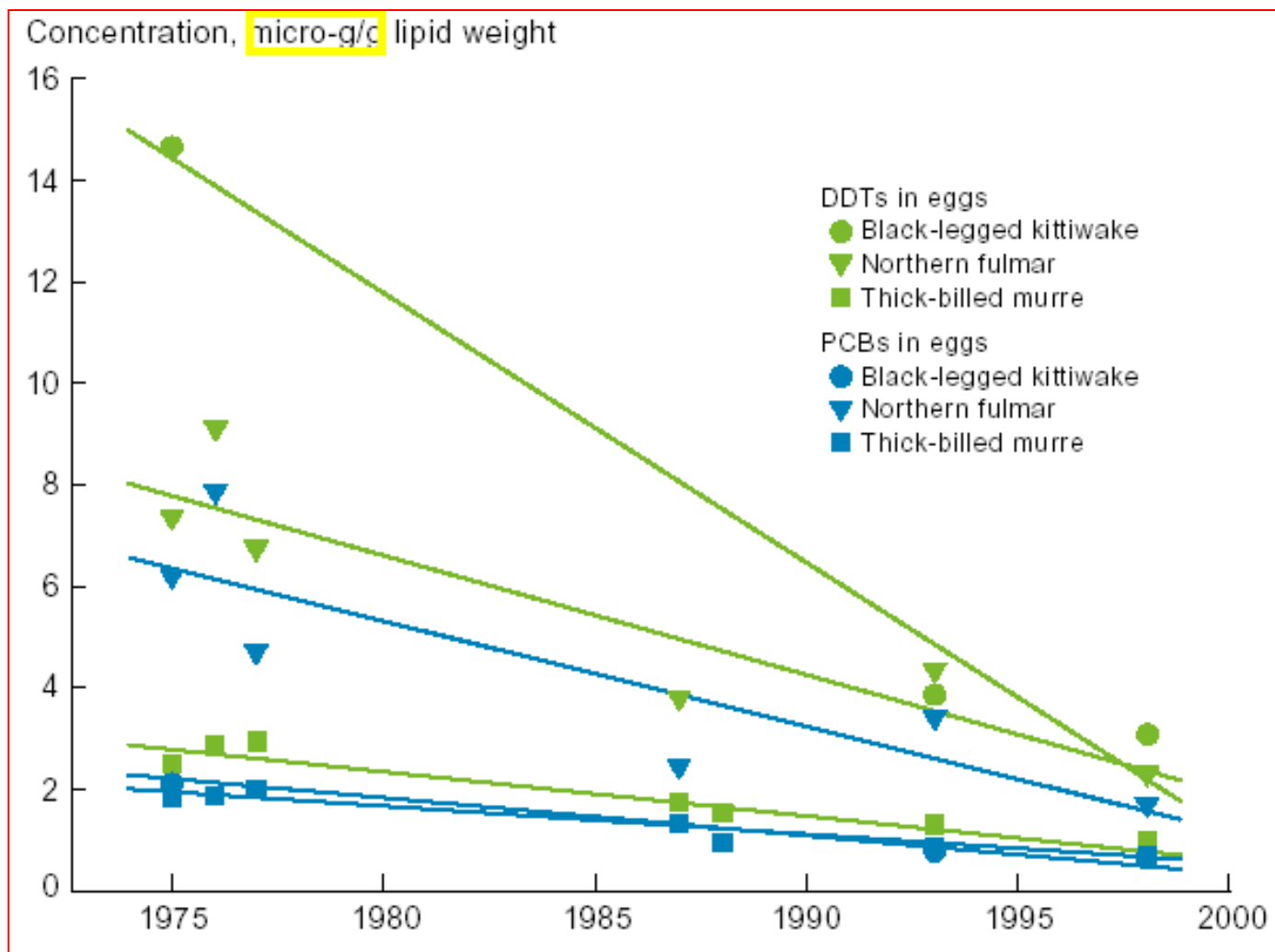


# PCBs ve svalovině štik a sivenů

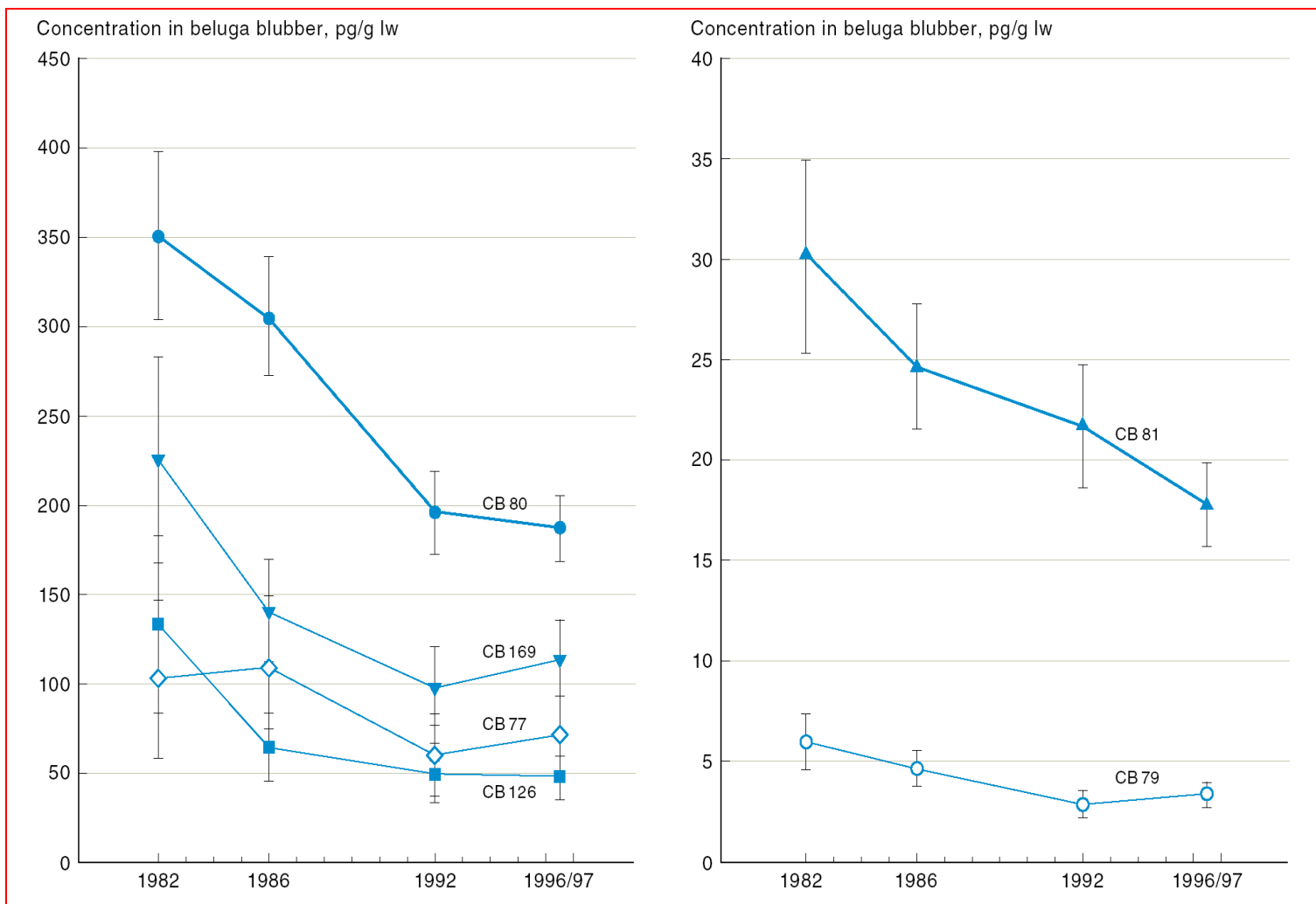
$\Sigma$ PCBs in muscle,  $\mu\text{g/g lw}$



# Trendy PCB a DDT ve vejcích

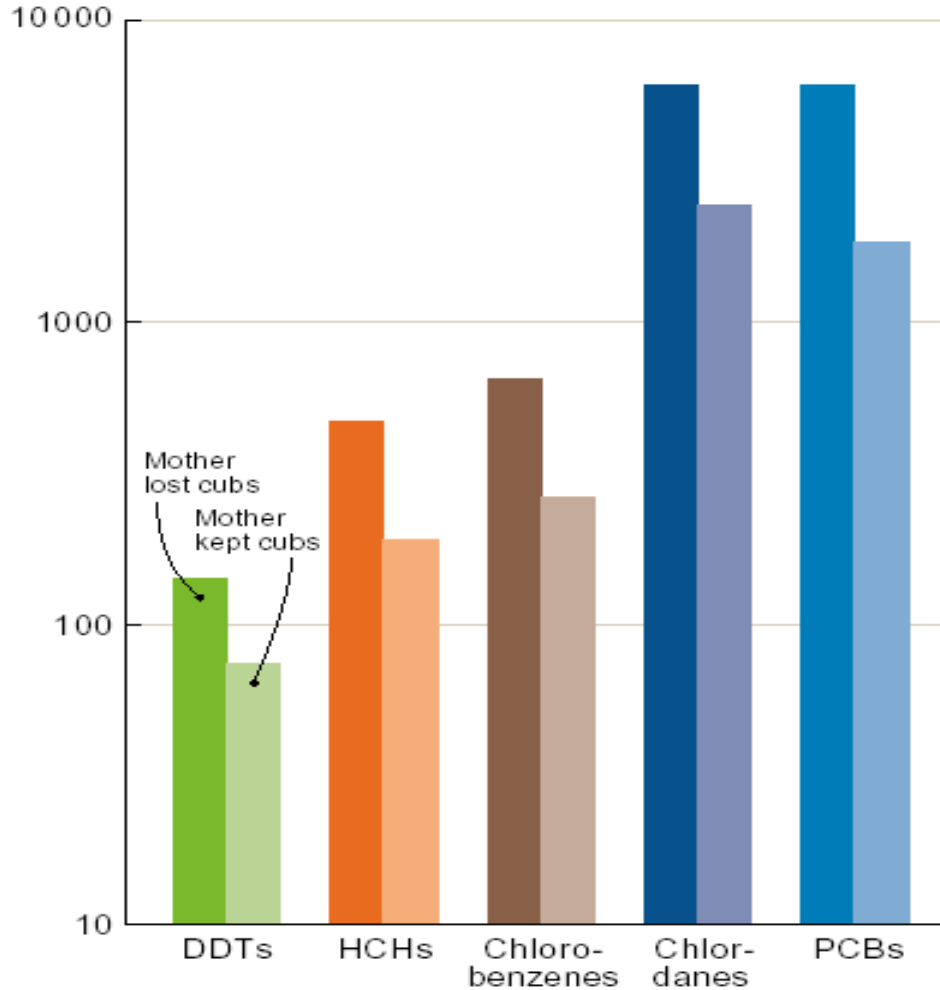


# PCBs ve velrybách



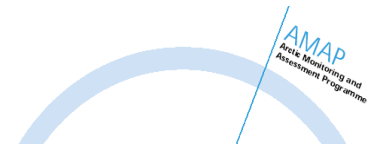
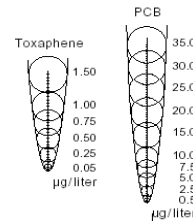
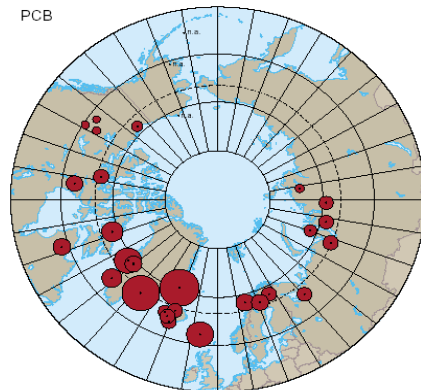
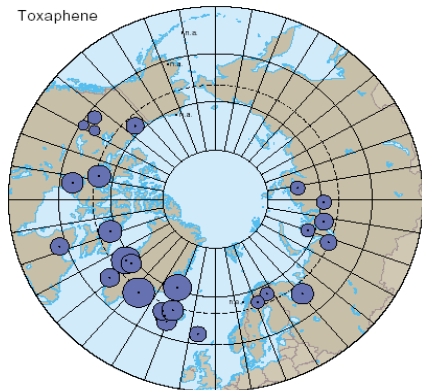
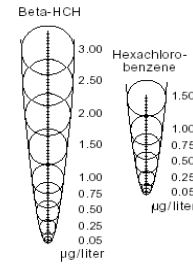
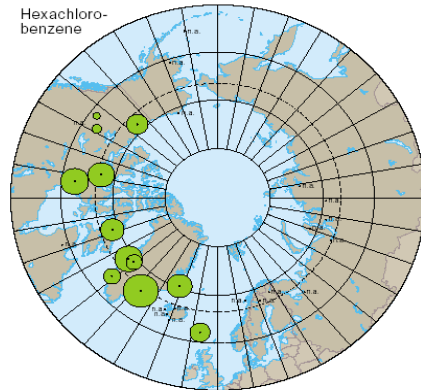
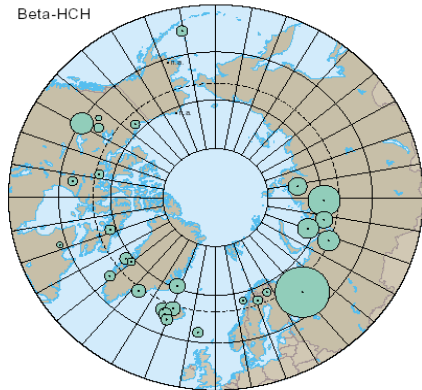
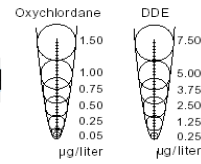
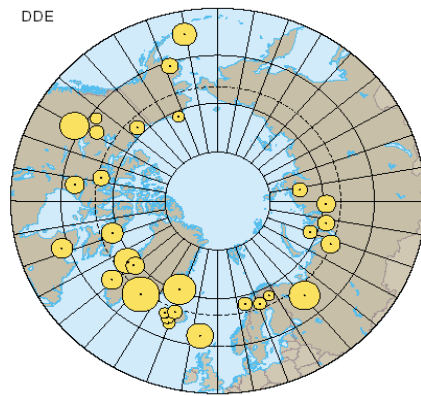
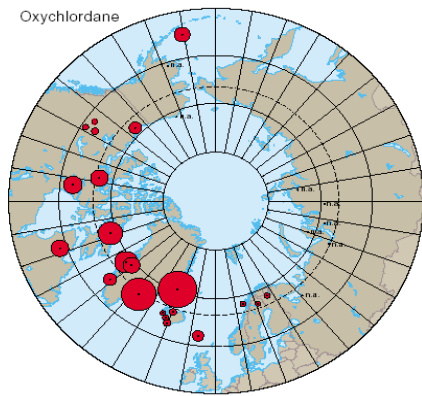
# Účinky POPs na reprodukci polárních medvědů

Concentrations, ng/g lipid weight



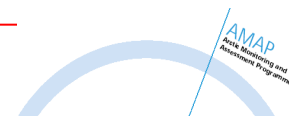
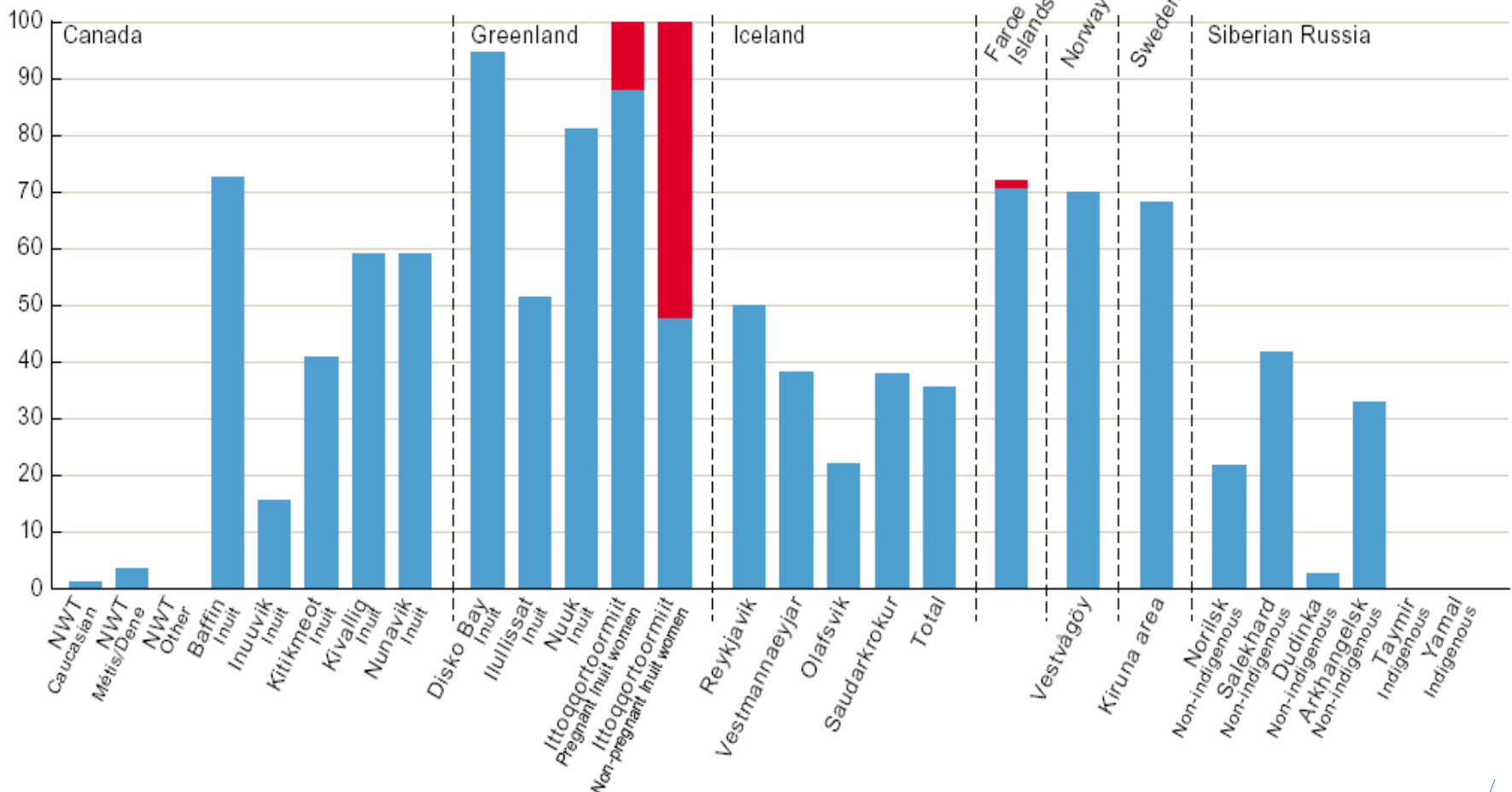
# POPs v lidské krvi

93



# POPs v lidské krvi

PCBs in blood, measured as Aroclor, % exceedance

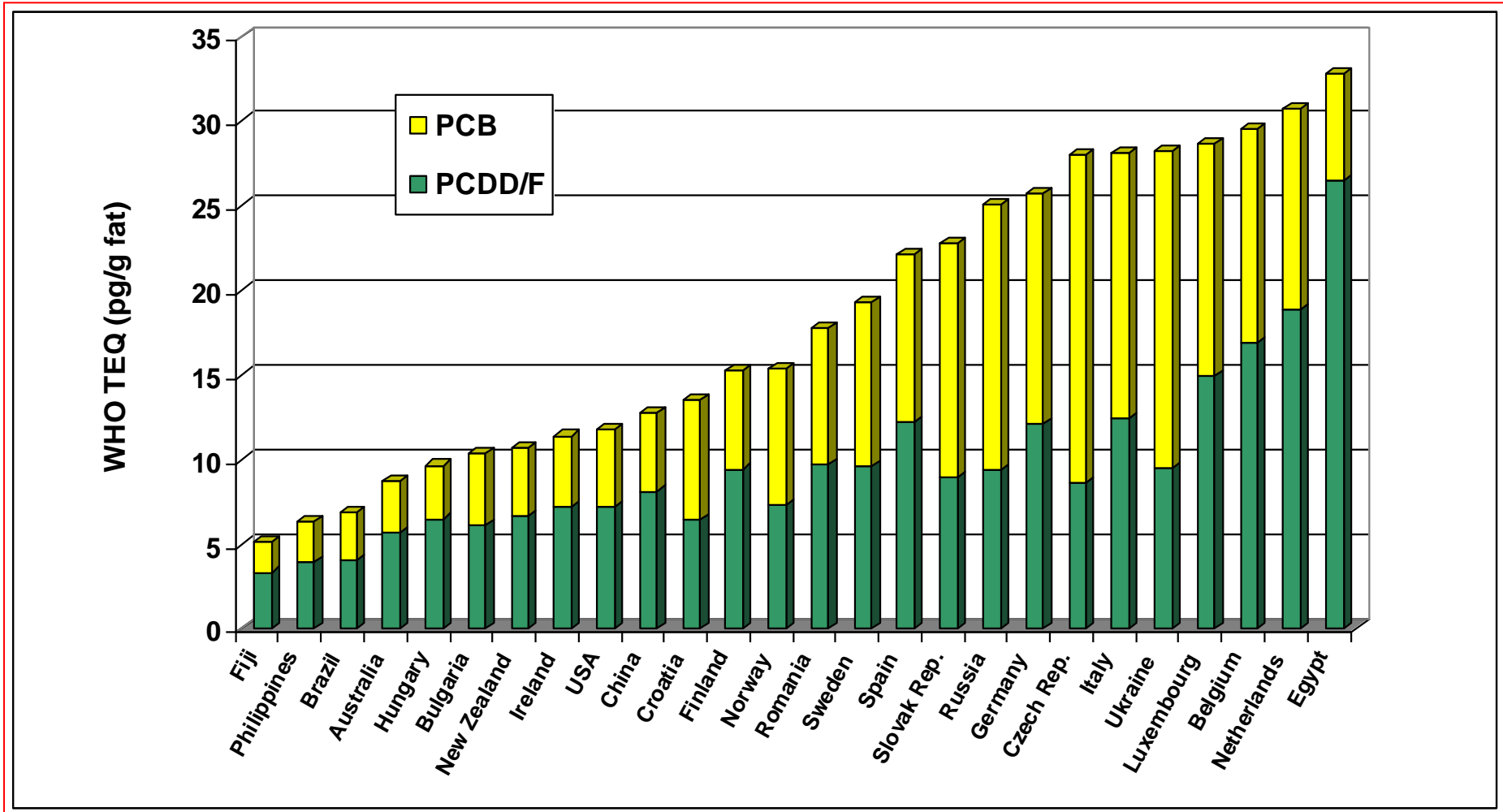


# 3. kolo WHO-koordinované expoziční studie

## Současný stav

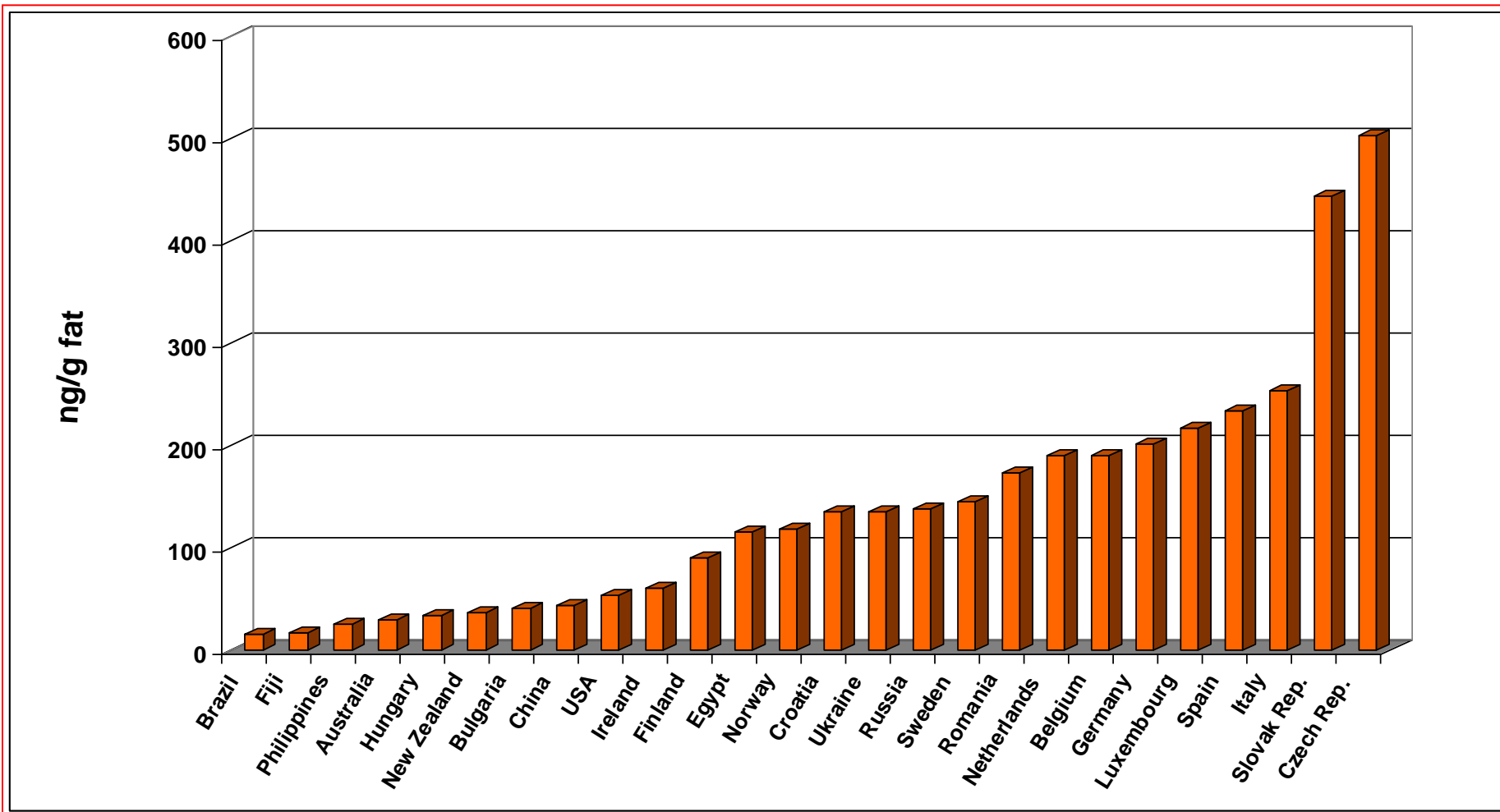
- ↪ 18 zemí poslalo kumulativní vzorky na analýzu do referenční laboratoře před 31/12/2001.
- ↪ 8 zemí poslalo vzorky v roce 2002.
- ↪ Všechny analýzy PCDDs, PCDFs a PCBs byly ukončeny v březnu 2003.
- ↪ Analýza POPs a PBDEs byla provedena poté.
- ↪ Současně bylo provedeno hodnocení demografických dat.

# Príspevky PCDDs/Fs a PCBs k celkovej hodnote TEQ v materskom mliece v rôznych zemích

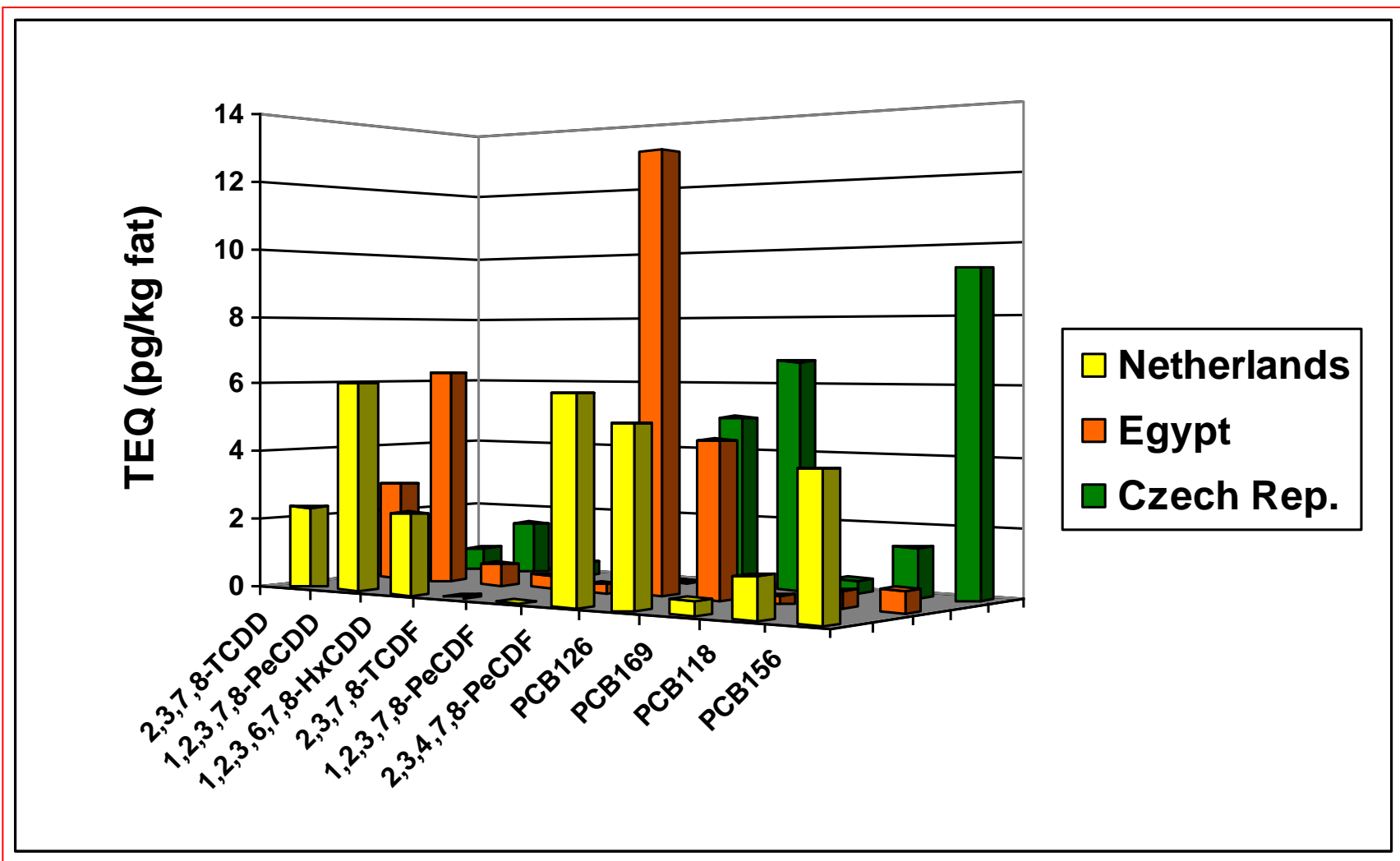




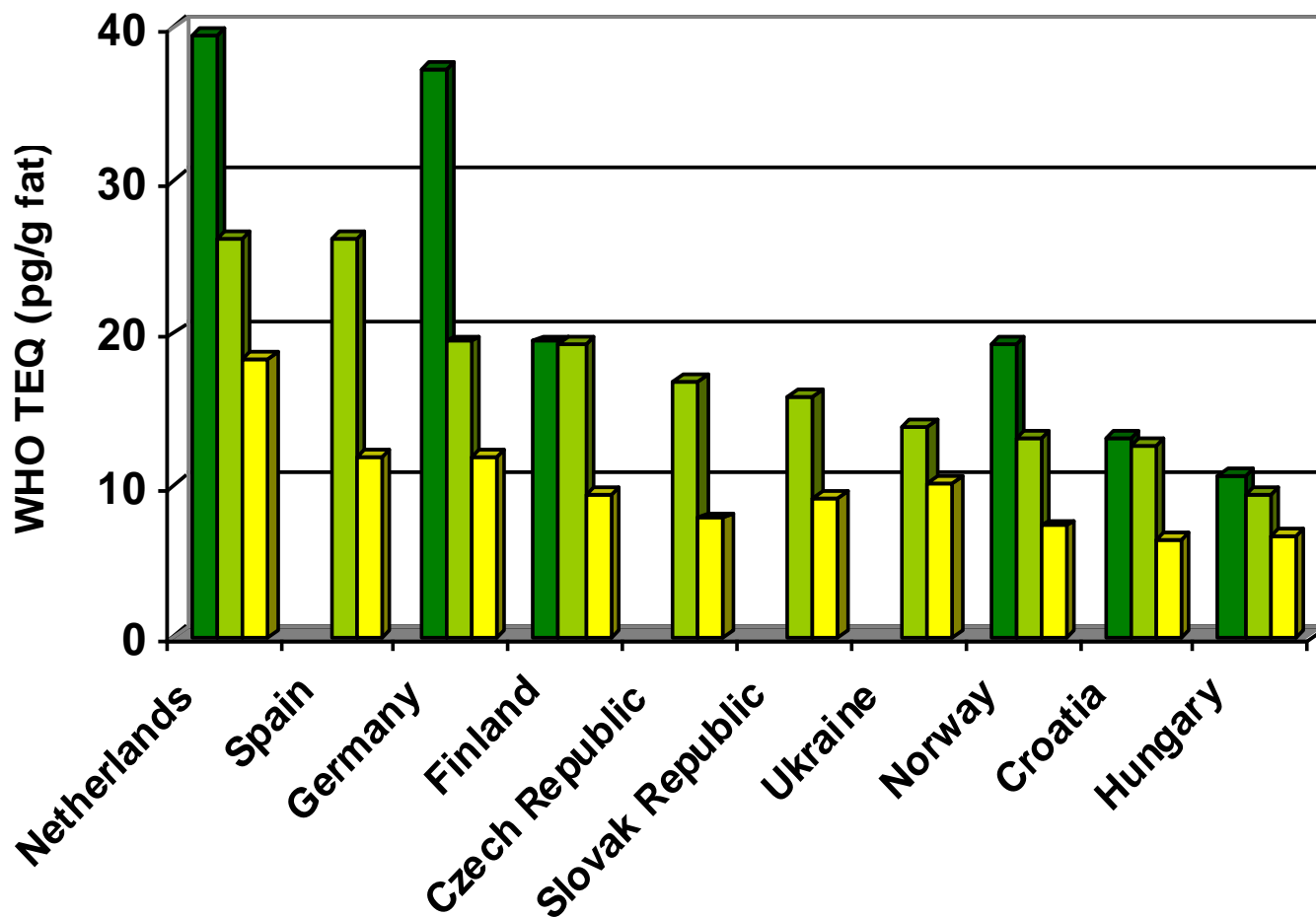
# Množství (mediány) indikátorových PCBs v mateřském mléce v různých zemích



# Dioxinům-podobné kongenery v mateřském mléce



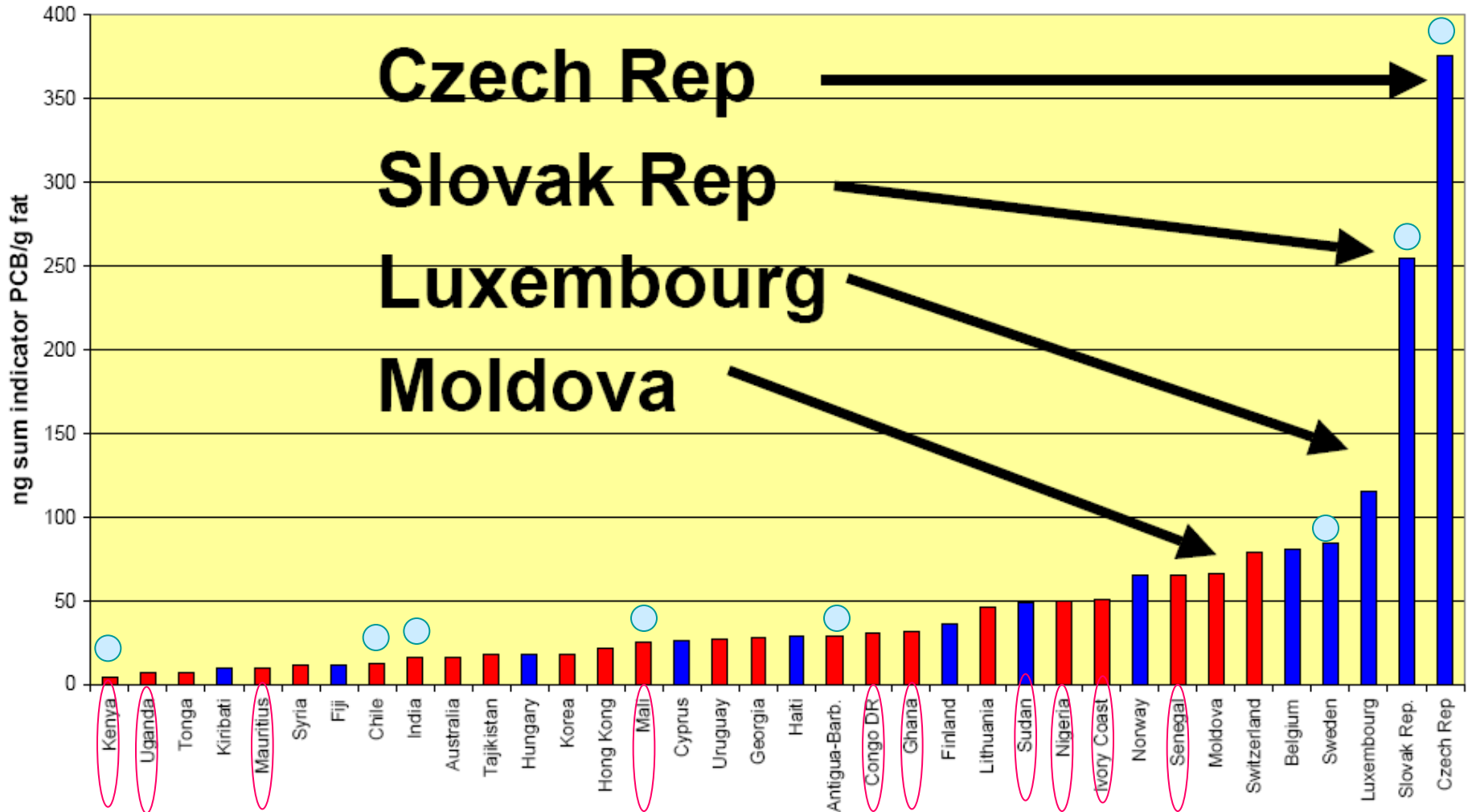
# Časový trend PCDDs/Fs v lidském mléce



# 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

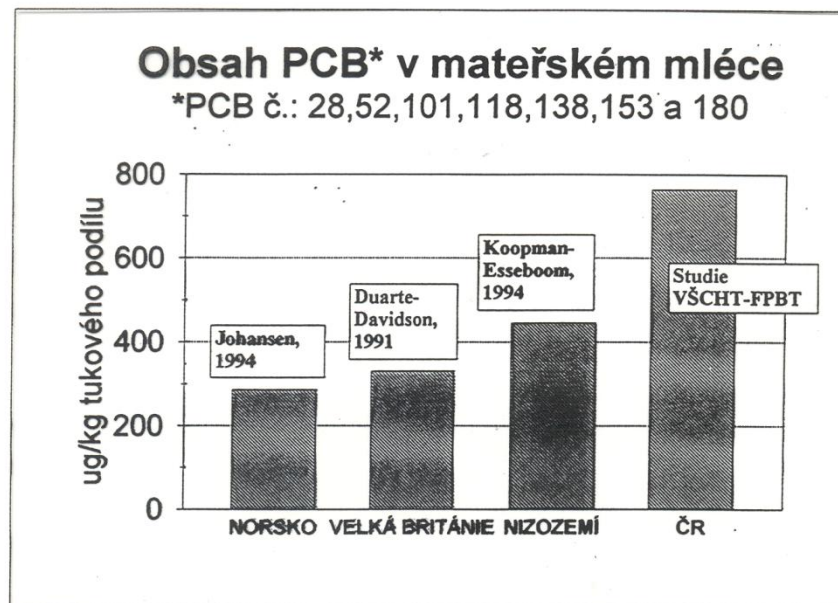
Moldova

# 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



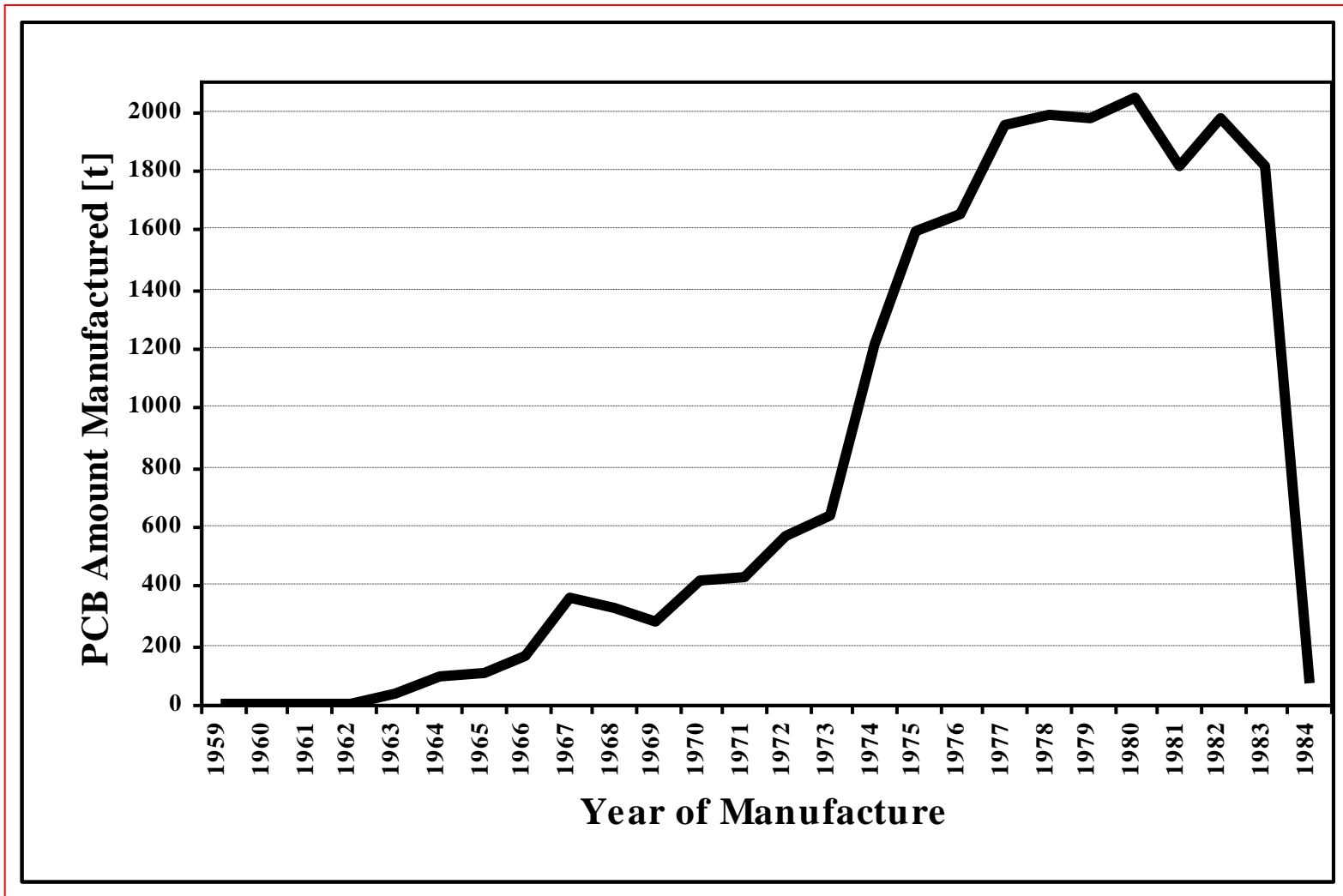
### REFERENCE:

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

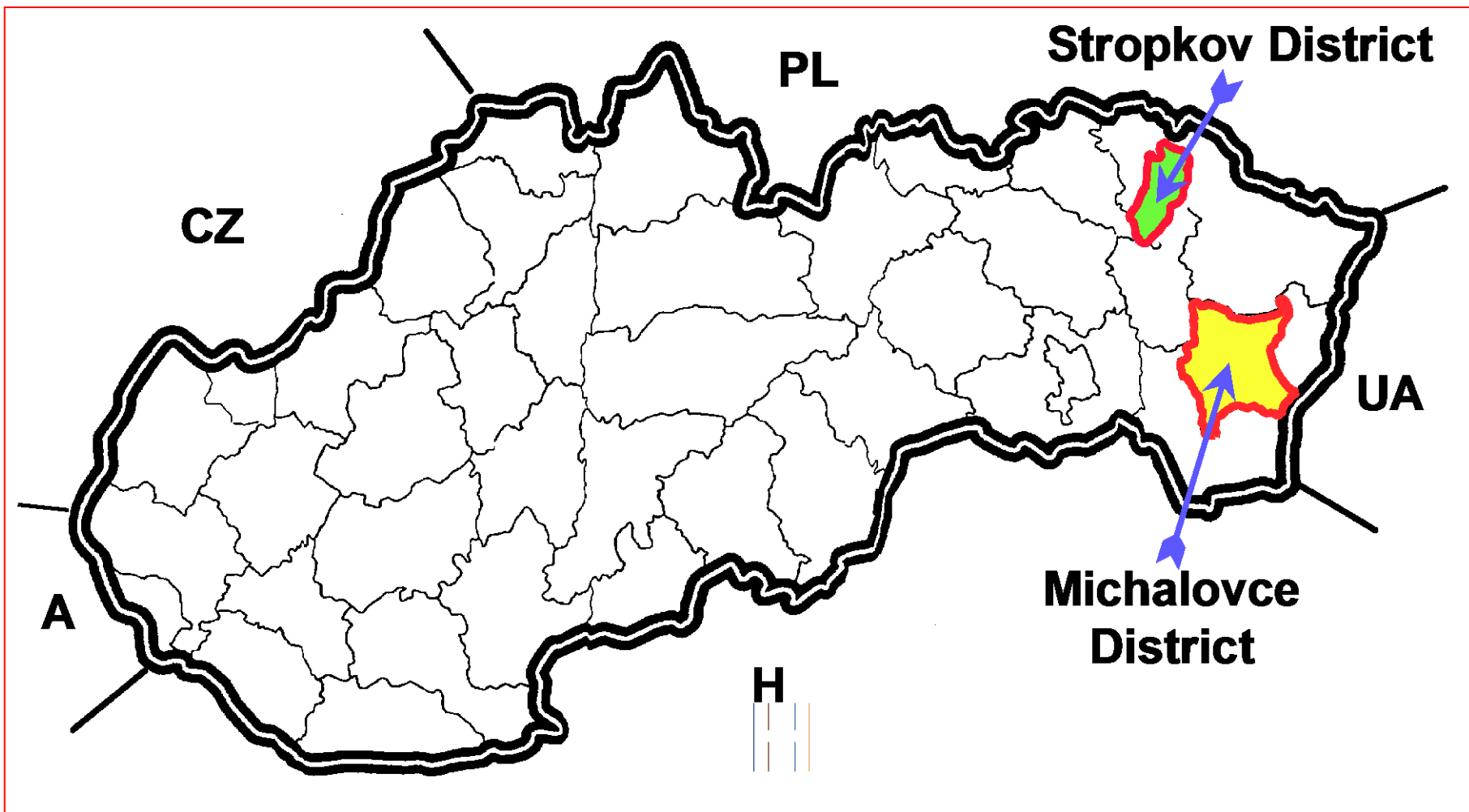
Duarte-Davidson, R. et al.: Chemosphere, 23, 1991

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

# Výroba PCBs v Československu



# PCBs na Slovensku



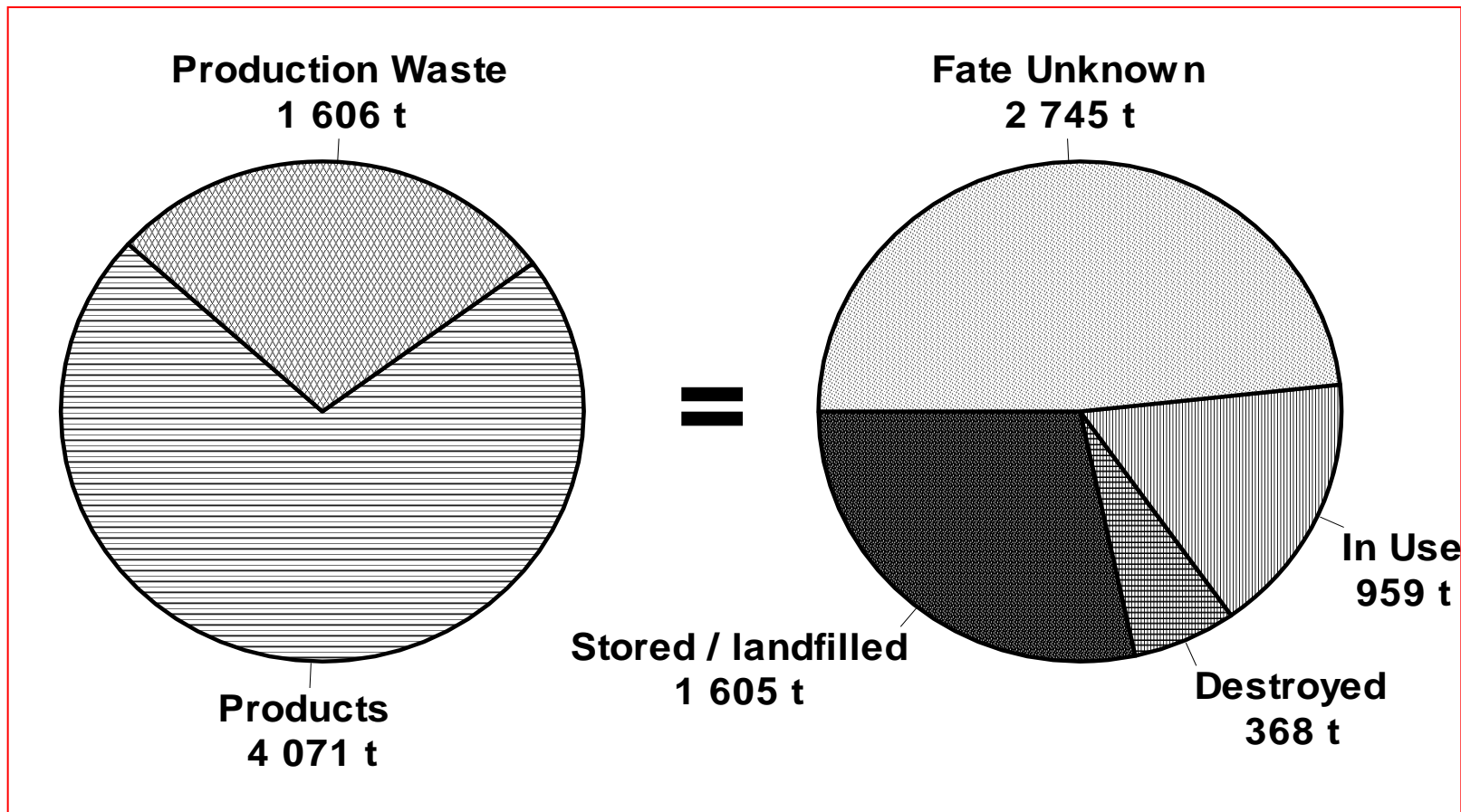
# PCBs na Slovensku



Uložení odpadů s PCBs v areálu  
původního výrobce Chemko  
Strážské

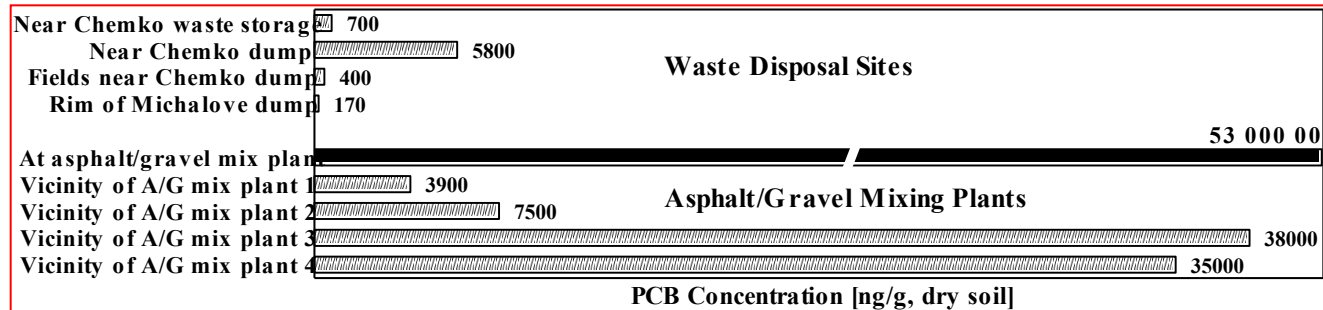
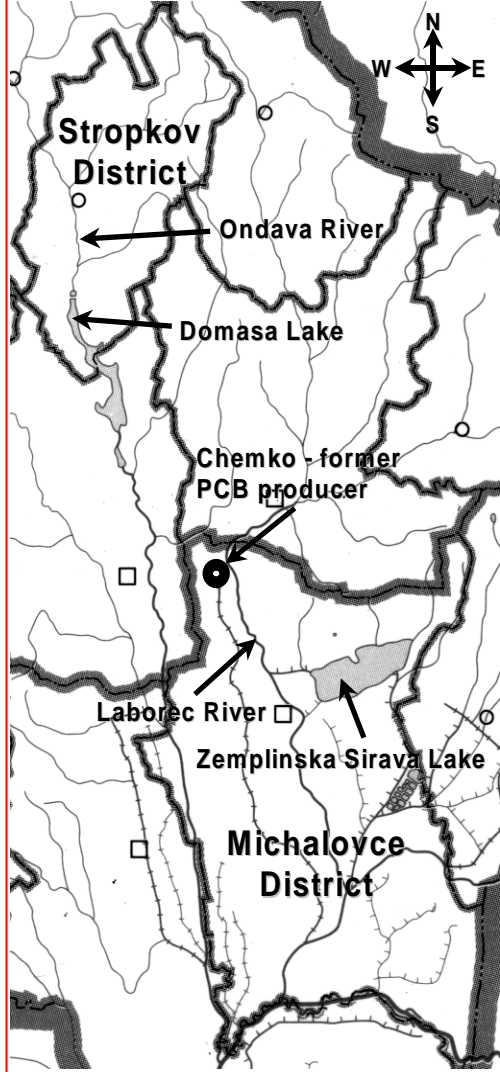


# PCBs na Slovensku



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)
<b>CELKEM</b>	<b>17 615</b>	<b>13 646</b>		<b>(344)</b>

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)
<b>CELKEM</b>	<b>13 343</b>	<b>11 985</b>	<b>25 328</b>	<b>(3 328.7)</b>

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