

Polihlorētie bifenili (PHB) kā vides
problēma. Galvenie riski cilvēka
veselībai. Problēmas, ko rada
piesārņojums.

RTU

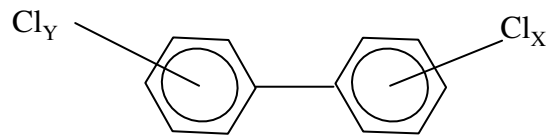
Daina Kalniņa

2008.04.02.

Problēmas aktualitāte

- Polihlorinētie bifenili - cilvēka veselībai sevišķi kaitīgas un bīstamas vielas
- PHB/PHT saturošas iekārtas – viens no nozīmīgākajiem šo noturīgo organisko piesārņojošo vielu avotiem valstī

Polihlorētie bifenili (PHB) [CAS 1336-36-3]



- Sinonīmi-Aroclor; Clophen; Dykanol; EINECS 215-648-; Santotherm, Therminol (fr.); Sovol (kr.); HSDB 3945; Kanechlor;
- Izomēri-209

Polihlorētie bifenili (PHB) ir bifenila hloratvasinājumi ar mainīgu hlora saturu. Tos iegūst hlorējot bifenilu katalizatoru klātienē, kā dažādas aizvietotības pakāpes produktu maisījumu. PHB īpašības nosaka hlora saturs to molekulā.

PHB fizikāli-ķīmiskās īpašības, kas nosaka to uzvedību apkārtējā vidē. Piemēri.

Īpašības	Aroclor 1016	Aroclor 1221	Aroclor 1248
Molekulmasa	257.9	200.7	299.5
Krāsa	Caurspīdīgs	Caurspīdīgs	Caurspīdīgs
Fizikālais stāvoklis	Eļļveidīgs	Eļļveidīgs	Eļļveidīgs
Blīvums, g/m ³	1.37	1.18	1.44
Šķīdība ūdenī, mg/L	0.42	0.59	0.054
Log Kow	5.6	4.7	6.2
Tvaika spiediens, mmHg	4×10^{-4}	6.7×10^{-3}	4.94×10^{-4}
Henri konstante	2.9×10^{-4}	3.5×10^{-3}	2.8×10^{-3}
Uzliesmošanas punkts	170	141 – 150	193 – 196

Tehnoloģiskās īpašības:

- Ļoti labas tehnoloģiskās īpašības:
 - ✓ PHB ir nedegoši un kavē citu vielu degšanu;
 - ✓ bioloģiski inerti;
 - ✓ tie ir dielektriķi;
 - ✓ stabili pret oksidētāju, skābju un sārmu iedarbību

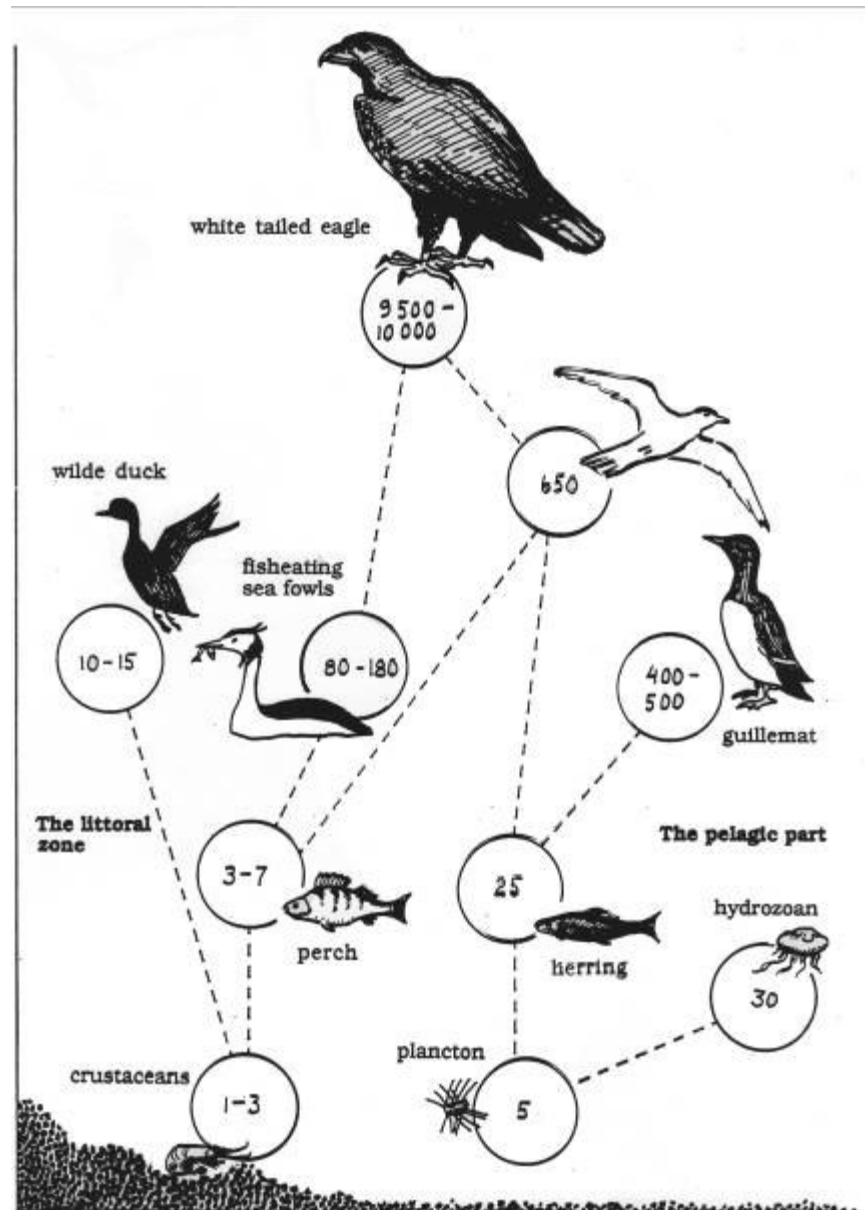
PHB avoti vidē

- PHB saturoši atkritumi:
 - ✓ bijušās PSRS ražotie KC tipa kondensatori un no Austrumeiropas valstīm importētie kondensatori;
 - ✓ transformatori no vienas transformatoru rūpnīcas bijušajā PSRS un daļa no importētajiem transformatoriem;
 - ✓ mazas jaudas kondensatori luminiscences spuldzēs, sadzīves un rūpnieciskajās elektroiekārtās un citur;
 - ✓ transformatori un kondensatori, kas ražoti militārai izmantošanai;
 - ✓ smēreļļas, krāsa, lakas, parasti izmantošanai īpašiem mērķiem (augstas temperatūras noturīgas krāsās, krāsas kuģu krāsošanai).

PHB un apkārtējā vide

- Ļoti jutīgi pret PHB ir ūdens dzīvnieki
- Vides piesārņojums ar PHB var ietekmēt vai pat apdraudēt izdzīvošanu mugurkaulniekiem:
 - ✓ var būt par cēloni lašveidīgo zivju skaita samazinājumam;
 - ✓ paaugstināts PHB saturs ūdenī izraisa zivju ikru bojāeju,
 - ✓ Izraisa zivju ēdošo putnu skaita samazināšanos
- PHB ir augsta biokoncentrēšanās pakāpe
- (no ūdens dzīvniekiem uz putniem pat 10 milj. reižu)

PHB biokoncentrēšanās Baltijas jūras ekosistēmā



2008.04.02.

PHB biokoncentrēšanās Ontario ezera ekosistēmā

Vide	PHB konc., $\mu\text{g}/\text{kg}$
Ūdens	0.03
Sedimenti	27
Planktons	400
Lašu muskuļaudi	8000
Kaijas audi	300000

A. Roska, 2003

Galvenie riski cilvēku veselībai

EU NOP Direktīva 850/2004/EC-balstās uz Stokholmas Konvenciju (2001), lai aizsargātu cilvēka veselību un vidi no NOP

- PCB sevišķo bīstamību nosaka tas, ka savienojums ietekmē cilvēka dabīgo hormonu sintēzi, pārvietošanos, saistīšanos, darbību un izdalīšanos, lai nodrošinātu cilvēku homeostāzi, vairošanos, attīstību un uzvedību
- PHB līmeņi asinīs un mātes pienā ir kā Eiropas valstīs
- PHB saturs 24 valstu ražotajā sviestā (Santillo, 2003)

PHB ietekme uz cilvēka veselību

- Kancerogenitāte,
- Iedarbība uz imunosistēmu,
- Reproduktīvā un teratogēnā toksicitāte,
- Attīstības defekti,
- Endokrīno sistēmu ietekmējošās vielas
- Iedarbības mehānisms
- PHB izomēri aknās tiek pārvērsti par polāriem un genotoksiskiem metabolītiem (citohroma P-450 ietekmē)
- Toksicitātes mehānisms-ietekmē proteīnu sintēzi

Informācija par PHB ietekmi uz cilvēka veselību(ATSDR,1997)

ieelpošana	Hronisks efekts	Imunoloģisks efekts	Neiroloģisks efekts	Iedarbība uz reprodukcijas īp.	Attīstības traucējumi	Kancerogenitāte pierādīta
Uzņemšana ar pārtiku	Hronisks efekts		Neiroloģisks efekts	Iedarbība uz reprodukcijas īp.		
Ādas kontakts	Hronisks efekts					

2008.04.02.

PHB transformēšanās un degradēšanās

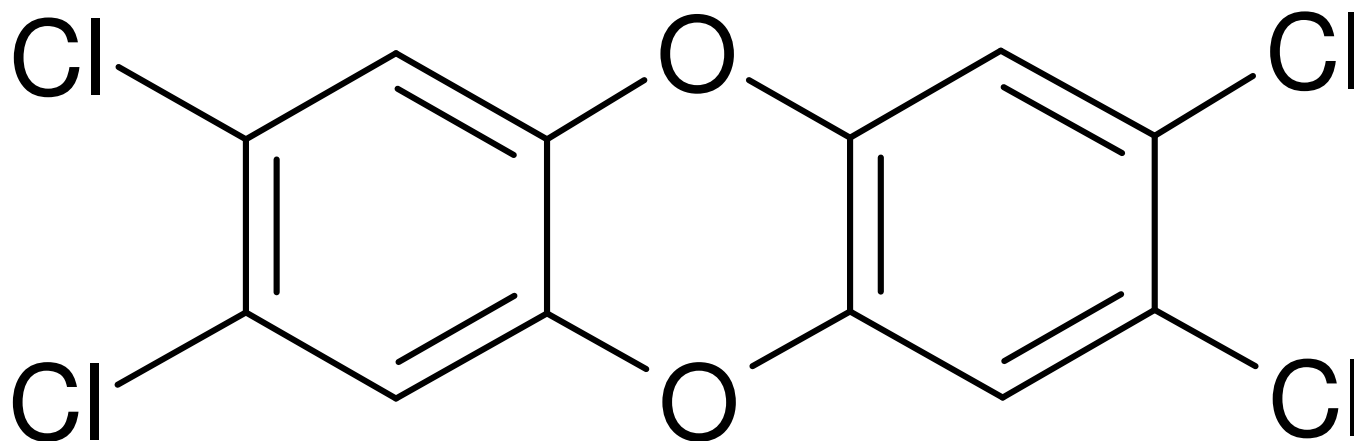
- PHB spēju transformēties vai biodegradēties vidē nosaka PHB hlorēšanas un izomerizācijas pakāpe
(PHB ir 209 izomēri)
($K_{ow} = 4,46-8,18$)
- Jo vairāk PHB satur hloru, jo tā pretestība transformēšanās vai biodegradācijas procesiem lielāka

PHB transformēšanās un degradēšanās gaisā

- Grūti oksidējas, bet ir gaistošs
- Augsnē un ūdenī esošo PHB emisija gaisā
- Atkritumu izgāztuvēs (ar CH₄ un CO₂ izd.)
- Ugunsgrēki (transformatoru un kondensatoru degšana)
- Nesankcionētas trešās puses darbības

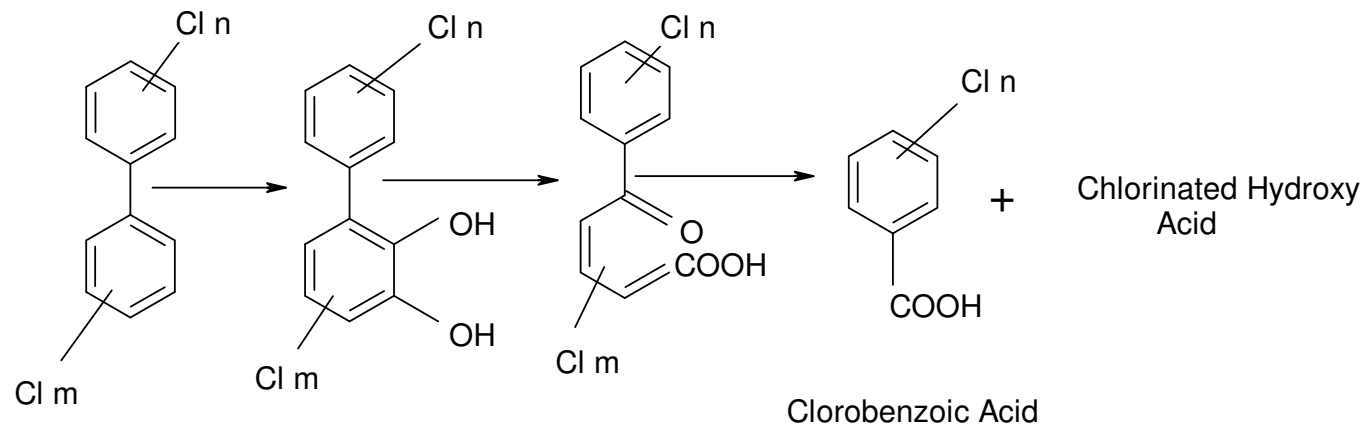
PHB transformēšanās degšanas procesā
par dioksīniem.

2,3,7,8-tetrahlordibenzo-p-dioksīns

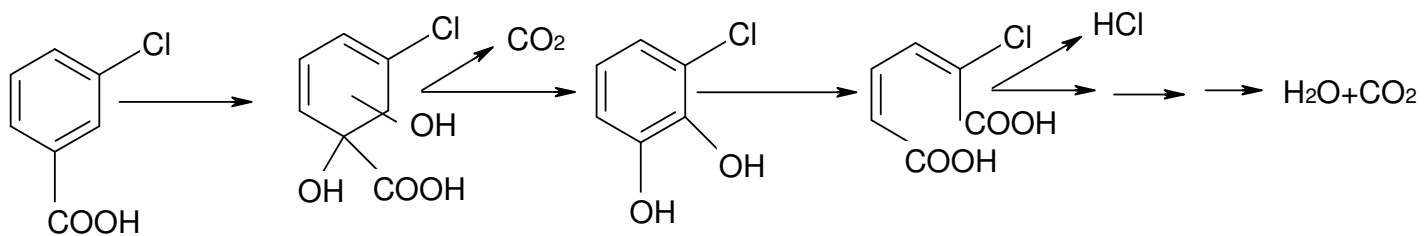


PHB transformēšanās un degradēšanās gruntī un sedimentos. Aerobā biodegradācija

Cometabolism

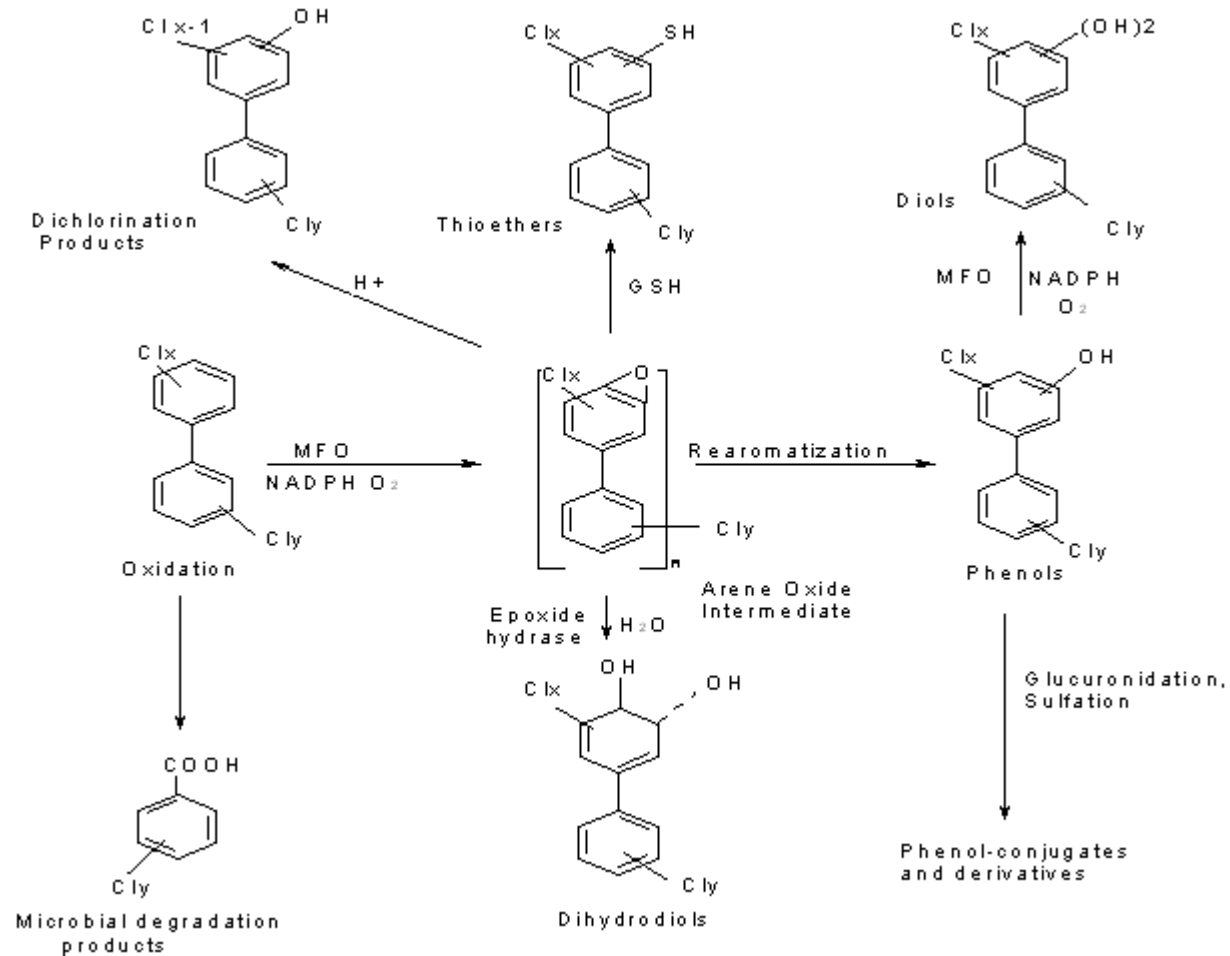


Example of mineralization



2008.04.02.

PHB transformēšanās un degradēšanās sedimentos. Reduktīvā dehalogenēšanās Metabolisma produktu rašanās ceļi.



PHB koncentrācijas vidē. Gaisā

- PHB pārvietošanās ar gaisa plūsmām
- Vidējās vērtības gaisā. Robežas (ng)
- Industriāli piesārņoti rajoni.

iekštelpās (ja tur atrodas PCB saturoši transformatori)

Galvenās riska grupas

PHB koncentrācijas vidē. Ūdenī

Baltijas jūras ekosistēmā-

Gaisā- 8kg,

- Ūdenī- 560kg,
- Sedimentos-4800kg,
- Dziļākajos sedimentu slāņos- desmiti tonnu,
- Jauna situācija- fons joprojām pārsniedz dabīgo. PHB var iedarboties līdzīgi kā hormoni (Ryden,2003)

Dažādu vides piesārņojuma attīrīšanas tehnoloģiju izmantošana

- Papildus oglekļa pievadīšana:
 - a) līdzīgas struktūras ķīmikālijas (!!!) vai
 - b) biodegradabli, viegli pieejami papildus oglekļa avoti
- Koku sakņu zonā atrodošos mikroorganismu stimulēšana
- Dažādas inovatīvas tehnoloģijas

Problēmas !!!

Problēmas analīzes procesā

- Apsekojamās teritorijas vēsture
- Izvēlētā analīzes metode
- Laboratorijas atbilde
- Nepareiza attīrīšanas tehnoloģijas izvēle
- Monitoringa parametru izvēle

Piesārņotās vietas riska noteikšana

Metabolisma produkti, to uzvedība apkārtējā vidē

Metabolisma produktu šķīdības palielināšanās

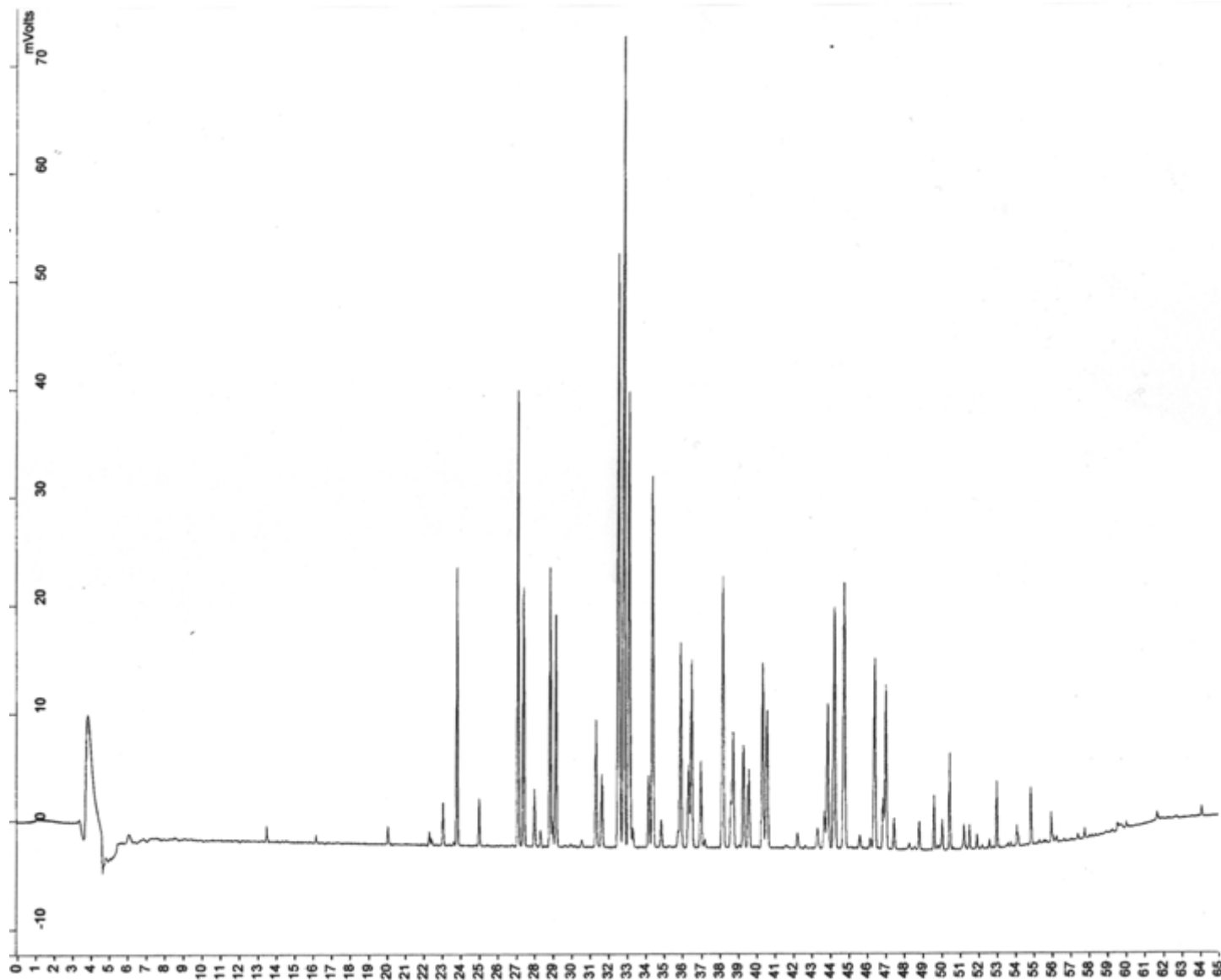
Sorbcijas īpašības

Abiotisko faktoru loma (rezistenti)

PHB rūpnieciskie nosaukumi (bijušajā PSRS)

- **SOVOL**
- Tetra un penta hlorinētie PHB , kas tiek izmantoti laku un krāsu ražošanā
- **SOVTOL**
- SOVTOL maisījums ar 1,2,4 –trihlorbenzolu, attiecībā 9:1, kas paredzēts izmantošanai transformatoros un trihlorbifenila maisījums(izmantošanai kondensatoros)

SOVOL hromatogramma



2008.04.02.