



LEARNING TOXICOLOGY  
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

# POLYCHLOROVANÉ BIFENYLY

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transylvánská Univerzita v Brašově

[i.manciulea@unitbv.ro](mailto:i.manciulea@unitbv.ro), [lucia.d@unitbv.ro](mailto:lucia.d@unitbv.ro)



Erasmus+

This work is licensed under a Creative  
commons attribution – non commercial 4.0  
international license



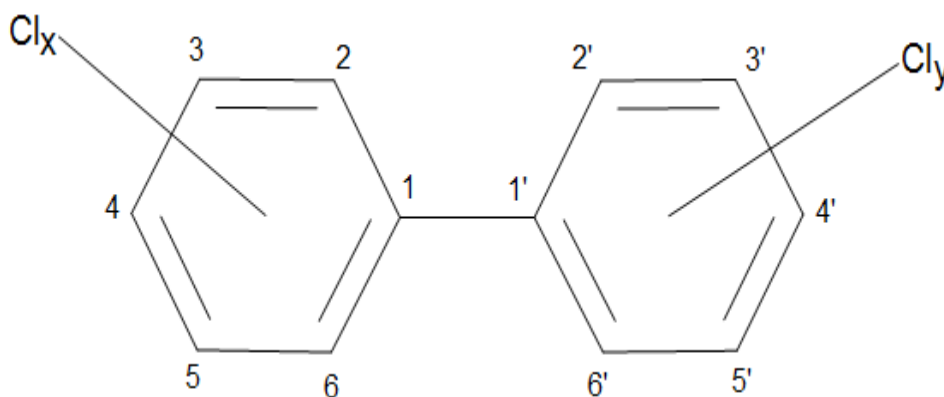
## ÚVOD

Polychlorované bifenylly (PCB) představují skupinu cizorodých organických sloučenin, jedná se o směsi chlorovaných aromatických uhlovodíků. Obsahují bifenyllovou strukturu se dvěma spojenými benzenovými kruhy, ve kterých některé nebo všechny atomy vodíku byly nahrazeny atomy chloru. PCB látky vytvářejí 209 možných kongenerů, založených na různých kombinacích počtu a poloh atomů chloru v molekule bifenylu. PCB byly vyráběny a uváděny na trh hlavně v USA v letech 1930 až 1977 pod obchodním názvem Aroclor (např. Aroclors 1016, 1242, 1248, 1254, 1260 atd.). V USA bylo komerčně vyrobeno více než 600 milionů kilogramů PCB a přitom celosvětová produkce byla přibližně dvojnásobná. Díky některým vlastnostem, jako např. chemické stabilitě, elektrickým izolačním vlastnostem a relativní nehořlavosti byly PCB používány v mnoha průmyslových aplikacích jako chladicí a dielektrické kapaliny v transformátorech a kondenzátorech; hydraulické a mazací kapaliny; oleje ve vakuových čerpadlech; zpomalovače hoření; plastifikátory; přísady do pesticidů a jako přísady do těsnících hmot, laminátovacích činidel, barev, inkoustů, lepidel, kopírovacího papíru a plastů. (EPA, ATSDR, 2004). Na základě důkazů, že PCB se hromadí a přetrvávají v životním prostředí a mají toxické účinky, vydala v roce 1979 EPA konečné nařízení zakazující výrobu a používání těchto látek. V roce 1985 byly prodej a používání PCB v EU omezeny a v roce 2004 byly výroba, prodej a používání PCB zcela zakázány nařízením (ES) č. 850. (Stockholm Commission, 2004). Navzdory konečným nařízením zakazujícím výrobu a používání PCB se v roce 1979 stále vyskytovaly PCB ve vzduchu, půdě, sedimentech, potravinách a byly redistribuovány z jedné složky životního prostředí do druhé. PCB se mohou také uvolňovat prostřednictvím dalšího použití a likvidace produktů obsahujících PCB (okna, zářivky, stropní obklady, barvy a podlahoviny a další zdroje PCB ve vnitřním prostředí) (Lehmann et al., 2015).



## CHEMICKÁ STRUKTURA PCB

PCB tvoří 209 možných izomerů, od tří monochlorovaných izomerů až po plně chlorovaný dekachlorbifenyl izomer. Vlastnosti a toxicita izomerů PCB jsou určovány počtem a polohami atomů chloru. Stupeň toxicity závisí rovněž na stupni chlorace. Obecně se rozpustnost ve vodě a tenze páry snižují se zvyšujícím se stupněm substituce a rozpustnost v lipidech se zvyšuje se zvyšující se substitucí chloru. V komerčních produktech PCB byly rovněž identifikovány nečistoty, jako jsou polychlorované dibenzofurany (PCDF), naftaleny (PCN) a polychlorované kvartérní fenylly (PCQ),



X = 1 až 5, Y = 1 až 5

**Obrázek 1. Chemická struktura PCB**

Pro odhad vlastností a chování všech 209 PCB lze použít jako referenční sloučeninu PCB-153, protože je součástí kalibrační směsi použité pro identifikaci a kvantitativní odhad všech 209 kongenerů PCB. PCB-153 je hexaizomer (2,2', 4,4', 5,5'-hexachlorbifenyl), který je součástí polychlorovaných bifenyly. Existuje 42 hexachlorbifenyly. Přestože PCB-153 není toxický, může modulovat toxické dopady jiných kongenerů PCB. Nejdůležitější je, že PCB-153 je přítomen prakticky ve všech technických směsích v dostatečně velkém množství - od 5 do 17% (v průměru 10%). Proto PCB-153 může být také indikátorem vstupu PCB do životního prostředí a jejich odstranění (Alcock et al., Joint WHO, 2003).

## CHEMICKÉ VLASTNOSTI PCBs

**Obchodní názvy různých směsí** (částečný seznam): Aroclor, Pyranol, Pyroclor, Phenochlor, Pyralene, Clophen, Elaol, Kanechlor, Santotherm, Fenchlor, Apirolio, Sovol.

**CAS číslo.:** 1336-36-3

**Chemické vlastnosti některých PCB jsou uvedeny v tabulce 1.**

Tabulka 1. Chemické vlastnosti PCB

| Skupina kongenerů   | Molekul. hmotnost | Tenze par Pa | Rozpustnost ve vodě (mg/m <sup>3</sup> ) | Log Kow  |
|---------------------|-------------------|--------------|--|----------|
| Monochlorbifenylyl  | 188,7             | 0,9-2,5      | 1,21-5,5                                 | 4,3-4,6  |
| Dichlorbifenylyl    | 223,1             | 0,008-0,60   | 0,06-2,0                                 | 4,9-5,3  |
| Trichlorbifenylyl   | 257,5             | 0,003-0,22   | 0,015-0,4                                | 5,5-5,9  |
| Tetrachlorbifenylyl | 292,0             | 0,002        | 0,0043-0,010                             | 5,6-6,5  |
| Pentachlorbifenylyl | 326,4             | 0,0023-0,051 | 0,004-0,02                               | 6,2-6,5  |
| Hexachlorbifenylyl  | 360,9             | 0,0007-0,012 | 0,0004-0,0007                            | 6,7-7,3  |
| Heptachlorbifenylyl | 395,3             | 0,00025      | 0,000045-0,00                            | 6,7-7    |
| Octachlorbifenylyl  | 429,8             | 0,0006       | 0,0002-0,0003                            | 7,1      |
| Nonachlorbifenylyl  | 464,2             | -            | 0,00018-<br>0,0012                       | 7,2-8,16 |
| Dekachlorbifenylyl  | 498,7             | 0,00003      | 0,000001-0,00                            | 8,26     |

Zdroj: upraveno podle Ritter et al.1996

PCB jsou nerozpustné ve vodě a rozpustné ve většině organických rozpouštědel a mají tendenci vstupovat do atmosféry. PCB tvoří páry těžší než vzduch, a proto jejich rezidua byla zjištěna v arktické oblasti, ve vodě a v živých organismech. Rozpustnost ve vodě se pohybuje v rozmezí od  $1,08 \times 10^{-5}$  do  $9,69 \times 10^{-10}$  mol / litr a obecně se s molekulovou hmotností snižuje. Henryho konstanty se pohybují

v rozmezí od  $0,3 \times 10^{-4}$  do  $8,97 \times 10^{-4}$  atm x m<sup>3</sup>/mol a zvyšují se se stupněm substituce chlorem. Tenze par obecně klesá s molekulovou hmotností a zvyšuje se s rostoucím stupněm substituce chlorem. Hodnoty log Kow se pohybují od 4,46 do 8,18 pro všechny kongenery. V životním prostředí mohou být PCB spojeny s organickými složkami půd, sedimentů a biologických tkání, s huminovými sloučeninami ve vodách a nejsou rozpuštěny ve vodě. PCB těkají z vodních ploch i přes jejich nízkou tenzi par a částečně v důsledku jejich hydrofobicity. Proto může být atmosférický transport významnou cestou distribuce PCB v prostředí (Ritter et al., 1996).

## PERZISTENCE PCB

I přes zákaz výroby jsou PCB nadále přítomny v životním prostředí (např. ve vzduchu, půdě, sedimentech, potravinách) a jsou redistribuovány z jedné složky životního prostředí do druhé. Perzistence a distribuce těchto látek v potravinovém řetězci má za následek pokračování expozice člověka. PCB mohou být rovněž uvolněny prostřednictvím dalšího používání a likvidace kontaminovaných odpadů. Potenciálními zdroji ve vnitřním prostředí jsou stavební materiály s obsahem PCB, jako například okna, zářivky, stropní obklady, nátěry, tmely, barvy a podlahové krytiny (EPA, ATSDR, 2012). PCB se snadno adsorbují na organické materiály, jako jsou sedimenty a půdy, adsorpce roste s obsahem chloru ve směsi a s obsahem organické hmoty v životním prostředí. PCB jsou relativně nerozpustné ve vodě a v půdě mají nízkou popřípadě žádnou mobilitu. Volatilizaci z vlhké půdy a vodních ploch oslabuje adsorpce na pevné látky. Ve vzduchu se PCB vyskytují jak ve fázi páry, tak pevných částic. Mechanismy atmosférického dálkového transportu rozptýlily PCB po celém světě. PCB ve formě par jsou fotolyticky degradovány s poločasem v rozmezí 3 - 490 dnů. Pevné částice PCB jsou odstraňovány z atmosféry mokrou nebo suchou depozicí. Obecně je biodegradace PCB pomalá, vyšší chlorované kongenery jsou v životním prostředí nejvíce odolné vůči biologické degradaci (EPA, HSDB, 2011). Proto byly PCB detekovány v různých složkách životního prostředí, což

může být zdrojem expozice člověka. Bylo prokázáno, že PCB mohou být transportovány na dlouhé vzdálenosti od zdroje (včetně arktických a antarktických oblastí), a to vzdušnou, větrnou a atmosférickou difuzí (AMAP, 2014). V atmosféře, vodě a půdě, jsou PCB převážně adsorbovány na částice a tendence k adsorpci se zvyšuje se stupněm chlorace. V atmosféře je dominantním procesem reakce plynné fáze PCB s hydroxylovými radikály. Odhadovaný poločas této reakce je od 10 dnů pro monochlorbifenyl a až 1,5 roku pro heptachlorbifenyl. Ve vodním prostředí nejsou PCB významně degradovány hydrolýzou a oxidací.

## BIOAKUMULACE PCB

PCB jsou perzistentní a bioakumulativní. Jsou vysoce rozpustné v biologických lipidech, hromadí se ve vodních a suchozemských organizmech včetně člověka. Biomagnifikují se v potravinovém řetězci. Fyzikálně-chemické vlastnosti PCB umožňují jejich snadnou absorpci do organismu. Vysoká rozpustnost v lipidech a nízká rozpustnost ve vodě vedou k retenci PCB a jejich metabolitů v tukové tkáni. Míra kumulace v organizmech se liší podle živočišného druhu, koncentrace, doby trvání expozice a podmínek životního prostředí. Vysoká retence PCB a jejich metabolitů určuje toxické účinky v organismu v čase. Perzistence PCB v kombinaci s vysokými rozdělovacími koeficienty různých izomerů (log Kow v rozmezí od 4,3 do 8,26) poskytuje podmínky pro bioakumulaci PCB v organizmech. Biokoncentrační faktory 120 000 a 270 000 byly zaznamenány u jelečka velkohlavého (*střevle americká*, *Pimephales promelas*). Koncentrační faktory u ryb exponovaných potravě s PCB byly nižší než u ryb exponovaných PCB ve vodě, což naznačuje, že PCB jsou *biokoncentrovány* (přijímané přímo z vody) místo toho, aby byly *bioakumulovány* (přijímané z vody a potravin). Biokoncentrační faktor (BCF) pro Aroclor 1254 u vodních organismů se pohybuje od 0,24 do 165, u rostlin od 0,001 do 0,041, u ptáků a savců od 5,15 do 28,5 (EPA, 2011). *Degradace PCB v prostředí* závisí na stupni chlorace, přičemž perzistence je větší se stoupajícím stupněm chlorace. Poločasy fotodegradace

PCB se pohybují v rozmezí od 10 dnů pro monochlorbifenyl až 1,5 roku pro heptachlorbifenyl. Poločas pro hexachlorbifenyly v půdě je 6 let. Hodnoty poločasu ve vodě pro rozpuštěnou frakci PCB-153 činí 480 pro sladkou vodu a 1600 dní pro pobřežní mořskou vodu a otevřený oceán. V atmosféře činil poločas PCB-153 (v důsledku reakce s hydroxylovým radikálem) 13 dní v létě, 34 dní na jaře / podzim, 300 dní v zimě (EPA, 2012.) V současné době, po 40 letech od prvního stanovení PCB v živých organismech (v tkáních lidí a volně žijících živočichů), je skutečný dopad kontaminace ekosystému PCB látkami stále neznámý a vědecká komunita se nadále pokouší objasnit zdravotní účinky z expozice po celém světě.

## EXPOZICE LIDÍ PCB LÁTKÁM

Lidé mohou být exponováni PCB prostřednictvím požití, inhalace nebo dermálního kontaktu. Spotřeba kontaminovaných potravin byla historicky považována za hlavní cestu expozice pro běžnou populaci. Tučné potraviny (ryby, maso, mléčné výrobky) jsou hlavními zdroji, které přispívají k expozici stravou. Příjem vybraných kontaminantů potravinami a expozice PCB prostřednictvím stravy poklesly v průběhu posledních několika desetiletí z 27 ng/kg/den v roce 1978 na 2 ng/kg/den v roce 1997 (ATSDR 2000, Lehmann et al., 2015). Hlavním zdrojem expozice běžné populace PCB je spotřeba kontaminovaných ryb, zejména druhů, které se živí planktonem z vodních ploch zasažených PCB. I když se PCB snadno vstřebávají, jsou z organismu jen pomalu eliminovány (metabolizovány a vylučovány). Studie na zvířatech ukazují, že absorbované PCB distribuované mezi vodní a lipidové kompartmenty těla se chovají bifázicky. Po první distribuci převážně do jater a svalové tkáně se PCB následně redistribuují do tukové tkáně, kůže a dalších orgánů obsahujících tuk. Rychlost metabolismu jednotlivých kongenerů závisí na počtu a polohách atomů chloru. U potkanů se poločas PCB látek pohybuje v rozmezí 1 až 460 dnů v závislosti na stupni chlorace. Obecně platí, že méně chlorované izomery jsou lépe metabolizovány než více chlorované kongenery. V důsledku tohoto

metabolizmu mají více chlorované kongenery tendenci zůstat v těle déle než méně chlorované kongenery. Vysoce chlorované kongenery PCB jsou ukládány v tukových tkáních a pomalý metabolismus vede k jejich *bioakumulaci*, která se může vyskytovat i při nízkých expozicích (měkkýši, současné hladiny 760 a 1 400 ng/g tuku). Ve Vietnamu, kde hlavní zdroj PCB tvoří strava (rýže a zelenina, je denní příjem 3,7 µg/osoba/den srovnatelný s některými průmyslovými zeměmi. Ačkoli byla výroba PCB byla v USA zakázána v roce 1979, mnoho staveb postavených před tímto obdobím stále obsahuje potenciální zdroje kontaminace ovzduší uvnitř budov. Vdechování ovzduší uvnitř budov může u některých věkových skupin více přispět k celkové expozici PCB než jakákoli jiná cesta. V průběhu padesátých a sedmdesátých let se široce používaly tmely a další stavební materiály obsahující PCB. Dokonce po přerušení výroby v 70. letech 20. století mnoho budov má stále fluorescenční osvětlení, které obsahuje PCB a / nebo jejich rezidua (EPA 2012). *Inhalační expozice lidí PCB látkám může být tedy rozšířenější než se dříve předpokládalo.*

## TOXICITA PCB

PCB jsou jako vysoce lipofilní látky bioakumulovány v tukových tkáních zvířat, ptáků a vodních organismů. Toxikologie PCB je ovlivněna počtem a polohou atomů chloru (Alcock et al., Joint WHO 2003). Substituce v ortho poloze brání otáčení aromatických kruhů. PCB látky bez ortho substituce jsou obecně označovány jako *koplanární* a všechny ostatní jako *nekoplanární*. *Koplanární PCB*, podobně jako dioxiny a furany, mohou mít dioxinový účinek a mohou působit jako nádorové promotory. I když byla výroba PCB zakázána od roku 1977, existují důkazy, že inhalace těchto látek může představovat riziko pro lidské zdraví (ATSDR, 2004). K nejvyšší expozici těmto sloučeninám u člověka dochází prostřednictvím spotřeby kontaminovaných ryb a určitých profesních situací, a to po kontaktu s vybavením nebo materiály vyrobenými před rokem 1977. Nedávné studie naznačují, že konzumace kontaminovaných ryb u matek může způsobit poruchy reprodukce a neurobehaviorální a vývojové deficity u



novorozenců a starších dětí. Hladiny PCB v krvi se obecně zvyšují s věkem, protože tyto chemické látky jsou perzistentní. U lidí po profesionální expozici byly pozorovány hepatotoxické, endokrinní, dermální, oční, imunologické, neurologické, reprodukční a vývojové účinky. PCB se hromadí v tělesných tucích a mohou být předávány kojencům prostřednictvím mateřského mléka. K expozici mateřským mlékem dochází při vyšších hladinách a během kratšího časového období ve srovnání s expozicí matky, ke které dochází dlouhodobě před / během těhotenství a laktace (ATSDR, EPA, 2015). Na základě dostatečných důkazů karcinogenity u lidí a experimentálních zvířat zařadila Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) PCB mezi látky karcinogenní pro člověka (skupina 1). Avšak pokles hladin PCB v životním prostředí a potravinách v posledních třech desetiletích naznačuje, že mladí lidé jsou dnes vystaveni nižším hodnotám PCB než předchozí generace. (EPA, 2016) Přestože hladiny PCB v životním prostředí klesly, existují obavy, že některé minulé emise PCB zachycené v polárním ledu mohou být v budoucnu s rostoucím táním ledu uvolněny. (AMAP, 2014). Kromě toho se složky životního prostředí, kde se dříve vyskytla významná kontaminace PCB, i nadále sanují a mohou tak uvolnit nebo odkrýt další PCB. Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech (2016) požaduje, aby se do roku 2025 vyloučily z používání PCB v zařízeních a aby se do roku 2028 zajistilo nakládání s odpadními tekutinami a zařízením s PCB kontaminací.

## REFERENCES

1. Alcock et al., Joint WHO 2003 / convention task force on the health aspects of air pollution. Health risks of persistent organic pollutants from LRTAP, 2003.
2. AMAP, 2014. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Trends in Stockholm convention persistent organic pollutants (POPs) in Arctic air, human media and biota.
3. Community Implementation Plan for the Stockholm Convention on POPs 2007.



4. EPA, ATSDR. 2004. Agency for Toxic Substances and and Disease Registry.
5. EPA. (2015). Scoping and Problem Formulation for the Toxicological Review of PCBs): Effects Other Than Cancer. (2015).
6. EPA. ATSDR. 2012. Thomas Kent, Xue, Jianping, Williams Ronald, Jones Paul, Whitaker Donald. PCB) in School Buildings.Sources, Environmental Levels, Exposures. ( 2012).
7. EPA. ATSDR. 2016. Agency for toxic substances and disease registry - case studies in environmental medicine. PCBs toxicity. 2016.
8. EPA. HSDB. 2011. Biomonitorin PCBs. Hazardous Substances Data Bank (HSDB).
9. Lehmann, M., Geniece, Christensen, Krista, Maddaloni, Mark, Phillips, J., Linda Evaluating Health Risks from Inhaled PCBs: Research Needs for Addressing Uncertainty. Environmental Health Perspectives vol. 123, 2, (2015).
10. Ritter L.,Solomon K. ForgetJ.(POPS).International Programme Chemical Safety (IPCS), 1996.
11. Stockholm Comision, 2004. Regulation EC) No 850.
12. The Stockholm Convention on POPs 2016.



**VNiVERSiDAD  
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITA DI BOLOGNA



South-Eastern Finland  
University of Applied Sciences

**U. PORTO**



**Universitatea  
TRANSILVANIA  
din Braşov**



**UNIVERZITA  
KARLOVA**



**ИКИТ**

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales  
Headquarters office in Salamanca.  
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.  
Contact Phone: +34 663 056 665



This work is licensed under a Creative  
commons attribution – non commercial 4.0  
international license