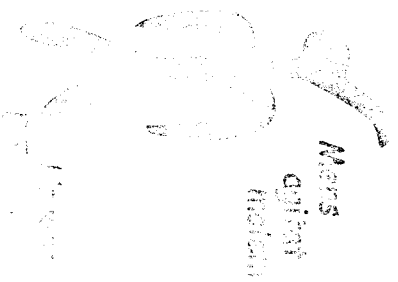


Е. П. ЯНИН

ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ
(эколого-гигиенические аспекты)



Москва
1997

Полихлорированные бифенилы в окружающей среде (эколого-гигиенические аспекты). - М.: Изд-во «Диалог-МИУ», 1997. - 35 с.

В обзоре на основе анализа материалов отечественных и зарубежных авторов рассматриваются эколого-гигиенические аспекты загрязнения среды обитания полихлорированными бифенилами. Особое внимание уделяется последствиям использования ПХБ в электротехнической промышленности.

Табл. 3; список лит. - 38 назв.

Рецензент

кандидат геол.-мин. наук И.В. Галицкая.

Работа выполнена

при финансовом содействии

Фонда Джона Д. и Кэтрин Т. Макартуров

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во всем мире производится около 80 тысяч видов химических продуктов, при этом каждый год на рынок поступает еще более тысячи новых соединений. Многие химические вещества являются ксенобиотиками и отпугиваются высокой степенью опасности для живых организмов и биосферы в целом. Среди них особое место принадлежит полихлорированным бифенилам (ПХБ), которые благодаря своим уникальным свойствам - химической, термической и биологической устойчивости и высокой диэлектрической постоянной, нашли широкое применение главным образом в электротехнической промышленности.

В коммерческом варианте ПХБ представляют собой сложные и очень стойкие к дегградации в условиях окружающей среды смеси. Способность живых организмов аккумулялировать хлорбифенилы, особенно в жировой ткани, приводит к тому, что эти соединения эффективно перераспределяются по пищевым цепям. В случае попадания в организм в больших количествах они могут приводить к поражению печени, селезенки и почек. Предполагаются наличие у ПХБ канцерогенных и мутагенных свойств.

В настоящее время ПХБ являются типичными глобальными поллютантами, обнаруживаемыми практически во всех природных средах. Загрязнение окружающей среды полихлорированными бифенилами при их достаточном широком распространении во всем мире представляет существенную опасность для человека и других организмов. Именно поэтому эти соединения во многих странах включены в списки приоритетных загрязнителей.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПХБ

ПХБ составляют целый класс хлорированных углеводородов и производятся в коммерческих целях путем прогрессирующего хлорирования бифенила в присутствии подходящего катализатора (путем замещения атомов водорода на атомы хлора). Они включают 10 гомологов (по числу атомов хлора) и более 200 возможных изомеров [14]. Теоретически показана возможность

существования 209 изомеров ПХБ и родственных ПХБ соединений [35]; по другим данным, можно получить 290 различных хлорбифенилов [12].

Имеется много различных торговых названий смесей ПХБ с другими соединениями, содержащих от 32 до 62% хлора [15]. Так, препараты ПХБ известны под торговыми названиями «Арохлор» (США), «Фенохлор» (Франция), «Хлофен» (ФРГ), «Канехлор» (Япония), «Фенхлор» (Италия). У нас в стране промышленное применение получили «Трихлорбифенил», «Пентахлорбифенил», различные типы совола, представляющие собой очищенные смеси тетра- и пентахлорбифенилов. Совола пластификаторный содержит очищенную смесь полихлорированных водных дифенила; совол электроизоляционный пентахлорбифенил; совол-10 - смесь полихлорбифенилов и трихлорбензолов [34]. Совместно с ПХБ часто применяются хлорнафталины [17].

В зависимости от числа атомов хлора, входящих в молекулу ПХБ, их физическое состояние может меняться от умеренно вязкой жидкости (арохлор 1221; 21% хлора) до твердого материала (арохлор 1260; 60% хлора). Коммерчески выпускаемые ПХБ - это всегда смеси изомеров этих соединений. Установлено, что, например, такой продукт, как арохлор 1260, включает в себя около 80 индивидуальных ПХБ. Коммерческие смеси ПХБ содержат различные примеси, среди которых были выделены хлорированные дибензофураны, дибензодиоксины и нафталины [3а;12;16]. По имеющимся данным [8], в ПХБ содержится от 1 до 15 мкг/кг ТХДД (2,3,7,8-тетрахлордибензопарадиоксин - наиболее токсичный представитель хлорированных диоксинов). Согласно оценкам экспертов Международного агентства по изучению рака (МАИР), полихлорированные бифенилы относятся к веществам группы 2а, т.е. к веществам, которые «вероятно канцерогенны для человека».

В промышленности некоторых стран в свое время вместо ПХБ (в качестве замедлителей горения, в производстве красок и клея) использовали полихлорированные терфенилы (ПХТФ)-[15]. Промышленное производство их осуществляли путем прямого хлорирования терфенилов. В Японии с 1954 по 1972 г. было выпущено 2700 т ПХТФ [6]. Сведений о токсичности этих соединений очень мало, но было установлено их накопление в различных

объектах окружающей среды. В 1972 г. производство ПХТФ в США и Японии было прекращено. Известны также бромпроизводные бифенила (БДФ), которые встречаются значительно реже и менее изучены в токсикологическом плане [3а]. БДФ используются в качестве антипиренов, в производстве пластификаторов, ингибиторов горения, растворителей и диэлектриков. Их действие на живые организмы в целом сходно с таковым хлорпроизводных бифенилов, но они, как правило, менее токсичны. В некоторых исследованиях показано присутствие высоких концентраций этих соединений в воде и донных отложениях поверхностных водоемов и водотоков. Известны случаи массового отравления людей БДФ из-за случайного загрязнения ими корма домашнего скота (в 1973 г. в США, шт. Мичиган). Контакт с большими животными и потребление зараженных молочных продуктов послужили причиной заболеваний фермеров и населения. В связи с этим случаем производство и использование БДФ в США было прекращено. Их применение возможно лишь в замкнутых системах. Согласно классификации экспертов МАИР, БДФ относятся к веществам группы 2b, которые «возможно канцерогенны для человека».

Различают высоко- и низкохлорированные ПХБ. Стабильность полихлорбифенилов возрастает с увеличением числа атомов хлора. ПХБ, обладающие более чем 4 атомами хлора (высокохлорированные ПХБ), не горят и не окисляются [12]. Молекулярная структура этих полимеризованных соединений близка к молекулярной структуре ДДТ, что во многом определяет общность поведения этих соединений в окружающей среде. Высокохлорированные ПХБ более интенсивно концентрируются живыми организмами.

2. ПРИМЕНЕНИЕ И ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ПХБ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Считается, что с 1929 г. мировая промышленность произвела около 2 млн. т ПХБ [9]; по другим сведениям - 1 млн. т [15]. По имеющимся сведениям, в России было произведено от 300 до 500 тыс. т ПХБ. Важнейшей сферой применения ПХБ является

электротехническая промышленность (трансформаторы, конденсаторы, кабельная продукция). Например, в 1970 г. из общего количества ПХБ (33000 т) в США 56 % было использовано в качестве диэлектрика, охлаждающих и смазочных масел (36% в конденсаторах и 20% в трансформаторах). В Японии с 1962 по 1971 г. израсходовано 44800 т, из них 65,4% в электротехнической промышленности. В Швеции в 1969 г. большая часть из импортированных 600 т ПХБ «ушло» в электротехническую промышленность [15]. Они были использованы для пропитки электроизоляционных материалов. ПХБ широко применялись как теплоносители, смазочные материалы, фунгициды для защиты строительных конструкций из дерева, при производстве лаков и красок (для придания последним негорючести и стабильности), в качестве пластификаторов в синтетических материалах (в том числе используемых как защитные и изолирующие материалы для электрических кабелей). Велико использование ПХБ в составе гидравлических жидкостей. С позиций охраны окружающей среды и возможностей последующей утилизации в настоящее время принято разделять применение ПХБ на три категории [15]:

1) Контролируемые замкнутые системы: ПХБ используются в качестве диэлектрика в высоковольтных трансформаторах и крупных конденсаторах, и имеют такой же срок службы, как и оборудование, в которое их заливают, при условии, что конструкция оборудования предотвращает утечку; когда же обслуживание приходится в негодность, количество диэлектрика достаточно велико, что оправдывает целесообразность его регенерации.

2) Неконтролируемые замкнутые системы: ПХБ используются в системах теплопередачи и гидравлических системах, которые в принципе допускают возможность утечки; необходимость частого замещения небольших количеств этих соединений делает операции по их регенерации нецелесообразными; широко используются они и в малых конденсаторах (в том числе, в балластных конденсаторах, применяемых для люминесцентного освещения помещений), что весьма затрудняет сбор этих изделий для надлежащего удаления полихлорбифенилов.

3) Рассеивающие способы использования: ПХБ используются в рецептуре смазочных и охлаждающих масел, пестицидов, в качестве пластификаторов в красителях, в копировальной

бумаге, в клеях, в замазках, в пластических маслах; при таком использовании они находятся в прямом контакте с окружающей средой, и практически нет возможных путей регенерации этих соединений, когда основной продукт приходит в негодность.

ПХБ попадают в биосферу вместе с отходами, содержащими пластмассы, а также при неполном сгорании этих веществ в мусоросжигателях, с отходами лакокрасочного, резинового производства, электротехнической и электронной промышленности, с бытовыми отходами, осадками сточных вод. По имеющимся данным [15], в твердых компонентах отходов различных заводов Японии содержания ПХБ не превышали 1 мг/кг, но в отходах одного из электротехнических заводов (производство конденсаторов) они достигали 8,26%. Среднее содержание этих соединений в осадках городских сточных вод ФРГ достигает 1,3 мг/кг сухой массы [22]. Предельная концентрация ПХБ в осадках сточных вод (при их возможном сельскохозяйственном использовании), согласно действующей в Германии инструкции по очистным илам, составляет 0,2 мг/кг. В 1975 г. осадки сточных вод с очистных сооружений Нью-Йорка содержали ПХБ в среднем 3,4 мг/кг сухой массы. Концентрация этих веществ в верхнем слое отложений бухты Лоурей на участке сброса шламов составляла более 1 мг/кг, а на удалении от места сброса колебалась в пределах 1-100 мкг/кг [37]. Использование осадков сточных вод в сельском хозяйстве обуславливает вероятность аккумуляирования ПХБ в почвах и растениях. При сжигании твердых городских отходов и высыхания полей орошения в воздух поступает до 1 кг ПХБ на 1 млн. жителей [3а]. Значительные количества полихлорированных бифенилов образуются в целлюлозно-бумажной промышленности на стадии отбеливания целлюлозы с использованием хлора и его соединений (Фелторов, 1993). Современная глобальная эмиссия этих соединений оценивается ~ в 2000 т [3а].

Предполагается, что к началу 1980-х гг. из всего объема произведенных ПХБ более половины попало на свалки и поля орошения, а большая часть оставшего количества поступила в окружающую среду вместе с жидкими промышленными отходами и в результате утечек из недостаточно герметичных систем или же при испарении в атмосферу во время сжигания на свалках материалов, содержащих эти соединения [15]. Примерно 20%

годового производства ПХБ ретенировалось, а остальное количество поступало в окружающую среду. С 1930 г. по 1980 г. в Северной Америке на свалках и полях орошения скопилось 0,3 млн. т таких соединений. Около 70% всех когда-либо произведенных ПХБ до сих пор используются или содержатся в установленном электротехническом оборудовании. Примерно 30% ПХБ рассеяны в окружающей среде, причем только 1% из них достиг океана. Остальные 29% аккумулярованы в почвах, реках, озерах, являясь источником загрязнения для живых организмов на протяжении десятилетий [9]. ПХБ можно обезопасить на 99,9% методом высокотемпературного сжигания в специальных печах [9]. Однако этот процесс очень дорогостоящий и его нельзя использовать для обеззараживания больших количеств зараженных грунтов или масел, содержащих полихлорированные бифенилы.

В настоящее время во многих странах приняты законы, запрещающие или резко ограничивающие применение ПХБ [3]; известны также международные соглашения в области торговли, применения и хранения этих веществ, включая мероприятия за претительного характера [6]. В США в 1976 г. Конгресс запретил дальнейшее производство и использование ПХБ, за исключением тех случаев, когда они используются в существующих электрических трансформаторах, конденсаторах и другом электрооборудовании [10]. В ФРГ разрешено использовать ПХБ лишь в замкнутых системах, например, в трансформаторах [12]. На сегодня в Германии имеется 600 тыс. трансформаторов, содержащих ПХБ. В 1973 г. Организация экономического сотрудничества и развития приняла постановление о защите окружающей среды путем контроля производства и использования ПХБ [6]. В 1977 г. страны-члены этой организации уменьшили объем производства ПХБ примерно до 23 тыс. т (в 1974 г. мировое производство оценивалось примерно в 36-38 тыс. т/год) и потребление до 7 тыс. т и ввели правила, регламентирующие обращение с ПХБ, их использование и удаление. Применение ПХБ в красках, пластике, смазках, приводящее к их рассеянию в окружающей среде, было прекращено, но, как и прежде, их продолжали использовать в конденсаторах, люминесцентных лампах, в трансформаторах старого типа. В свое время, Агентство по охране окружающей среды США потребовало, чтобы к 1990 г. ПХБ были изъяты из

всех трансформаторов, установленных в американских жилых домах и служебных зданиях, больницах и торговых центрах [10]. Дальнейшая установка трансформаторов с ПХБ-заполнением внутри или вблизи торговых зданий запрещается. Однако при этом в эксплуатации остается еще около 140000 запломбированных электрических трансформаторов и конденсаторов (находящихся, что любопытно, в основном на службе компаний по утилизации отходов).

3. ВАЖНЕЙШИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПХБ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Поворотным моментом в «судьбе» ПХБ стал 1966 г., когда при изучении распространения ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтан - самый известный и очень токсичный инсектицид) в окружающей среде было обнаружено, что наряду с пестицидами в популяциях рыб, птиц и млекопитающих активно концентрируются и полихлорированные бифенилы [31]. Высокие уровни этих соединений сразу же были связаны с влиянием промышленного загрязнения. Так, в шведских озерах их содержания в рыбах и птицах заметно возрастали с севера на юг [32]. Они были обнаружены в арктических морских птицах [25]; в крови и грудном молоке кормящих женщин и в крови детей в Японии [30]. В настоящее время ПХБ содержатся почти в каждом элементе глобальной экосистемы и активно включаются в пищевые цепи. При перемещении ПХБ по пищевой цепочке их концентрация возрастает в сотни-тысячи раз. Например, для хищных птиц коэффициенты концентрирования (по отношению к воде) достигают 10⁷-10⁹.

Большинство ПХБ относительно плохо растворяются в воде, но хорошо растворимы в жирах и очень стабильны в типичных условиях окружающей среды. Они нарушают функции иммунной и эндокринной систем, особенно те, которые отвечают за воспроизводство и внутриутробное развитие. Из-за медленной скорости продвижения, химической устойчивости и способности накапливаться в тканях организмов ПХБ были названы «биологической бомбой замедленного действия» [9]. Очень часто их называют «супертоксикантами». Устойчивость к воздействию

многих факторов внешней среды и к микробиологическому разложению, а также значительная летучесть при довольно большом (в свое время) объеме производства определяют широкое распространение и сравнительно высокий уровень загрязнения ими природной среды, в которую, по расчетам, поступает до 80% всего производимого количества этих соединений [34].

ПХБ устойчивы даже при очень высоких температурах и начинают разлагаться лишь при температуре, значительно превышающей 800°C, когда они окисляются в диоксид углерода и соляную кислоту. При более низкой температуре в мусоросжигательных печах они вновь попадают в среду, при этом особую опасность представляет появление полихлорированных диоксинов [20], в первую очередь полихлорированных дибензодиоксинов и полихлорированных дибензофуранов [22]. При перегреве трансформаторов в присутствии кислорода воздуха ПХБ также могут переходить в диоксины [4]. Считается, что главным источником попадания этих соединений в атмосферу (до 60% всех потерь) является сжигание отходов на свалках [5]. Особую опасность представляет широко практикуемое, особенно в последнее время, в российских городах и поселках) сжигание мусора непосредственно в пределах жилой застройки.

Несмотря на то, что ПХБ очень устойчивы, их небольшая часть может превращаться в другие соединения в ходе биологических реакций и, вероятно, путем фотоллиза. Поведение ПХБ в окружающей природной среде во многом похоже на поведение ДДТ [15]. Они также хорошо всасываются в желудочно-кишечном тракте, легких и через кожу млекопитающих; депонируются главным образом в жировой ткани и в какой-то степени продолжают накапливаться в барьер. ПХБ метаболизируются теплокровными животными, если по крайней мере на одном колбыце два соседних атома углерода не имеют заместителей [22]. В результате некоторых окислительных ферментативных реакций, например при гидроксилировании ПХБ, могут образовываться продукты, более биологически активные, чем исходные (так называемая биологическая активация). Р.В. Галиуллин и др. [4] приводят данные зарубежных авторов о том, что в зонах использования некоторых гербицидов не исключается возможность их трансформации в ПХБ. Например, в экспериментальных усло-

виях при фотоллизе (под действием ультрафиолетовых лучей) монура, диурана, метобромурана, пропанила образовывались хлорированные бифенилы в виде смесей их изомеров. При обследовании территории Самаркандского оазиса установлено, что из-за накопления в донных отложениях хлороорганических соединений общее содержание ПХБ в воде вниз по течению возросло до 2,5 мкг/л (Башкин и др., 1993). Есть сообщения о том, что некоторые виды анаэробных бактерий, найденные в речных и эстуарных отложениях, разлагают ПХБ на безвредные составные вещества [6;10]. Необходимы детальные исследования в этом направлении.

ПХБ способны переноситься на дальние расстояния, что во многом и определяет их значимость как глобального загрязнителя биосферы. Очень серьезна проблема загрязнения ими морской среды, в которой, как считают некоторые исследователи [17], сосредоточено более 98% общего количества этих веществ, обнаруженного в окружающей среде. Исследования переноса ПХБ в реке Сене в районе Парижа в течение годового цикла показали, что их содержания были выше, чем других хлороорганических соединений, несмотря на ограничения по использованию в промышленности. Концентрации в речной воде составляли 25-250 нг/л, максимум до 990 нг/л. В 88% образцов содержание растворенных ПХБ оказалось выше, чем адсорбированных на речной взвеси. Установлено, что в растворенном виде переносится до 73% ПХБ [26]. Это свидетельствует об их активной миграции в водных системах. ПХБ достаточно интенсивно испаряются с водной поверхности (Aniline, 1973).

В настоящее время, как уже отмечалось, эти соединения обнаружены во всех компонентах среды и в самых различных районах мира, включая продукты питания.

Обобщение, выполненное Ф.Д. Ровинским с соавторами [17], показывает, что типичные глобальные «фоновые» уровни ПХБ составляют: в атмосферном воздухе - 24-63 нг/м³ (ФРГ, Бразилия), в атмосферных осадках - 20-60 нг/л (промышленные страны), поверхностные воды содержат от сотых долей нг/л до сотен нг/л, чаще всего в пределах 1-50 нг/л; в донных отложениях пресноводных водоемов, являющихся основными местами накопления, где они вследствие высокой адсорбции и низкой

температуры проявляют большую устойчивость к деградации, их концентрация находится в пределах 0,6-13,5 нг/кг (озера ФРГ). В отложениях озер Финляндии их содержания намного выше (76-436 нг/кг), что может быть связано с влиянием отходов целлюлозно-бумажной промышленности. В почвах типичные концентрации ПХБ составляют 1-30 нг/кг, в растительности - 1-80 нг/кг. По данным Беннета [24], средние уровни ПХБ составляют: в атмосферном воздухе 0,05-5 нг/м³, в почве 0,2 нг/кг, в природных водах 2-20 нг/л, растениих 9 мкг/кг, наземных диких животных 90 мкг/кг, рыбах 0,2 мкг/кг. По данным ВОЗ [15], в воздухе содержание ПХБ колеблется от 50 нг/м³ до менее чем 1 нг/м³, в «незагрязненных» пресных водах их концентрации обычно менее 0,5 нг/л, в умеренно загрязненных - 50 нг/л и в сильно загрязненных - до 500 нг/л. Почвы содержат 0,015 мкг/кг. В очищенной водопроводной воде находили до 0,33 нг/л ПХБ [3а]. В пробах воздуха, отобранных на атолле Энвиевок, расположенного далеко от всех источников загрязнения в Тихом океане, концентрация ПХБ в 1979 г. составила 0,54 нг/м³ [23]. Данные анализов показывают, что «фоновые» уровни ПХБ в морской воде составляют примерно 0,5-2 нг/л [6]. Некоторые специалисты считают, что все имеющиеся в литературе значения концентраций ПХБ более 1 нг/л не могут быть достоверными уже по той причине, что эти соединения производятся в настолько небольшом количестве, что на обширных пространствах Мирового океана не могут создавать более высокие концентрации. Тем не менее, имеются данные, свидетельствующие о направленном росте концентраций ПХБ в объектах среды обитания. Например, если в 1976 г. в США они обнаруживались только в 39% проб тканей скворцов, то в 1980 г. в 95% (Clair, 1981, цит. по [3]). В западных районах Швеции годовое выпадение ПХБ из атмосферы в начале 1970-х гг. оценивалось в 6-120 мкг/м², а в Кильской бухте (конце 1970-х гг.) ежегодное накопление ПХБ в осадках составляло 24-112 мкг/м² [6]. В пробах почв, отобранных вблизи места выброса ПХБ, содержания их достигали 1,4-61 мкг/кг [3а]. Период полураспада этих соединений в почве составляет около 5 лет; среднее время нахождения в атмосферном воздухе 2-3 дня. ПХБ достаточно активно адсорбируются на взвешенных в атмосфере твердых частицах, оседают с ними и вымываются дождями.

4. ТОКСИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПХБ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ

Полихлорированные бифенилы проникают в организм через легкие и неповрежденную кожу, а также хорошо всасываются из кишечника. Опыты на животных позволили выявить для ПХБ острую и хроническую токсичность, токсичность при попадании на кожу, токсичность при ингаляции. Данные токсикологических экспериментов на животных разных классов и наблюдений в природных условиях свидетельствуют о том, что импактное (локальное) загрязнение ПХБ может вызывать как гибель особей, так и патологию внутренних органов и тканей, а также мутagenез, гонадо- и эмбриотоксические эффекты [3]. ПХБ обладают ярко выраженным хроническим действием, т.е. эффектами длительно-го воздействия малых доз. Предполагается наличие у ПХБ канцерогенных свойств, которые были выявлены, в частности, в экспериментах. Возможно, что токсическое действие ПХБ отчасти связано с наличием в них полихлорированных диоксинов и дибензофуранов. Опыты на животных показали, что ПХБ интенсивно концентрируются в жире; уровни их содержания снижаются в следующем порядке: печень>кал>почки>мозг>плазма [3а].

Известно также, что ПХБ облегчают поглощение кадмия и накопление его в почках. У подопытных животных в присутствии этих соединений содержание кадмия увеличилось почти вдвое [21]. В то же время, допускается, что, в свою очередь, воздействие кадмия при высоких дозировках ПХБ модифицирует качественно и количественно динамику преобразования этих соединений в мускульной ткани [33]. Эксперименты на японских перепелках показали, что в мышцах последних в присутствии кадмия увеличивалось присутствие наиболее токсичных и устойчивых к деградации в процессе метаболизма форм ПХБ. Кроме того, интенсивность концентрирования ПХБ в присутствии кадмия в мышцах птиц в несколько раз превышала их накопление при отсутствии кадмия в диете (соответственно 143640 нг/кг и 48548 нг/кг сухой массы за 30-дневный период эксперимента). Имеются также указания на положительную корреляцию между концентрациями ртуть и ПХБ в организме животных [27].

Уже в 1930-е гг. были зарегистрированы случаи отравления полихлорированными бифенилами рабочих, контактировавших с этими соединениями в производственных условиях. Специфика возникающих при этом профессиональных заболеваний характеризовалась поражениями кожи с угревидными высыпаниями, иногда с поражением печени, а в некоторых случаях с фатальным исходом. В 1963 г. стали известны случаи достаточно массовых отравлений рабочих на японских предприятиях по производству конденсаторов [15].

В настоящее время установлено, что токсичность или биологическая активность ПХБ существенно зависят от степени атомарирования бифенильных ядер этих соединений и позиции атомов хлора в них относительно фенил-фенильной связи [1]. При использовании равновеликих доз наиболее токсичные ПХБ вызывают патологический синдром, сходный с тем, который дают наиболее токсичные соединения, принадлежащие к другим классам галогенизированных ароматических углеводородов. Симптомы интоксикации, вызванной ПХБ и родственными галогенизированными ароматическими углеводородами, довольно схожи между собой, хотя существуют значительные видовые, возрастные и половые различия их токсического действия.

К симптомам отравления ПХБ некоторые исследователи относят [35]: 1) прогрессирующее снижение веса, не связанное с уменьшением потребления пищи, 2) кожные заболевания и расстройства (изменение цвета кожи, появление сыпей, выпадение волос, отеки, гиперкератоз, 3) гиперплазия эпителиальной выстилки выводящих желчных протоков, желчного пузыря и мочевого тракта, 4) инволюция (обратное развитие) элементов лимфоидной системы организма, в том числе атрофия тимуса и селезенки, 5) увеличение печени (гепатомегалия) и повреждения в этом органе: некрозы, кровоизлияния (геморрагия), гиперплазия внутрипеченочных желчных протоков, 6) порфирия - нарушение метаболизма порфирина и связанное с этим пожелтение кожи, 7) дисфункция эндокринных и репродуктивных систем организма - изменение уровня стероидных и тиреоидных гормонов в плазме, сбой менструальных циклов, нарастание количества выкидышей, атрофия семенников и угнетение сперматогенеза у самцов, 8) тератогенез, 9) канцерогенез.

Многократно исследовали ПХБ на их канцерогенность, мутагенность и генотоксичность как в экспериментальных условиях на животных, так и при эпидемиологических исследованиях людей. Имеется крайне мало прямых эпидемиологических доказательств неблагоприятного влияния на здоровье людей низких уровней загрязнения среды ПХБ. Тем не менее, эти соединения достаточно обоснованно продолжают рассматриваться как потенциальные канцерогены (в основном исходя из экспериментальных данных). Есть мнение, что, по-видимому, канцерогенные потенциалы ПХБ для человека сильно преувеличены. Однако, известно, что ПХБ ведут себя как очень слабые генотоксины или инициаторы канцерогенеза в различных биологических системах. Западные специалисты приходят к выводу, что ПХБ могут быть потенциально канцерогенными при определенных специфических обстоятельствах [1].

Исследования последних лет позволили уже с достаточно высокой долей уверенности предположить, что ПХБ действительно потенциально обладают мутагенным и канцерогенным воздействием. Их опасное действие на человека проявляется в результате длительного контакта с этими веществами, содержащимися в окружающей среде [22]. По данным, полученным на основе экспериментов с животными, канцерогенное действие осуществляется в результате двухступенчатого механизма: «генотоксической инициации» и «эпигенетического промотирования». Инициаторы в процессе взаимодействия с ДНК вызывают необратимые соматические мутации, причем обычно достаточно малой дозы инициатора. Считается даже, что для этого воздействия не существует пороговых значений концентрации, ниже которых оно не проявляется. Промотору требуется более длительное время воздействия на организм, чтобы он вызвал появление опухоли. Промоторы имеют особое значение, поскольку они усиливают действие инициатора, а их собственное воздействие на организм в течение некоторого времени является обратимым. ПХБ являются промотором. Известны исследования, в которых показано, что причинным агентом возникновения у живых организмов опухолей в условиях окружающей среды служили ПХБ.

Сведения о токсическом действии полихлорбифенилов на людей, контактировавших с этими соединениями профессино-

нально или в результате аварий и утечек, видимо, не могут служить основой для экстраполяции опасности, обусловленной низкими уровнями экспозиции ПХБ в условиях окружающей среды, так как в настоящее время отсутствуют четко документированные доказательства в пользу летального или канцерогенного действия малых концентраций ПХБ. В тоже время известно достаточное количество данных, опосредованно свидетельствующих о негативном воздействии загрязнения среды обитания ПХБ на состояние здоровья человека.

Биотрансформации в наибольшей степени определяет судьбу и поведение попавших в организм полихлорированных бифенилов. В процессе метаболизма ПХБ подвергаются гидроксилированию и дегалогенированию. Окисленные метаболиты выделяются желчью и обнаруживаются в фекалиях [3а]. Как правило, соединения этого класса плохо метаболизируются, поэтому их удаление из организма идет очень медленно. Малая скорость выведения может вызвать биоаккумуляцию резистентных к метаболизму ПХБ, что, в свою очередь, зачастую и вызывает проявление токсичных свойств последних. Токсичными могут быть не только неметаболизируемые ПХБ, но и продукты, образуемые во время метаболизма некоторых соединений этого класса.

5. ОСОБЕННОСТИ И ПУТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПХБ НА ЧЕЛОВЕКА

Воздействие ПХБ на людей осуществляется тремя основными путями, связанными: а) с трудовой деятельностью, б) с авиарейсами, в) с загрязнением среды обитания.

Профессиональное воздействие происходит не только в процессе производства ПХБ, но и при использовании их в электрохимической промышленности и в других сферах деятельности [15]. В производственных условиях полихлорбифенилы поступают в организм через органы дыхания, а также через кожу. Первый путь, видимо, наиболее значим. Уровни содержания ПХБ в воздухе рабочих зон могут достигать очень высоких величин. Например, в воздухе одного из заводов по производству конденсаторов их концентрации находились в пределах 0,01-0,05 мг/м³

(типичный «глобальный» фон - до 5 нг/м³). В сыворотке крови рабочих содержание полихлорбифенилов составляло 10-65 мкг/100 мл, тогда как «типичное» содержание у людей, не подвергавшихся какому-либо специфическому воздействию этих соединений, составляло в среднем 0,5 мкг/л [15]. Чаще всего тяжелые и даже смертельные отравления хлорированными бифенилами наблюдались при применении их в смеси с хлорпропиловыми нафталина [3а]. Полихлорпроизводные нафталина применяли как заменители смол, для пропитки тканей и для изоляции проводов.

В общем случае при профессиональном воздействии эти соединения способны поражать печень, вызывать кожные заболевания, а также обладают фотосенсибилизирующими свойствами [18]. Отравления носят, как правило, хронический характер. У пострадавших от воздействия ПХБ (главным образом, у профессиональных рабочих) фиксируются диспепсические явления, головокружение, боли в правом подреберье и в области желудка; отмечается увеличение печени, повышение уровня билирубина, снижение холестерина и сахара в крови; в моче обнаруживаются уробилин и желчные пигменты. Признаки поражения печени обычно появляются через 1-1,5 года после начала работы в неблагоприятных условиях. В тяжелых случаях может наступать острая желтая атрофия печени. Наблюдаются гипер- или гипацидные гастриты, дуодениты, язвенная болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки. Наиболее часты заболевания кожи (преимущественно лица и шеи), акнеподобные узелки, комедоны; в дальнейшем - обильная бледно-розовая акнеформная сыпь. При тяжелых формах возникают множественные сливные нагноившиеся угри и фурункулы. Период полураспада ПХБ в крови рабочих, занятых производством конденсаторов менее 5 лет, составлял несколько месяцев, тогда как у рабочих со стажем более 10 лет - 2-3 года [15].

Увеличение смертности или частоты возникновения раковых заболеваний у людей, контактирующих в производственных условиях с ПХБ, практически не отмечено. По оценкам американских специалистов, заболевания кожи начинают развиваться у рабочих при концентрациях ПХБ в воздухе помещений от 0,2 мг/м³ и выше. У рабочих, занятых на производстве мощных

трансформаторов, отмечали расстройство дыхательного тракта, включая такие симптомы, как кашель (13,8%), свистящее дыхание (3,4), тяжесть в груди (10,1) и раздражение верхних дыхательных путей или глаз (48,2). Установлено также, что наличие значительных количеств ПХБ в организме женщин-профессиональных рабочих способно понизить у них эффективность лактации. Ретроспективные исследования уровня смертности среди 2657 чел., проработавших более 3 мес. на трансформаторных заводах, не выявили никаких отклонений, не отмечали и заметного увеличения встречаемости рака печени или прямой кишки [1]. Возможно, нужны более длительные исследования.

Очень близки к профессиональному воздействию случаи отравления ПХБ при авариях или случайном попадании их в продукты питания. Классическим примером является случайное попадание ПХБ в рисовое масло из жидкости теплообменника в процессе рафинирования, что явилось причиной бытового экпорирования с этим соединением нескольких тысяч человек сначала в японском городе Юшо, где в 1968 г. явно пострадало более 1000 человек и в тайваньском селении Ю-Ченг (1979 г.) и возникновения у этих людей сходных болезненных явлений, получивших название болезни Юшо и болезни Ю-Ченг соответственно [3а,12; 36]. В 1968 г. в Японии на производстве по очистке рисового масла в него попал канехлор-400. Его содержание в масле достигало 0,0462-0,2%. Употребление отравленного рисового масла в пищу повлекло за собой исхудание, поражение печени, селезенки и почек, а также развитие злокачественных новообразований. Заболевание характеризовалось также истощением, головной болью, общим недомоганием, затруднением дыхания, инфекциями дыхательных путей. Отмечались чувство онемения и боли в конечностях, понижение чувствительности, снижение или отсутствие рефлексов, повышенное выделение кортикостероидов. Кроме того, наблюдалось потемнение кожи, особенно у детей, рожденных от матерей, которые постраждали от отравления. Таких новорожденных детей стали называть black babies («черные малютки»). У новорожденных фиксировалось увеличение печени. У многих пострадавших развивалось хлоракне - темное кожное заболевание, сопровождающееся продолжительными гнойными процессами, частично с образованием абсцессов.

Это заболевание может длиться годами, оно почти не поддается медикаментозному лечению. Частыми сопутствующими заболеваниями являются тяжелые изменения во внутренних органах (в печени, почках, поджелудочной железе, нервной системе). К 1982 г. число больных болезнью Юшо составило 1788, а болезнью Ю-Ченг (к 1983 г.) - 2060 человек. Через пять лет после начала заболевания содержание ПХБ в крови составляло 1-30 прв. К концу 1982 г. умерло 112 больных болезнью Юшо, причем 11 от злокачественных опухолей. Из больных болезнью Ю-Ченг умерло 24 человека; у 12 из них были обнаружены различные патологии печени.

Показателен случай, наблюдавшийся в г. Сиракузы (США, шт. Нью-Йорк), где зимой 1983 г. произошел взрыв высоковольтного трансформатора, приведший к утечке значительных количеств ПХБ (Stark A. et al., 1986, цит. по [1]). Возникновение сильного пожара удалось предотвратить. Было выявлено 52 человека, в разной степени контактировавших с ПХБ. Среди них - строители, полицейские, пожарники, электрики. Контрольную группу составили люди (68 человек), практически не контактировавшие с ПХБ и близко соответствующие людям первой группы по возрасту, полу, профессиональным навыкам. Обе группы тщательно опрашивали относительно их здоровья до и после аварии, проводили биохимический анализ крови, регистрируя уровни некоторых ферментов, общего белка, холестерина, триглицеридов и ПХБ. Через 6 месяцев после аварии было проведено повторное аналогичное исследование обеих групп людей. Исследователи пришли к выводу, что произошедший контакт с ПХБ не стал причиной заметного расстройства здоровья. У некоторых людей было отмечено легкое и быстро проходящее раздражение кожи. Как правило, у контактировавших с ПХБ происходили незначительный подъем уровня содержания этих соединений в крови. При этом отмечали наличие значительного и достоверного различия уровней ПХБ в крови людей злоупотребляющих алкоголем и людей умеренно пьющих. Был сделан вывод о том, что у тяжелого пьющих людей метаболизм ударных доз ПХБ идет медленнее, чем у людей не злоупотребляющих алкоголем. Отмечена строгая корреляция между уровнями триглицеридов и ПХБ в крови людей.

