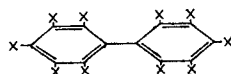


ZANIECZYSZCZENIE ŚRODOWISKA WODNEGO POLICHLOROWANYMI DWUFENYLAMI

Charakterystyka polichlorowanych dwufenyli

Chlorowane pochodne węglowodorów są grupą związków chemicznych powszechnie występujących w środowisku. Związki te reprezentowane głównie przez insektycydy chloroorganiczne oraz polichlorowane dwufenyle (PCD) charakteryzują się wysoką toksycznością w stosunku do organizmów żywych i z tego względu ich zawartość w elementach środowiska powinna być wnikliwie kontrolowana. O ile jednak problemy związane z insektycydami są aktualnie dobrze rozpoznane — to polichlorowanym dwufenylo, poświęcono uwagę stosunkowo niedawno, jakkolwiek są one grupą związków stanowiących istotny składnik zanieczyszczenia środowiska.



Polichlorowane dwufenyle (x — oznacza możliwą pozycję występowania jonu Cl⁻) są bezbarwną, lepką cieczą o rozpuszczalności w wodzie rzędu 50 — 200 µg/l. Otrzymuje się je w procesie chlorowania stopniowego dwufenylu. Przerwywając proces po przereagowaniu określonej ilości chloru otrzymuje się PCD zawierające 20, 30, 40, 50 i 60% wagowych chloru. Wzory strukturalne najczęściej w praktyce syntezowanych PCD przedstawiono w tab. I. Teoretycznie może występować 210 różnych PCD, w praktyce jednak chlor stosunkowo równo rea-

guje z obydwojoma pierścieniami fenyłowymi i powstaje znacznie mniej izomerów PCD. Reakcja podstawiania chloru charakteryzuje się z reguły ściśle określonymi preferencjami. Pierwszy atom chloru praktycznie zawsze łączy się z dwufenylem w pozycji 2 lub 4. Drugi atom chloru zwykle bywa podstawiony w pozycji para lub orto do pierwszego. Dodatkowo biorąc pod uwagę fakt, że w elementach środowiska głównie występują PCD o zawartości 50—60% wag. chloru, praktyczna ilość związków PCD jaką można spotkać w próbkach środowiskowych szacowana jest na około 40. Z technicznego punktu widzenia polichlorowane dwufenyle posiadają szereg korzystnych cech. Są wysoce termostabilne i w normalnych warunkach struktura ich nie ulega zniszczeniu w temperaturze poniżej 1300°C. Nie ulegają działaniu silnych kwasów i zasad, nie przewodzą elektryczności i charakteryzują się wyjątkową trwałością. Te wszystkie właściwości spowodowały, że PCD znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Szeroko wykorzystywane są w przemyśle tworzyw sztucznych oraz farb i lakierów. Używane są jako plastyfikatory, wypełniacze, spoiwa, dielektryki, płyny hydrauliczne, smary, składniki asfaltów itd.

W niektórych krajach PCD stosuje się jako dodatek do środków ochrony roślin, potęgujący ich skuteczność, np. lindan z dodatkiem 5 — 25% PCD zwiększa dziesięciokrotnie swoją toksyczność [1].

Tab. 1
WZORY STRUKTURALNE I ZAWARTOŚĆ CHLORU
W NIEKTÓRYCH POLICHLOROWANYCH DWUFENYLACH

Nazwa PCD	Wzór strukturalny	Zawartość chloru w % wag.
dwufenyl		0
2,5,2 -trójchlorofenyl		41
2,4,5,2,5 - pentachlorodwufenyl		54
2,4,5,3,4 - pentachlorodwufenyl		54
2,4,5,2,3,5,6 - heptachlorodwufenyl		62

Polichlorowane dwufenyle w naturalnym środowisku człowieka

Korzystne właściwości PCD w aspekcie technicznym zupełnie odmiennie należy oceniać, rozpatrując je z punktu widzenia ochrony środowiska. Ich wyjątkowa stabilność, znikoma podatność na biodegradację, dobra rozpuszczalność w lipidach spowodowały, że związki te w sposób trwały skażają wszystkie komponenty ekosystemu. Główną przyczyną szerokiego zainteresowania się występowaniem PCD w środowisku jest niewątpliwa toksyczność tych związków. Mechanizm toksycznego działania PCD nie został jeszcze w całości wyjaśniony, niemniej jednak wiadomym jest, że związki te po przedostaniu się do organizmu ludzkiego lub zwierzęcego atakują tkanki wątroby powodując ostre zatrucia lub przewlekłe schorzenia [2]. Działają one również estrogennie, zakłócają proces metabolizmu wapna oraz wywołują symptomy chorób neurologicznych

i dermatologicznych. Przy obecnym stanie wiedzy w zakresie oddziaływania tych związków nie można również wykluczyć ich konkerogennego działania. W ostatnich latach zdarzały się kilkakrotnie wypadki poważnych zatruc polichlorowanymi dwufenylami wśród ludzi i zwierząt. Najbardziej znany przypadek zatrucia PCD miał miejsce w 1968 roku w Japonii w okręgu Kyushu, gdzie na skutek spożycia oleju ryżowego zanieczyszczonego Kaneclor'em 400 (tetrachlorodwufenyle) zatruciu uległo wiele osób. Klinicznymi objawami zatrucia były wysypka trądzikowata, charakterystyczny meszek włosowy, pigmentacja skóry, paznokci i spojówki, nadmierne wydzielanie niektórych gruczołów, ogólne zmęczenie, strata wagi oraz impotencja. Wymienione symptomy zatrucia określono jako chorobę Yusho.

Uniwersytet Kyushu powołał Grupę Badawczą w celu przeprowadzenia kompleksowych badań nad następstwami choroby Yusho. Kontynuowane dotychczas badania potwierdziły wielokierunkowość ujemnego oddziaływania polichlorowanych dwufenyli na organizm człowieka.

Głównymi producentami PCD w świecie są Stany Zjednoczone A.P. i Japonia. W ostatnich 15-tu latach wyprodukowano w USA 500 tys. ton, a w Japonii 130 tys. ton różnych preparatów opartych na polichlorowanych dwufenylach. Firma Monsanto Co (USA) w zestawieniach statystycznych

podała, że szczytowa sprzedaż PCD osiągnięto w 1970 r. gdy wynosiła ona 33 tys. ton, a po pewnych restrykcjach obniżono ją do 15 tys. ton w 1971 r. i 13 tys. ton w 1972 roku. Ogólnie szacuje się, że od momentu rozpoczęcia produkcji PCD na skalę przemysłową, do chwili obecnej, wyprodukowano na świecie ponad milion ton tych związków. Obok USA i Japonii PCD produkowane są na szeroką skalę w RFN, ZSRR, Czechosłowacji, Francji i wielu innych krajach. Wielkość produkcji PCD w krajach kapitalistycznych w roku 1971 przedstawiono w tab. 2, natomiast zużycie z rozbiciem na dziedziny zastosowania w tab. 3.

Tab. 2
PRODUKCJA PCD W KRAJACH KAPITALISTYCZNYCH
W 1971 R.

Lp.	K r a j	Produkcja / tony x 10 ³ /
1.	U S A	18
2.	R F N	8
3.	Francja	7,6
4.	Anglia	5
5.	Japonia	6,8
6.	Włochy	1,5
7.	Hiszpania	1,5

ZUŻYCIE I ZASTOSOWANIE PCD W KRAJACH KAPITALISTYCZNYCH W 1971 R.

Tab. 3

K r a j	Konsumpcja / tony /	Z a s t o s o w a n i e / t o n y /								
		Dielektryki	Wymienne niacze ciepła	Płyny hydrau- liczne	Oleje tnące	Farby i lakiery	Atramenty	Wypełnia- cze	Tworzywa sztuczne	Odsprze- daż
R F N	6130	3600	30	1000	-	-	-	1500	-	-
Belgia	1350	1290	-	-	-	60	-	-	-	-
Kanada	2100	2100	-	-	-	-	-	-	-	-
Hiszpania	1500	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U S A	17000	13000	1600	-	800	-	-	1600	-	-
Francja	5640	4590	-	150	270	250	15	200	60	105
Japonia	7100 ^{a/}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Norwegia	35	10	-	-	-	10	-	-	15	-
Holandia	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wielka Brytania	1100	1100	-	-	-	-	-	-	-	-
Szwecja	400	400	-	-	-	-	-	-	-	-
Szwajcaria	480	-	-	-	-	-	-	-	-	-

W Polsce brak jest danych odnośnie całkowitego zużycia PCD. Można jednak przypuszczać, że dziedziny zastosowania są podobne jak w innych krajach uprzemysłowionych. Na podstawie fragmentarycznych danych, całkowite zużycie PCD w Polsce można ocenić na 500—750 ton rocznie [11].

Analizując rozmiary produkcji PCD, ich właściwości fizyczno-chemiczne, zastosowanie oraz zwykle używane metody unieszkodliwiania od-

padków stałych i ścieków, staje się oczywistym, że zanieczyszczenie środowiska naturalnego tymi związkami staje się nieuchronne. Szacuje się, że 20% całej dotychczasowej produkcji PCD jest ciągle w użyciu przemysłowym, 5% zanieczyszcza atmosferę, 10—15% przedostało się do wód powierzchniowych i oceanów, 55% zgromadzone jest na wysypiskach śmieci i popiołów, a tylko 10—12% zostało trwale zniszczone w wyniku spalania [3]. Ten przybliżony podział daje

pogląd na rozmiary zagrożenia ekosystemu polichlorowanymi dwufenylami, a w szczególności jego podstawowego składnika jakim jest woda. Należy przypuszczać, że stopień zanieczyszczenia wód tymi substancjami będzie się powiększał w wyniku wylugowania PCD nagromadzonych na wysypiskach śmieci i odpadów.

Dotychczasowe badania różnego rodzaju próbek środowiskowych potwierdziły powszechną obecność PCD w ekosystemie. Śladowe ilości PCD wykrywano nawet w tak nieskażonych rejonach świata jak Antarktyda i Arktyka [2]. Fakt ten tłumaczy się tym, że PCD uwolnione w procesach unieszkodliwiania odpadków metodą spalania wraz z głównymi kierunkami wiatrów w stratosferze praktycznie mogą przedostać się w dowolne miejsce naszego globu.

Można przyjąć, że oceany i morza są zanieczyszczone polichlorowanymi dwufenylami przede wszystkim przez opady atmosferyczne, a dopiero w następnej kolejności przez ścieki przemysłowe i statki. Szacuje się, że całkowita ilość PCD, jaka przedostała się do oceanów otaczających Północną Amerykę wynosi 15 tys. ton [3]. Dotychczas dosyć dokładnie rozpoznano stan skażenia wód, fauny i flory Północnego Atlantyku. Harvey i inni [4] analizując zawartość PCD w powierzchniowej warstwie wód Oceanu Atlantyckiego stwierdził stężenia rzędu 1–150 µg/l, przy czym średnia wartość obliczona z 36-ciu próbek wynosiła 35 µg/l. Natomiast próbki wody pobrane z głębokości 200 m posiadały wyraźnie niższą zawartość PCD, średnia z 11-stu analiz w tym przypadku wynosiła 10 µg/l. Średnie stężenie PCD spotykane w organizmach żyjących w Północnym Atlantyku przedstawiono w tab. 4.

Tab. 4
PCD W ORGANIZMACH ŻYJĄCYCH W PÓŁNOCNYM ATLANTYKU [4]

Lp.	Przedmiot badań	Stężenia P C D w µg/kg/mokrej masy
1.	beskręgowce	1
2.	ryby mezopelagiczne	10
3.	ryby pelagiczne	50
4.	plankton	200
5.	ptaki morskie	1200
6.	ssaki morskie	3000

Przedstawione w tablicy 4 wartości wyraźnie ilustrują intensywność kumulacji PCD w biologicznym łańcuchu pokarmowym organizmów wodnych. Stężenia PCD spotykane u drapieżników (ptaki, rekiny, foki) mogą być 10^7 – 10^8 raza większe niż stężenia stwierdzane w ich macierzystym akwencie [3]. Badania przeprowadzone na wodach Morza Bałtyckiego wykazały zbliżone wartości stężeń PCD w stosunku do wartości średnich stężeń tych substancji jakie wykryto w Północnym Atlantyku [3]. Poziom stężenia śródlądowych wód powierzchniowych jest ściśle uzależniony od stopnia uprzemysłowienia rozpatrywanego regionu. Veith [5] badając zawartość PCD w rzece Milwaukee, typowym przykładzie rzeki w zlewni

intensywnie uprzemysłowionej, stwierdził stężenia rzędu 0,05–2,07 µg/l. Średnie stężenie PCD w rybach z rzeki Milwaukee przekraczało 100 µg/kg (2–400 µg/kg). Duże wahanie wykrywanych stężeń zarówno w wodzie jak i rybach Veith tłumaczył nierównomiernym rozłożeniem zrzutów ścieków. Wysokie stężenia PCD wykrywano z reguły w bezpośrednim sąsiedztwie źródeł zanieczyszczenia. Duże ilości PCD wykrywano także w wodach powierzchniowych Japonii. Isano [6] badając zawartość PCD w karpach żyjących w wodach naturalnych stwierdził typowe wartości w granicach 10–20 µg/kg. Holden [7] analizując zawartość PCD w różnego rodzaju ściekach i osadach ściekowych jako stężenia charakterystyczne podał dla ścieków przemysłowych 250 µg/l, dla oczyszczonych ścieków komunalnych 1 ng–1 µg/l oraz dla osadów ściekowych 0,1–14 mg/kg (masy mokrej).

Również polskie wody nie są wolne od pozostałości PCD. Badania przeprowadzone przez autora [11] w wodach Wisły w rejonie Krakowa wykazały obecność PCD w ilościach od 0,46 do 1,24 µg/l. W wodach rzeki Odry w rejonie Wrocławia wykryto polichlorowane dwufenyle o stężeniu od 0,16 do 0,58 µg/l.

Uważa się, że głównym źródłem, które decyduje o kumulacji PCD w organizmie człowieka jest pokarm. Natomiast przedostające się do organizmu ilości PCD w wyniku bezpośredniego spożycia wody pitnej są mniej istotne. Obecność polichlorowanych dwufenyli w żywności jest z reguły przypadkowa, powstała na skutek kontaktu żywności z materiałami zawierającymi PCD. Natomiast w przypadku ryb i innych organizmów wodnych, zawartość polichlorowanych dwufenyli zależy od stopnia zanieczyszczenia wód.

Mleko, mięso, jaja, wyroby mączne i warzywa w normalnych warunkach posiadają znacznie mniejsze ilości PCD. Dlatego też dzienny pobór PCD przez człowieka jest ściśle uzależniony od stosowanej diety, np. w Japonii przeciętne zużycie ryb wynosi 86,3 g/dzień/dobę, przyjmując że średnie stężenie PCD w rybach wynosi 0,5 mg/kg, dzienna „dawka” PCD przyjmowana przez Japończyka wyniesie 47,7 µg, podobne wyliczenie dla Polaka daje wartość 7,5 µg.

Średnie stężenie PCD w pokarmie matek żyjących w miastach Kalifornii wynosiło 60 µg/kg [8]. Podobne dane dla RFN i Japonii wynosiły odpowiednio 100 µg/kg i 60 µg/kg [9].

Zakładając przeciętne dobowe spożycie mleka przez niemowlęta równe 150 µg/kg wagi ciała, można wyliczyć, że dzienny pobór PCD przez niemowlęta wynosił w Kalifornii i Japonii 9 µg/kg oraz 15 µg/kg w RFN. Kuratsune i inni [10] podali, że kliniczne objawy choroby „Yusho” u dorosłych powoduje dzienny pobór 70 µg PCD/kg wagi ciała jeśli utrzymuje się przez okres 4-ch miesięcy. Liczba ta jest tylko ok. 5 razy większa od wyliczonych 15 µg/kg pobieranych przez niemowlęta. Ponadto, biorąc pod uwagę, że odporność niemowląt na PCD jest prawdopodobnie mniejsza niż dorosłych, powyższe wyliczenia stanowią ostrzeżenie przed kontynuacją rozprzestrzeniania PCD w ekosystemie.

W kraju brak jest pełniejszych danych odnośnie występowania PCD w środowisku wodnym. Jedną z przyczyn tego stanu rzeczy jest niewątpliwie brak skutecznej, rutynowej metody analitycznej. Z drugiej strony aktualnie stosowane w kraju metody analizy insektycydów chloroorganicznych (a w szczególności DDT i jego metabolitów) nie różnią w pełni tych dwu grup związków [11]. Oznacza to w praktyce, że publikowane wyniki zawartości DDT i jego pochodnych często są zawyżone o występujące w badanej próbce PCD. Interpretacja tego rodzaju wyników, może prowadzić do błędnych wniosków odnośnie źródeł pochodzenia, środków zaradczych, prognoz itp. Ponieważ nasze wody nie są wolne od tych dwu grup zanieczyszczeń wydaje się celowym podjęcie badań nad występowaniem PCD oraz dynamiką ich przemian w środowisku wodnym, a także weryfikacja istniejących metod analizy insektycydów chloroorganicznych pod kątem uwzględnienia analitycznej tożsamości izomerów PCD.

1. L. M. Bull. of Env. Cont. and Tox. Vol. 4, No 3, 1969.
2. R. M. Risabrough: Natura 220, 1968.
3. The hazards to health and ecological effects of persistent substance in the environment — Polychlorinated Biphenyls. Raport on a Working Group of the World Health Organization. Regional Office for Europe, WHO, Copenhagen, 1975.
4. G. HARVEY i inni: Chlorinated hydrocarbons in open — ocean Atlantic organisms. The changing chemistry of the oceans, New York, John Wiley, str. 177—186, 1972.
5. G. D. VEITH, G. F. LEE: Water Research 5, 1107—1115, 1971.
6. N. ISONO: Research reports on environmental contamination by polychlorinated biphenyls. Public Health Institute of Kyoto City, 1971.
7. A. V. HOLDEN: Natura 228 str. 783—784, 1970.
8. R. RISEBROUGH, V. BRODINE: Environment 12, 16—27, 1969.
9. L. ACKER, E. SCHULTE: Naturwissenschaften 57, 497, 1970.
10. M. KURATSUNE i inni: Environ. Hlth Perspect. No 1, 61—62, 119—129, 1972.
11. W. ZALEWSKI: Wpływ polichlorowanych dwufenyli na wyniki analiz insektycydów chloroorganicznych. Maszynopis IMGW, Wrocław, 1976.

mgr inż. Tadeusz Łanowy

Instytut Kształtowania Środowiska
Oddział Wrocław

EWIDENCJA I OCENA PRACY OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Ewidencję i ocenę pracy oczyszczalni ścieków opracowano na zlecenie Departamentu Ochrony Środowiska — Ministerstwa Administracji Gospodarki Terenowej i Ochrony Środowiska.

Zakres i metoda pracy

Ewidencją objęto wszystkie istniejące i budowane oczyszczalnie ścieków w Polsce o przepustowości powyżej 100 m³/d, jak również niektóre oczyszczalnie o mniejszej przepustowości, w przypadku gdy skład ścieków był szczególnie uciążliwy dla odbiornika.

Ewidencja oczyszczalni, na terenie poszczególnych województw, została wykonana głównie przez kompetentne Wydziały Urzędów Wojewódzkich i Ośrodki Badań i Kontroli Środowiska, na podstawie wszystkich aktualnie posiadanych danych technicznych i technologicznych zebranych na jednolitych kartach ewidencyjnych oczyszczalni ścieków.

Wypełniane, przez Ośrodki Badań i Kontroli Środowiska, karty ewidencyjne oczyszczalni ścieków weryfikowano i uzupełniano w porozumieniu z Ośrodkami, a następnie opracowano według:

- aktualnego podziału administracyjnego
- przynależności resortowej
- rodzajów i typów oczyszczalni
- wielkości oczyszczalni
- wieku oczyszczalni
- obszarów hydrograficznych.

Sprawność oczyszczalni ścieków określono na podstawie trzech podstawowych wskaźników zanieczyszczenia: BZT₅, utlenialności i zawiesin. Uzyskane wyniki są trudne do jednolitej interpretacji z uwagi na brak ujednoliconej metody kontroli i oceny sprawności oczyszczalni ścieków.

Jako kryterium prawidłowej pracy oczyszczalni przyjęto, oprócz zgodności z pozwoleniem wodno-prawnym, następujące kryteria sprawności usuwania i zanieczyszczeń:

- dla oczyszczalni mechanicznych — powyżej 25%
- dla oczyszczalni mechaniczno-biologicznych z osadem czynnym — powyżej 85%
- dla oczyszczalni mechaniczno-biologicznych ze złożami biologicznymi — powyżej 75%
- dla oczyszczalni mechaniczno-chemicznych — powyżej 65%.

Średnie procenty redukcji podstawowych wskaźników zanieczyszczenia obliczono, dla poszczególnych typów oczyszczalni, na podstawie redukcji sumarycznego ładunku zanieczyszczeń, doprowadzanego i odprowadzanego z oczyszczalni. Analizowano równocześnie, ze sprawnością usuwania zanieczyszczeń, bezwzględne war-