

POLIKLORIRANI BIFENILI (PCB)
I TERFENILI (PCT) U NEKIM RIJEČNIM
I MORSKIM RIBAMA SLOVENIJE

J. JAN,¹ S. MALNERŠIČ¹ i L. ZUPANČIČ²

*Zavod SR Slovenije za zdravstveno varstvo¹ in Fakulteta za kemijo Univerze
v Ljubljani,² Ljubljana*

(Primljeno 14. III 1978)

Široka upotrebljivost postojećih polikloriranih bifenila (PCB) i terfenila (PCT) u industriji uzrok je njihove prisutnosti u ribama prije svega rijeka industrijskog porječja i u morskim ribama sjevernog Jadrana. U svim uzorcima riba našli smo PCB i PCT. PCT je bio prisutan u manjoj mjeri.

Poliklorirani bifenili (PCB) i poliklorirani terfenili (PCT) jesu smjese različito kloriranog bifenila odnosno terfenila. To su industrijske kemikalije, koje se upotrebljavaju zbog dobrih izolacijskih, termičkih i kemijskih karakteristika u elektroindustriji, industriji plastičnih masa itd. PCB se proizvodi gotovo 50 godina pod različitim trgovačkim imenima kao aroclor 1221—1260, phenoclor DP 2—6, clophen A 30—60, kanechlor 300—600 itd.; PCT se pak proizvodi više od 10 godina pod nazivima aroclor 5460, clophen Harz (W) itd. Svjetska proizvodnja a i upotreba u Jugoslaviji posljednjih se godina smanjila i ograničila samo na zatvorene sisteme. PCB i PCT su zbog spore biološke razgradnje vrlo rašireni onečišćivači okoline (1, 2, 3). Njihovom nepolarnom prirodom i s tim u vezi niskom topljivosti u vodi (u 1 l vode topljivo je 9 μ g clophena A 60 (4)) tumačena je visoka biološka akumulacija u vodenim organizmima (5, 6). Struktura biološkog lanca ishrane omogućava da su široko rašireni osim u vodenim organizmima i u životinjskom svijetu i čovjeku (1, 2).

U prilogu iznosimo vrijednosti ostataka PCB u ribama, kojih smo postojanje kao onečišćivača okoline već izložili (7) i ostataka PCT, koji do sada još nisu bili poznati kao onečišćivači u Jugoslaviji. Po ostacima PCB i PCT u ribama zaključujemo o onečišćenosti porječja Slovenije i sjevernog Jadrana te kao jednoj od mogućnosti njihova unošenja putem hrane u organizam čovjeka.

MATERIJAL I METODE

Ribe su bile ulovljene u razdoblju rujan 1975 — siječanj 1976. u raznim rijekama Slovenije i sjevernom Jadranu. Mišićno tkivo ribe bilo je hidrolizirano kiselinom i masnoća ekstrahirana dietileterom. Ekstrakt masti bio je podvrgnut uzastopce razgradnom čišćenju s alkoholom KOH hidrolizom, oksidacijom sa H_2O_2 u octenoj kiselini i čišćenju preko kolone H_2SO_4 (sa 5% SO_3) na celitu. Prije kromatografiranja očistili smo ekstrakt preko kolone florisila (8).

Kvantitativnu analizu smo izveli na plinskom kromatografu Varian Mod. 1700 opremljenom staklenom kolonom 183 cm x 2 mm (unutrašnji promjer) punjenom sa 2,5% OV-1 (za PCB i PCT) ili 2,5% QF-1 + 2,5% DC-200 (za PCB) na 100—120 mesh Varaport 30, sa EC detektorom ($Sc-3H$). Uvjeti rada bili su slijedeći: temperatura kolone 275° C (za PCT) ili 205° C (za PCB); temperatura detektora 310° C (za PCT) ili 230° C (za PCB); temperatura injektora 290° C (za PCT) ili 240° C (za PCB). Plin nosilac bio je dušik s protokom 30 i 70 ml/min.

Ostaci PCB su bili uspoređivani s obzirom na smjesu aroclor 1254—1260 (1 + 1), ostaci PCT pak na aroclor 5460 standard. Ostaci PCB i PCT su srednje vrijednosti izračunane s usporedbom visina pojedinih traka (za PCB smo uzeli u obzir 14, za PCT 15 traka) u uzorku ekstrakta riba i odgovarajuće trake u standardu (9). Za kvantitativnu potvrdu PCT ostatke smo perklorirali sa $SbCl_5$ u zataljenoj staklenoj ampuli sa zagrijavanjem 10 sati pri 170° C (10). U kromatogramu nakon perkloriranja dobijemo četiri trake (sl. 2). Jedna pripada dekaklorobifenilu (perkloriran PCB), ostale trake pak orto, para i meta-tetradekakloroterfenilu (perkloriran PCT). Suma koncentracija svih triju tetradekakloroterfenila bila je preračunata i izložena na aroclor 5460, koji sadržava 60% klora. Stupanj dobitka određivali smo s dodatkom standarda PCB i PCT u jestivo ulje. Taj je bio za pojedinačne izomere 70—90%. S istim uljem radili smo i slijepi uzorak.

REZULTATI I DISKUSIJA

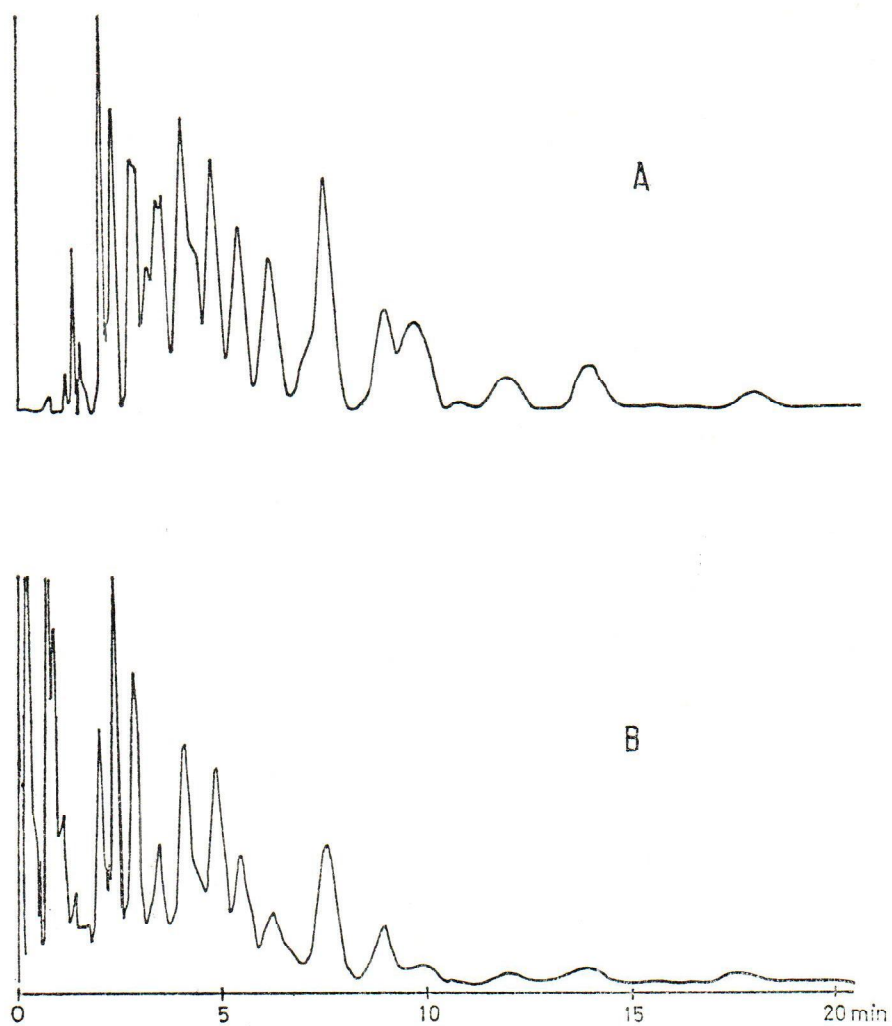
Ostaci industrijskih onečišćivača PCB i PCT u ribama izneseni su u tablici 1. U tablici 1. navedene su dvostruke vrijednosti ostataka PCT: na kromatografske trake standarda aroclor 5460 i preko sume koncentracija perkloriranih orto, para i meta-izomera terfenila. Kromatogrami očišćenih ekstrakta riba u području PCB-PCT navedeni su na sl. 1. i 2. u usporedbi s izabranim standardom.

Oblik kromatograma ekstrakta riba u PCB području sličan je izabranoj smjesi aroclor 1254—1260 1 + 1. Oblik kromatograma PCT ekstrakta riba u usporedbi sa standardom aroclor 5460 odstupa, što može biti uslijed različitih utjecaja metabolizma u okolini na pojedine komponente smjese PCT; moguća je također prisutnost ostataka koji ne pripadaju PCT. To smanjuje točnost kvantitativnog određenja. Poboljšanje vri-

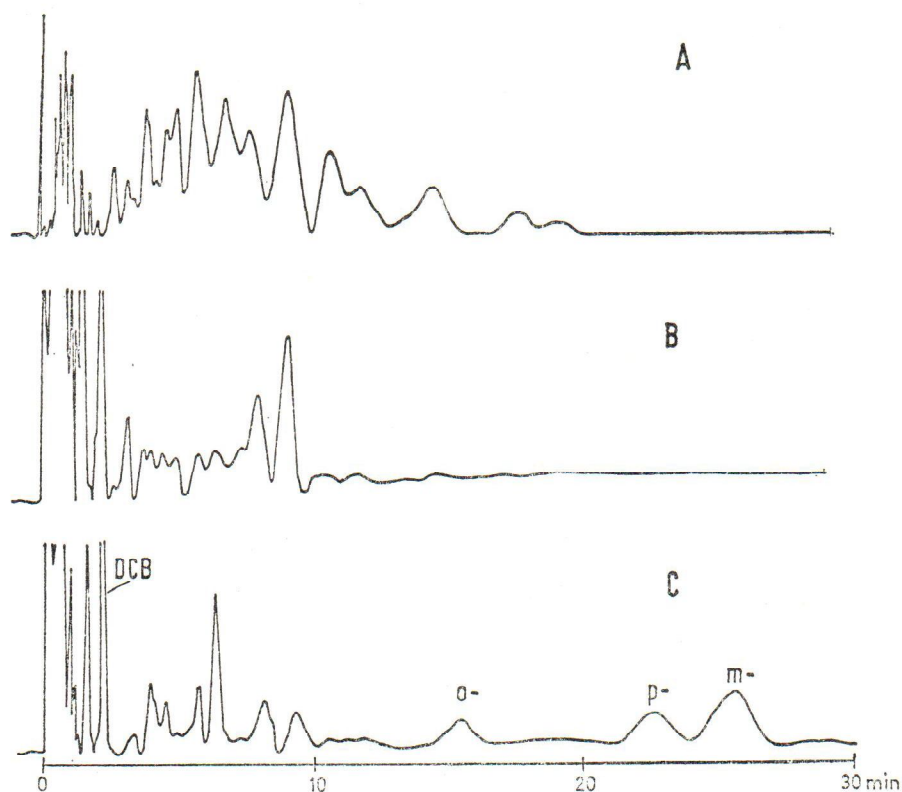
Tablica 1.
Ostaci PCB i PCT u ribama Slovenije (ppm)

Broj	Vrsta ribe	Mjesto lova	Starost (godine)	Težina (kg)	Dužina (cm)	PCB		PCT		
						na meso	na ulje	na meso	na ulje	
1.	podust Chondrostoma nasus L.	Drava (Ruše)	7	395	31	0,072	1,18	0,013	0,21	0,20
2.	podust	Drava (pod Mariborom)	9	650	38	0,050	1,10	0,040	0,90	0,52
3.	podust	Mura (Sladko- gorska)	5	325	29	0,196	4,68	0,010	0,24	0,30
4.	podust	Mura (Mota-Ljutomer)	6	525	35	0,231	7,12	0,007	0,20	0,28
5.	podust	Vipava (Miren)	6	560	36	0,039	1,00	0,008	0,20	0,32
6.	podust	Krka (Lešnica)	4	200	27	0,033	0,75	0,017	0,37	0,48
7.	klen Leuciscus cephalus	Sava (Ribče)	9	810	37	0,079	1,02	0,067	0,60	0,50
8.	klen	Sava (Hrastnik)	7	415	31	0,323	3,44	0,038	0,41	0,37
9.	klen	Savinja (prije Pake)	13	1470	43	0,469	4,85	0,022	0,23	0,40
10.	klen	Drava (Ruše)	7	577	35	0,190	3,25	0,006	0,11	0,23
11.	pastirva Salmo trutta m. fario L.	Soča (prije N. Gorice)	8	890	49	0,031	3,20	0,005	0,05	0,08
12.	šarenka Salmo gaird- neri Rich.	Kokra (Kranj)	3	53	34	0,116	1,35	0,015	0,17	0,29
13.	cipal Mugil Sp.	Tršćanski zaljev (Izola)	n.o.	105	23	0,216	2,77	0,052	0,71	0,36
14.	sardina Clupea pilchardus	Tršćanski zaljev (Savudrija)	n.o.	35	16	0,274	2,27	0,080	0,66	0,42
15.	jegulja Anguilla anguilla	Tršćanski zaljev (Piran)	8	205	51	2,816	33,30	0,036	0,42	0,51

n. o. = nije određena



Sl. 1. Kromatogrami u području PCB na OV-1
A — PCB standard (aroclor 1254—1260, 1 + 1)
B — očišćeni ekstrakt riječne ribe (klen)



Sl. 2. Kromatogrami u području PCT na OV-1

A — PCT standard (aroclor 5460)

B — očišćeni ekstrakt riječne ribe (podust)

C — perklorirani ekstrakt ribe (DCB: dekaklorobifenil; o-, p-, m-: izomeri tetradekakloroterfenila)

jednosti analize dobijemo perkloriranjem s tvorbom orto, meta i para-perkloriranog terfenila (sl. 2).

PCB se nalazi u svim uzorcima u vrijednosti od 0,75 do 33,30 ppm (na masnoću), PCT je zastupan od 0,05 do 0,90 ppm (na masnoću) s obzirom na standard aroclor 5460 odnosno 0,08 do 0,52 ppm (na masnoću) računano po perkloriranju.

Stupanj kontaminacije riba sa PCB veći je nego kontaminacija sa DDT (7). Stupanj kontaminacije PCB u ribama je također znatno veći nego u masnom tkivu žitelja Slovenije (0,07—1,1 ppm/11).

Sa starošću riba spomenutog porječja očekujemo uslijed akumulacije (12) veći sadržaj ostataka onečišćivača (ribe rijeke Mure, Drave), a re-

zultati su zbog malog broja uzoraka u granicama spekulacije. Različita kontaminacija PCB—PCT u ribama može biti odraz stupnja onečišćenosti voda. Budući da rijeke sa svojim pritocima donose onečišćenja u more, očekivali bismo da će njihova količina u riječnoj ribi biti veća nego u morskoj. To opažamo među ribama rijeke Mure i Drave u usporedbi s ribama Tršćanskog zaljeva. Međutim ribe Tršćanskog zaljeva sadržavaju više PCB—PCT nego ribe slovenskih rijeka neindustrijskog područja.

ZAHVALA

Zahvaljujemo se Monsanto Chem. Co. za uzorke aroclor 1254, 1260 i 5460, Ribiški zvezi Slovenije i dipl. biol. J. Vovk za uzorke riba i Raziskovalni skupnosti Slovenije za financijsku pomoć.

Literatura

1. WHO, Reg. Off. Europe (Copenhagen): The hazards to health and ecological effects of persistent substances in the environment — PCB's, Report EURO 3109 (2) 1975.
2. WHO: Polychlorinated biphenyls and terphenyls, Environ. Health Crit. 2, WHO Geneva, 1976.
3. *Fishbein, L.*: Chromatography of environmental hazards, vol 11., Elsevier, 1973, poglavlje 24.
4. *Weil, L., Duré, G., Quentin, K. E.*: Z. Wasser-Abwasser Forsch. 7 (1974) 169.
5. *Ernst, W.*: Chemosphere, 6 (1971) 731.
6. *Sanders, H. O., Chandler, J. H.*: Bull. Environ. Contam. Toxicol., 7 (1972) 257.
7. *Jan, J., Komar, M., Milohojca, M.*: Biol. Vestn., 24 (1976) 109.
8. *Jan, J., Malneršič, S.*: Bull. Environ. Contam. Toxicol., 19 (1978) 772.
9. *Chau, A. S. Y., Sampon, R. C. J.*: Envir. Lett., 8 (1975) 89.
10. *Armour, J. A.*: J. Ass. Off. Anal. Chem., 56 (1973) 987.
11. *Jan, J., Zelenko, V.*: Hrana i ishrana, 19 (1978) 138.
12. *Bache, C. A., Serum J. W., Youngs, W. D., Lisk, D. J.*: Science, 177 (1972) 1191.

Summary

POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) AND TERPHENYLS (PCTs) IN FISH OF SLOVENIA

With a destructive clean-up of fish extract before the gas liquid chromatographic (EC detector) determination PCB and PCT residues were analysed in samples of fresh and sea water fish from the Slovenian region. The results of a quantitative analysis of PCTs were confirmed by perchlorination to ortho-meta and para-tetradecachloroterphenyls. In determination of PCB and PCT residues Aroclor 1254—1260 (1 + 1) and Aroclor 5460 were used as standards respectively. PCBs were found in all samples in the range of 0.75 to 33.3 ppm on fat. The range of PCTs was 0.05—0.90 ppm and after perchlorination 0.08—0.52 ppm on fat. The highest concentrations of PCB—PCT residues in fresh water fish occurred in rivers running through industrialized areas.

Public Health Institute of Slovenia,
and Department of Chemistry,
University of Ljubljana, Ljubljana

Received for publication
March 14, 1978