

Andrzej SZYMAŃSKI, Bogdan WYRWAS

*Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Politechnika Poznańska*

ALKILOFENOLE I ICH OKSYETYLATY – SUBSTANCJE NIEBEZPIECZNE O DZIAŁANIU ENDOKRYNNYM

ALKYLPHENOLS AND THEIR ETHOXYLATES – HAZARDOUS SUBSTANCES WITH ENDOCRINE DISRUPTION ACTIVITY

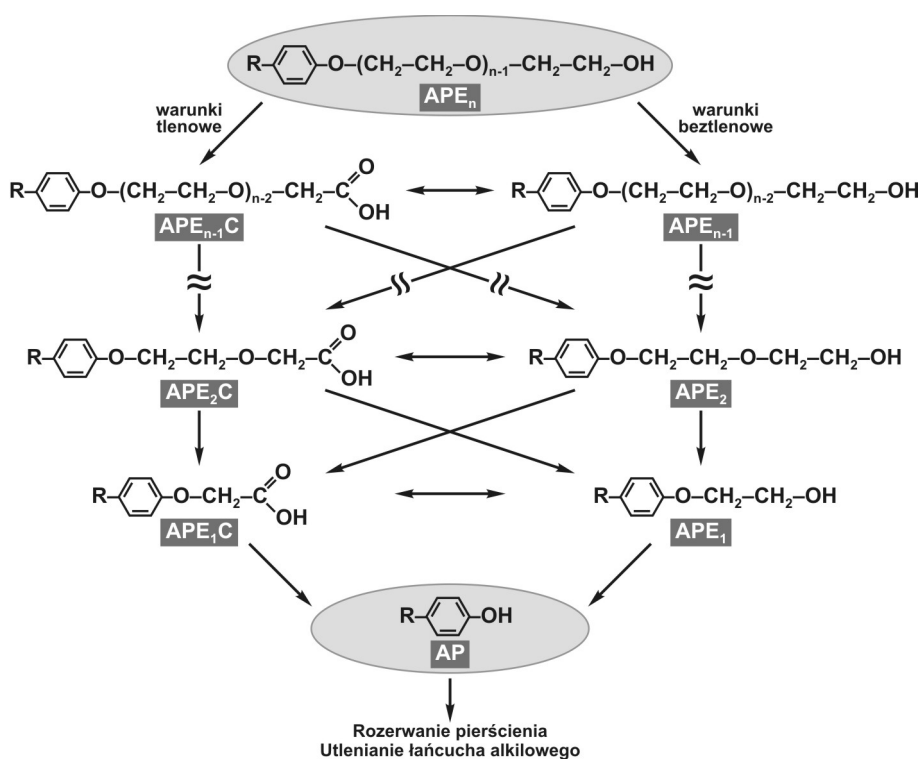
Alkylphenols (APs) and their ethoxylates (APEs) are the important industrial chemicals, which are produced in high volumes. APs are basically used as an intermediate for the production of APEs, phenolic-formaldehyde resins, trinonylphenylphosphite, epoxide resins, phenolic oximes and other anti-oxidants.

They can also be used as ingredients for polymers and lubricants. Worldwide demand for aps is at around 540 000 tonnes/year. Nonylphenols (NPs) and octylphenols (OPs) make up about 95 % of the market. Alkylphenol ethoxylates (APEs) are surface-active agents which are manufactured by reacting aps with ethylene oxide. Worldwide demand for apes is at around 770 000 tonnes/year. Nonylphenol ethoxylates (NPEs) accounts for about 85 % of this tonnage, with the rest attributable to octylphenol ethoxylates (OPEs). Industrial applications comprise 55 % of the apes market. The remaining uses include industrial and institutional cleaning products (30 %), household cleaning products (14 %) and other uses (about 1 %). Due to their wide usage, the occurrence of APs and apes has been reported around the world in different elements of environment (mainly in river waters, coastal waters, sea waters, suspended solids, sediments, soils, groundwater, aquatic vegetation, aquatic and terrestrial organisms). The presence of APs and apes in environment is one of the main ecological problems of the contemporary world, due to their poor biodegradability and toxicity. APs and apes with short ethoxylene chain in molecule, have been found to be weakly estrogenic (when compared to the estrogenic potency of the natural estrogen, 17 β -estradiol).

1. Alkilofenole i ich oksyetylaty - zanieczyszczenia środowiska

Alkilofenole (APs) i ich oksyetylaty (APEs) należą do grupy tzw. związków fenolowych. Tylko niektóre APs występują w warunkach naturalnych (np. jako składniki ropy naftowej). Substancje o największym praktycznym znaczeniu w tej grupie - nonylofenole (NPs), oksyetylenowane nonylofenole (NPEs), oktylofenole (OPs) i oksyetylenowane oktylofenole (OPEs) – są pochodzenia antropogenicznego [4].

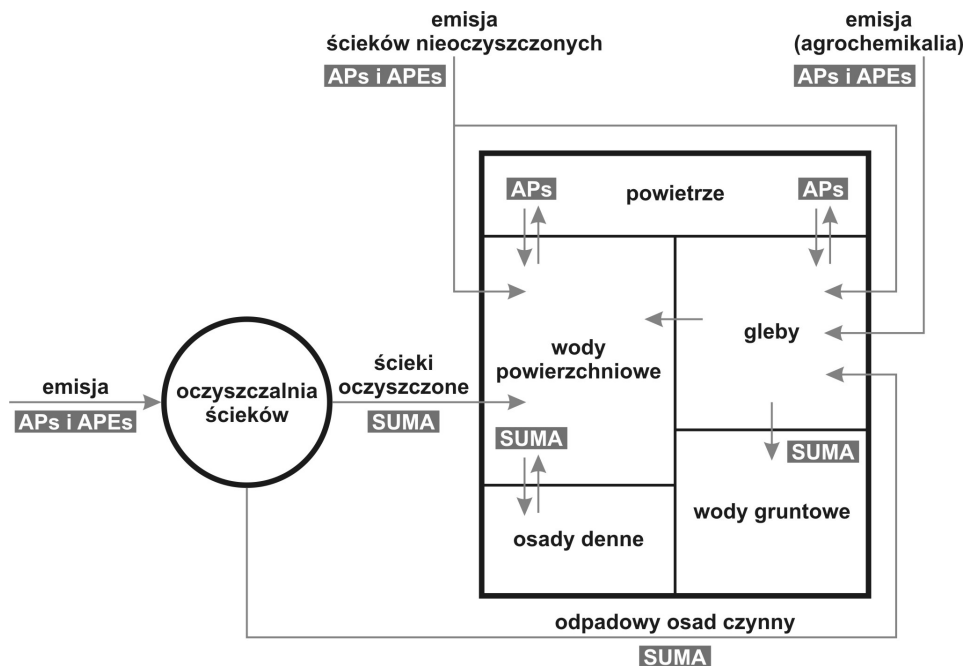
NPs i OPs nie są bezpośrednio uwalniane w dużych ilościach do środowiska, w odróżnieniu od ich oksyetylatów. Dominujący strumień tych związków, liczący globalnie kilkaset tysięcy ton rocznie, kierowany jest po zużyciu do oczyszczalni ścieków. Tam, w warunkach biodegradacji tlenowej lub beztlenowej, zachodzą skomplikowane procesy, wśród których dwoma najważniejszymi są: skracanie łańcucha oksyetylenowego kolejno o pojedyncze grupy oksyetylenowe oraz utlenianie końcowej grupy hydroksylowej w łańcuchu oksyetylenowym do grupy karboksylowej. Uproszczony schemat biodegradacji APEs w warunkach tlenowych i beztlenowych, przedstawiono na Rys.1 [1]. Ścieki oczyszczone w największym stężeniu zawierają produkty biodegradacji NPEs: NP, nonylofenoksy(glikol etylenowy) (NPE₁), nonylofenoksy(glikol dietylenowy) (NPE₂), kwas nonylofenoksyoctowy (NPE₁C) i kwas nonylofenoksyetoksyoctowy (NPE₂C). Ze względu na dużo mniejszą skalę produkcji i zużycia, w niższych stężeniach występują w nich odpowiednie produkty biodegradacji OPEs: OP, OPE₁, OPE₂, OPE₁C i OPE₂C [14].



Rys.1. Metabolizm oksyetylenowanych alkiylfenoli za pomocą drobnoustrojów

Fig.1. Microbial metabolism of alkylphenol ethoxylates.

Ścieki oczyszczone (przemysłowe, komunalne, gospodarcze) stanowią więc pierwszy strumień, zawierający pozostałości substancji fenolowych, jaki kierowany jest do wód powierzchniowych. Drugi znaczący strumień substancji fenolowych kierowany jest do gleb, w wyniku stosowania do ich nawożenia odpadowego osadu czynnego z biologicznych oczyszczalni ścieków. Bezpośrednio do gleb, z pominięciem oczyszczalni ścieków, trafia trzeci strumień substancji fenolowych, w postaci pozostałości po szeroko stosowanych agrochemikaliach (głównie pestycydach). Czwarty strumień ścieków fenolowych – ścieki zrzucane do środowiska bez oczyszczania (głównie ścieki gospodarcze i bytowe z terenów wiejskich), obciąża zarówno wody powierzchniowe jak i gleby. Ze względu na występowanie złożonych mechanizmów przemieszczania się zanieczyszczeń pomiędzy poszczególnymi elementami środowiska naturalnego (podstawowe współzależności pokazano na Rys.2 [2]), produkty biodegradacji APEs, trafiające poprzez ścieki oczyszczone i odpadowy osad czynny do wód powierzchniowych i gleb, rozprzestrzeniają się w środowisku i w efekcie końcowym wykrywane są praktycznie we wszystkich jego elementach (wody rzeczne, przybrzeżne, morskie i gruntowe, zawiesiny wód powierzchniowych, osady dennie, gleby, roślinność wodna, organizmy wodne i lądowe).



$$\text{SUMA} = \text{APs} + \text{APE}_1 + \text{APE}_2 + \text{APE}_1\text{C} + \text{APE}_2\text{C}$$

Rys.2. Emisja i migracja alkilfenoli i ich oksyetylatów w środowisku

Fig.2. Emission and migration of alkylphenols and their ethoxylates in the environment.

Badania toksykologiczne dowodzą, że APs, APE₁, APE₂, APE₁C i APE₂C są znacznie bardziej toksyczne od wyjściowych APEs, z których powstają w wyniku procesów biodegradacyjnych [11]. W pierwszej połowie lat dziewięćdziesiątych XX wieku udowodniono, że niektóre z produktów biodegradacji APEs (głównie APs) wykazują wyraźne oddziaływanie endokryne w stosunku do organizmów żywych [10]. Dalsze intensywne badania pozwoliły sformułować wniosek, że endokryna aktywność APs przejawia się nie tylko w stosunku do bezkręgowców i małych kręgowców wodnych i lądowych, ale także w stosunku do dużych ssaków. Ostatnie dziesięciolecie charakteryzuje się poszukiwaniem zależności między groźnymi chorobami atakującymi organizm ludzki (m.in. rak piersi, rak prostaty), a endokrynną aktywnością niebezpiecznych zanieczyszczeń środowiskowych - między innymi APs [5].

2. Produkcja i zastosowanie alkilofenoli i ich oksyetylatów

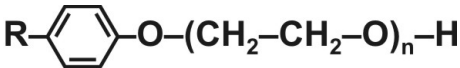
Przemysłowe procesy produkcji APs, a zwłaszcza APEs, należą do grupy najbardziej złożonych pod względem chemizmu syntez chemikaliów wielkotonażowych. Obecnie APs otrzymywane są w procesie alkilowania fenolu za pomocą odpowiednich alkenów, które na skalę przemysłową otrzymywane są poprzez oligomeryzację. Okten do produkcji OP powstaje w reakcji dimeryzacji butenu, zaś nonen do produkcji NP jest produktem trimeryzacji propylenu. Produkty takiej syntezy są zawsze mieszaniną wielu izomerów odpowiednich alkenów i taką właśnie mieszaninę stosuje się w obecności kwaśnych katalizatorów do alkilowania fenolu. Sama reakcja alkilowania fenolu prowadzi także do mieszaniny wielu izomerycznych APs, które w ostatnim etapie rozdzielane są na poszczególne składniki (częściej na wąskie frakcje) na drodze destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem [8]. Warto podkreślić, że w przypadku otrzymywania NPs, można w mieszaninie poreakcyjnej zidentyfikować aż 22 różne izomery, wśród których dominującym jest 4-NP (para-nonylofenol, 90%), a z pozostałych izomerów dwoma najważniejszymi są 2-NP (orto-nonylofenol) i 2,4-diNP (2,4-dinonylofenol), których udział w mieszaninie produktów jest porównywalny i wynosi po około 5%. Najczęściej finalny produkt zawiera także znaczne ilości izomerów o różnym stopniu rozgałęzienia, a wszystkie wymienione wyżej cechy APs przenoszone są następnie na produkty ich oksyetylenowania [6]. Do produkcji APEs jako półprodukt stosuje się izomeryczną mieszaninę APs otrzymanych w wyżej opisany sposób. W obecności katalizatorów zasadowych następuje poliaddycja tlenu etylenu (oksiranu) do izomerycznych alkenów. W efekcie końcowym otrzymuje się produkt, który jest polidispersyjny - zarówno z punktu widzenia dystrybucji grup oksyetylenowych w łańcuchu, jak i izomerii podstawników alkilowych. Na polidispersyjność APEs duży wpływ mają warunki prowadzenia syntezy [8]. W Tabeli 1 zebrano podstawowe parametry fizykochemiczne technicznych APs i APEs, otrzymywanych według opisanych wyżej procesów [6].

Dostęp do wiarygodnych, wyczerpujących informacji na temat wielkości produkcji APs i APEs, jest w ostatnich latach utrudniony. Wydaje się, że zjawisko to można łączyć z trwającą z różnym nasileniem w poszczególnych państwach i regionach świata kampanią, mającą na celu wprowadzenie ograniczeń w produkcji i zużyciu tych związków, ze względu na udokumentowanie ich szkodliwego oddziaływania na organizmy żywe. Najbardziej zaawansowane działania w tym zakresie podjęto do tej pory w Unii Europejskiej, gdzie w 2003 roku wprowadzono drastyczne ograniczenia prawne, dotyczące stosowania APs i APEs [3].

Dość wyczerpująco opracowane informacje odnośnie produkcji APs i APEs pochodzą z 1997 roku. Globalna produkcja (NPs + OPs) wynosiła wtedy 395 tys. ton, a (NPEs + OPEs) – 630 tys. ton [6]. Uwzględniając, że w ostatnim dziesięcioleciu światowa produkcja APs wzrastała w tempie 1÷2 % rocznie, zaś APEs – w tempie 2÷3 % rocznie, uzyskuje się zgodną z bieżącymi szacunkami wielkość produkcji tych grup związków w ostatnich latach.

Tab. 1. Właściwości fizykochemiczne APs i APEs

Tab. 1. Physico-chemical properties of APs and APEs.

				
Właściwość	Nonylofenol i jego oksyetylaty (R = C ₉ H ₁₉)			Oktylofenol (R = C ₈ H ₁₇)
	NP (n=0)	NPE ₄ (n=4)	NPE ₉ (n=9)	OP (n=0)
Synonimy nazwy	4-Nonylofenol p-Nonylofenol	Nonoxynol-4	Nonoxynol-9 Tergitol NP-9	4-tert-Oktylofenol p-tert-Oktylofenol
Nr rejestracyjny CAS	84852-15-3, 25154-52-3	7311-27-5, 9016-45-9	26027-38-3	140-66-9
Wzór sumaryczny	C ₁₅ H ₂₄ O	C ₁₅ H ₂₄ O[C ₈ H ₁₆ O]	C ₁₅ H ₂₄ O[C ₁₈ H ₃₆]	C ₁₄ H ₂₂ O
Masa cząsteczkowa (g/mol)	220,3	396,2	617,6	206,3
Temperatura topnienia (°C)	-8	-40	2,8	79+83
Temperatura wrzenia (°C)	295+320	–	–	280+283
Charakterystyka fizyczna	bezbarwna lub słomkowa ciecz	bezbarwna lub jasno żółta ciecz	zazwyczaj bezbarwna ciecz	białe lub lekko różowe ciało stałe
Gęstość (g/ml)	0,953	1,020÷1,030	1,057	0,92÷0,95
Stała dysocjacji kwasowej - pK _a	10,7	–	–	9,9÷12,9
Prężność par (Pa)	0,30	–	–	0,21÷1,0
Rozpuszczalność w wodzie (mg/l)	5,40	7,65	rozpuszczalny	10,0÷19,0
logK _{ow} – podział n-oktanol/woda	4,20÷4,48	4,24	3,59	4,12
Stała Henry'ego (Pa·m ³ /mol)	11,02	–	0,00024	0,46÷0,70

Podaż globalna APs wynosiła w 2007 roku około 540 tys. ton, z czego 80 % stanowiły NPs. Oktylo-, dibutylo-, decylo- i dodecylofenoli wyprodukowano w tym samym roku łącznie niewiele ponad 100 tys. ton. W Europie Zachodniej roczna produkcja APs wynosiła na przełomie XX/XXI wieku około 105 tys. ton. Najwyższa roczna produkcja APs w Polsce była na poziomie około 15 tys. ton. Przewiduje się, że do 2015 roku globalne zapotrzebowanie na APs będzie nadal rosło w tempie 1÷2 % rocznie. Globalna podaż APes wynosiła w 2007 roku około 770 tys. ton. NPEs stanowiły 85 % tej ilości, zaś 15 % to udział OPEs. Światowy popyt na APes ma jeszcze przez kilka lat wzrastać w tempie 2÷3 % rocznie. Tak znaczne tempo wynika z błyskawicznego tempa wzrostu produkcji tych związków w Chinach. W Europie Zachodniej roczna podaż APes (głównie NPEs) wynosiła na przełomie XX/XXI wieku 120 tys. ton. Udział Polski stanowił w okresie przed rokiem 1990 około 9÷12 % europejskiej podaży. Obecnie APes produkują trzy firmy w Europie, w tym Organika S.A. w Brzegu Dolnym.

APs stosowane są do produkcji surfaktantów (APes), żywic epoksydowych i fenolowo/formaldehydowych, dodatków uszlachetniających do polimerów (stabilizatory, antyutleniające) i smarów. APes są stosowane jako surfaktanty, detergenty, substancje emulgujące w przemyśle, a także jako środki myjące, czyszczące, zwilżające, smarujące, składniki farb, itp. Podział APs i APes pomiędzy podstawowe sektory gospodarki w których znajdują zastosowanie, przedstawiono w Tabeli 2 [6].

Tab. 2. *Produkcja i zużycie APs i APes*

Tab. 2. *Production and use of APs and APes.*

Alkilofenole -APs	Oksyetylenowane alkilofenole - APes
Globalna produkcja w 2007 roku (kt/rok)	
540	770
Podział między różne gałęzie przemysłu (%)	
Oksyetylenowane alkilofenole - APes (53)	Środki piorące, czyszczące, odtłuszczające; kosmetyki i środki higieny osobistej (44)
Żywiec fenolowo/formaldehydowe (32)	Środki pomocnicze dla włókiennictwa i przemysłu skórzanego (16)
Trójnonylofenylofosforyn - TNPP (6)	Procesy polimeryzacji emulsyjnej (12)
Oksymy fenoli (4)	Rolnictwo (11)
Żywiec epoksydowe (3)	Farby (9)
Inne stabilizatory tworzyw sztucznych (2)	Przemysł papierniczy (8)

3. Poziom stężenie alkilofenoli i ich oksyetylatów w środowisku

Opracowanie „cyklu życiowego” APs i APes w środowisku nie jest łatwe. Trudności wynikają z faktu, że globalnie można podać tylko przybliżony rozkład ich wykorzystania w różnych działach gospodarki (Tabela 2). Dla każdego rejonu świata (państwa) należałoby też

uwzględnić specyficzne wielkości, mające na ten cykl wpływ - proporcję ścieków oczyszczanych do odprowadzanych wprost do środowiska, a także efektywność usuwania APs i APEs w biologicznych oczyszczalniach ścieków. Ten ostatni parametr odgrywa największą rolę, bo przez oczyszczalnię przechodzi około 50 % światowej produkcji APs i APEs. Aby oszacować efektywność biodegradacji, należy przeanalizować dane literaturowe, dotyczące zawartości APs i APEs w ściekach surowych i oczyszczonych. W Tabeli 3 zebrano wyniki zawartości APs i APEs w ściekach surowych, oczyszczonych oraz w surowym i przefermentowanym osadzie czynnym [6]. Szeroka skala stężeń dla każdej z frakcji, wynika z różnorodności warunków procesu oczyszczania, determinowanych zwłaszcza rodzajem oczyszczanych ścieków (komunalne, przemysłowe, rolnicze). Można przyjąć, że sumaryczna frakcja APs i APEs oraz produktów biodegradacji obecnych w ściekach surowych, nie przekracza poziomu 10 mg/l. Odpowiadające temu poziomowi stężenie produktów biodegradacji w ściekach oczyszczonych, wynosi około 3 mg/l. W oparciu o maksymalne stężenia można więc przyjąć, że globalna efektywność usuwania APs i APEs ze ścieków wynosi około 70 %. Zamiast tej przybliżonej wartości w obliczeniach lepiej uwzględnić wyniki badań modelowych, dających efektywność biodegradacji około 90 %, a to pozwoli traktować uzyskane wyniki jako graniczne – do których stan faktyczny może być w najlepszym przypadku zbliżony. Przyjmując globalną efektywność biologicznych oczyszczalni ścieków równą 90 %, wykonano obliczenia tzw. „cyklu życiowego” APs i APEs (Tabela 4) [13].

Tab. 3. APs i APEs w ściekach surowych i oczyszczonych

Tab. 3. APs and APEs in raw and treated sewage.

Frakcja	Stężenie [µg/l]
APs i APEs w ściekach surowych (na wlocie do oczyszczalni ścieków)	
(APs + APEs)	700÷4500
APE _n (n>3)	610÷3800
NPs	25÷120
NPE _n (n=1÷3)	65÷400
NPE _n C (n=1÷2)	30÷270
APs i APEs w ściekach oczyszczonych (na wylocie z oczyszczalni ścieków)	
(APs + APEs)	250÷1600
APE _n (n>3)	40÷295
NPs	15÷350
NPE _n (n=1÷3)	50÷455
NPE _n C (n=1÷2)	70÷625
OPs	0,4÷10
APs i APEs w osadzie czynnym [mg/kg suchej masy]	
Osad surowy (APs + APEs)	5÷74
Osad przefermentowany (APs + APEs)	8÷760

Tab. 4. „Cykl życiowy” APs i APEs

Tab. 4. The “life-cycle” of APs and APEs.

Los środowiskowy związków	APs [kt/rok]	APEs [kt/rok]
Globalna produkcja roczna	540	770
Degradacja w czasie lub bezpośrednio po zużyciu	265	145
W trwałych produktach	225	190
Do środowiska z pominięciem oczyszczalni ścieków	15	80
Do środowiska poprzez oczyszczalnię ścieków:		
ścieki surowe	35	355
ścieki oczyszczone	8	35
Średnioroczne „wzbogacenie” środowiska w APs i APEs w przeliczeniu na APs	15 + 8 = 23 23	80 + 35 = 115 45

Podsumowując można stwierdzić, że przy obecnej skali produkcji APs i APEs, sposobie ich wykorzystania i dostępnych możliwościach unieszkodliwienia tej ich części, która nie uległa zniszczeniu na etapie ich stosowania, każdego roku środowisko ziemskie „wzbogaca się” o około 23 tys. ton APs i około 115 tys. ton APEs (lub około 68 tys. ton w formie ekwiwalentu samych APs). Jest to olbrzymie obciążenie, przejawiające się z punktu widzenia specjalistów od analizy i monitoringu środowiskowego oraz inżynierii środowiska, występowaniem APs i APEs w każdym elemencie środowiska naturalnego – często w znacznych stężeniach. Rozmieszczenie APs i APEs w różnych elementach środowiska naturalnego przedstawiono w Tabeli 5 [6,9]. Analiza rozmieszczenia APs i APEs w środowisku, prowadzi do kilku uwag ogólnych. Przede wszystkim można stwierdzić, że główną część tych APs i APEs które nie zostały zniszczone na etapie użycia i w oczyszczalniach ścieków, przejmują wody powierzchniowe. Znaczące ilości oznaczane w glebach są wynikiem zarówno stosowania agrochemikałów (pestycydy), jak i nawożenia gleb prefermentowanym osadem z oczyszczalni ścieków.

Tab. 5. Rozmieszczenie APs i APEs w środowisku

Tab. 5. Location of APs and APEs in the environment.

Element środowiska	Maksymalne notowane stężenia APs i APEs [µg/l, mg/kg suchej masy*, ng/m ^{3**}]				
	APs	APE ₁	APE ₂	APE _{1C}	APE _n (n>3)
Woda rzeczna	70	90	55	65	145
Woda gruntowa	35	~55 (sumarycznie)			20
Woda z kranu	~8 (sumarycznie)				4
Osad denny*	15	10	4	–	12
Gleba*	6	2	0,4	–	5
Powietrze w pomieszczeniach mieszkalnych**	540	125	175	18	–
Kurz domowy**	9	18	52	10	–

4. Biokoncentracja alkilofenoli i ich oksyetylatów

Biokoncentracja jest zjawiskiem wzrostu stężenia zanieczyszczeń środowiskowych w organizmach żywych w stosunku do ich stężenia w otoczeniu (np. w wodzie lub powietrzu). Alkilofenole, ze względu na słabą biodegradowalność, mają wysokie wskaźniki biokoncentracji (BCF). Dużo niższe wskaźniki mają natomiast APEs, które łatwiej ulegają biodegradacji. Zjawisko biokoncentracji zwiększa zdecydowanie zagrożenie dla organizmów żywych ze strony zanieczyszczeń środowiskowych. Dokładne poznanie tego efektu umożliwi odpowiednie podejście do zagadnień monitoringu środowiskowego i pozwala na określonym poziomie ustalić dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w środowisku. Analiza wartości wskaźników BCF zamieszczonych w Tabeli 6 [13] prowadzi do wniosku, że APs mają silną tendencję do biokoncentracji. Nawet gdy występują w niewielkich stężeniach w wodach powierzchniowych, mogą wywoływać poważne zaburzenia w prawidłowym funkcjonowaniu organizmów żywych.

Tab. 6. Wskaźniki biokoncentracji dla APs i APEs

Tab. 6. Bioconcentration factors for APs and APEs.

Maksymalny wskaźnik biokoncentracji (BCF) [l/kg suchej masy, l/kg świeżej masy*]			
Organizm	APs	APE ₁	APE ₂
Glony	7800	5000	1800
Ryby (wątroba)	360	80	150
Kaczka krzyżówka (mięśnie)	310	90	40
Kaczka krzyżówka (wątroba)	25	5	3
Łosoś atlantycki*	280	brak danych	
Krewetki*	100		
Małże*	3400		
Ciernik*	1300		

5. Toksyczność ostra alkilofenoli i ich oksyetylatów

W związku z dużą podatnością APs na biokoncentrację, organizmy żywe (zwłaszcza wodne – ze względu na dobre warunki akumulacji substancji z roztworów) narażone są na silne efekty ich toksycznego działania już przy niskich stężeniach w wodzie. Jednocześnie, organizmy tolerują dużo wyższe stężenia w wodzie APEs, bo te związki wykazują mniejszą podatność na biokoncentrację. Wyniki zamieszczone w Tabeli 7 wskazują, że wydłużanie łańcucha oksyetylenowego prowadzi do szybkiego zaniku efektów toksycznych, wywoływanych przez APEs w stosunku do organizmów wodnych [11,13]. Warto zwrócić uwagę na wyniki toksyczności ostrej dla bezkręgowców, gdyż stężenia NP wywołujące w tym przypadku toksyczny efekt, są na poziomie stężeń rzeczywistych - nie tylko w ściekach, ale i w wodach powierzchniowych (Tabela 3 i Tabela 5).

Tab. 7. Toksyczność ostra APs i APEs względem organizmów wodnych

Tab. 7. Acute toxicity of APs and APEs to aquatic organisms.

Organizm lub rośliność	LC ₅₀ /EC ₅₀ [mg/l]
Ryby	0,1÷1,4 (NP)
	<1,6 (NPE ₉)
	<110 (NPE ₁₆)
	<530 (NPE ₃₀)
Bezkręgowce	0,03÷0,77 (NP)
Glony i rośliność wodna	0,06÷5,0 (NP)

Efekt zróżnicowania ryzyka środowiskowego ze strony APs i APEs w stosunku do wybranego organizmu wodnego, jeszcze lepiej obrazują dane zawarte w Tablicy 8 [6,11]. Długołańcuchowe oksyetylony nonylofenolu (NPE_n (n=3÷17)) w szwajcarskiej rzece Glatt występują w stężeniu, które jest ponad 7000 razy niższe od stężenia wywołującego efekt letalny u ryb. Ten margines bezpieczeństwa maleje jednak bardzo szybko, gdy w procesie biodegradacji ulega skracaniu łańcuch oksyetylenowy. Ostatecznie dla NPE₁ i NPE₂ ten margines wynosi już tylko około 70, a dla NP osiąga wartość 2, co sugeruje, że stężenie tej substancji w rzece Glatt jest niebezpieczne dla żyjących w niej organizmów.

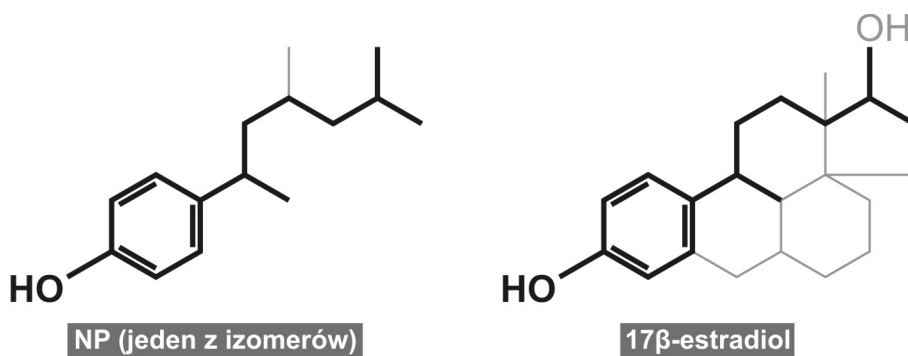
Tab. 8. Ocena ryzyka środowiskowego wywołwanego przez APs i APEs

Tab. 8. Assessment of environmental risks posed by APs and APEs.

Substancja	95% stężenia maksymalnego w rzece Glatt (µg/l)	Toksyczność ostra dla ryb LC ₅₀ /EC ₅₀ (µg/l)	Margines bezpieczeństwa (obliczony z minimalnych wartości LC ₅₀ /EC ₅₀)
NP	6	12,7÷1400	2
NPE ₁	15	1040, 3000	69
NPE ₂	16	1040	65
NPE _n (n=3÷17)	14,9	110000	7383
NPE _{1C}	27	9600	356
NPE _{2C}	57	8900	156

6. Efekt endokrynnny alkilofenoli i ich oksyetylatów

W ostatnich 50 latach, w uprzemysłowionych rejonach świata wzrosła czterokrotnie liczba zachorowań na raka jąder i o ponad 40 % liczba zachorowań na raka piersi. Narastają przypadki niewłaściwego rozwoju narządów płciowych i dróg moczowych u chłopców i zbyt wczesnego dojrzewania płciowego u dziewcząt (szybko rosnące piersi, wczesne miesiączkowanie). Objawy te są spowodowane oddziaływaniem na organizmy żywe tzw. substancji endokrynnnych. Związki endokrynnne, to substancje wpływające na syntezę, wydzielanie, transport, wiązanie, działanie i eliminację naturalnych hormonów w organizmie. Naturalne hormony odpowiedzialne są za utrzymanie homeostazy, zachowanie się organizmu i reprodukcję, dlatego substancje endokrynnne są tak niebezpieczne. Znane są różne mechanizmy endokrynnego działania związków [12].



Rys.3. Podobieństwo struktury NP i 17β-Estradiolu

Fig.3. The similarity of the structures of NP and 17β-Estradiol.

APs, a zwłaszcza NP, należą do najlepiej zbadanych tzw. ksenoestrogenów - sztucznie otrzymywanych substancji, mających zdolność do zastępowania naturalnego hormonu (17β-Estradiolu) w receptorach estrogenowych. Mechanizm estrogennego działania NP nie jest jeszcze poznany, ale można stwierdzić, że bardzo duże znaczenie dla wywoływania przez NP i 17β-Estradiol analogicznych efektów w organizmach żywych, ma podobieństwo ich struktury chemicznej (Rys.3).

APEs szybko tracą endokrynnne właściwości w porównaniu do tych, jakie ma NP. Ale nawet NP i inne APs można nazwać co najwyżej substancjami o średnim oddziaływaniu endokrynnym, gdy efekty ich działania porówna się z efektami działania 17β-Estradiolu. Różnicę tę zobrazowano wynikami zachowania się 17β-Estradiolu, NP i NPEs w teście hepatocytów dla pstrąga (Tabela 9) [13]. Potencjał estrogeny NP stanowi tylko 0,01 % potencjału 17β-Estradiolu, a dodatkowo szybko zanika z wprowadzeniem do cząsteczki każdej kolejnej grupy oksyetylenowej. Oddziaływanie APs i APEs na organizm ludzki kryje jeszcze wiele niewyjaśnionych kwestii. Pewne jest natomiast, że APs rzeczywiście ulegają akumulacji w organizmie ludzkim (Tabela 10) [7].

Tab. 9. Potencjał estrogenny NP i NPEs w teście hepatocytów dla pstrąga

Tab. 9. Estrogenic potencies of NP and NPEs in a trout hepatocyte assay.

Związek endokrynnny	ED ₅₀ [mM]	Względny potencjał estrogenny [%]
17β-Estradiol	0,0018	100
NP	16,2	0,011
NPE ₂	17,3	0,007
NPE ₉	82,3	0,0002

Tab. 10. Alkilofenole w organizmie ludzkim

Tab. 10. Alkylphenols in human body.

Rodzaj próbki	Stężenie APs [µg/l]
Krew matki	0,6÷1,6
Krew z pępowiny	2,5÷12
Pokarm z piersi	0,8÷2,5
„Wskaźnik biokoncentracji” (krew z pępowiny/krew matki)	5,9

7. Podsumowanie

W ciągu kilkunastu lat od czasu zwrócenia uwagi na endokryne właściwości APs i APEs [10], ilość prac naukowych z tej tematyki z wielokrotnością się. Wagę sprawy najwcześniej doceniły oficjalne instytucje Unii Europejskiej i dlatego też najwcześniej właśnie w krajach Unii pojawiły się rozwiązania prawne w kierunku zmniejszenia ryzyka środowiskowego i społecznego ze strony APs i APEs. W 2003 roku Komisja Europejska wprowadziła drastyczne ograniczenia prawne w zakresie stosowania APs i APEs [3]. Doświadczenie wynikające z wcześniej wprowadzonych zakazów – np. produkcji i stosowania DDT – uczy, że to dobry, ale zaledwie pierwszy, krok w kierunku całkowitej eliminacji APs i APEs ze środowiska.

Bibliografia

- [1] Ahel, M., Giger, W. and Koch, M. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - 1. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Wat. Res.*, 1994, 28, 1131-1142
- [2] Campbell, Ch.G., Borglin, S.E., Green, F.B., Grayson, A., Wozei, E. and Stringfellow, W.T. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review. *Chemosphere*, 2006, 65, 1265-1280
- [3] Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement). Luxembourg, 2003
- [4] Giger, W., Gabriel, F.L.P., Jonkers, N., Wettstein, F.E. and Kohler, H-P.E. Environmental fate of phenolic endocrine disruptors: field and laboratory studies. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2009, 367, 3941–3963
- [5] Miller, W.R. and Sharpe, R.M. Environmental estrogens and human reproductive cancers. *Endocrine-Related Cancer*, 1998, 5, 69-96
- [6] Okkerman, P.C., Wassenberg, W.B.A. and Groshart, C.P. Chemical study on alkylphenols. Report: RIKZ/2001.029. BKH Consulting Engineers (Delft) and RIKZ (Den Haag), 2001
- [7] Peters, R.J.B. Man-made chemicals in maternal and cord blood. TNO Report. B&O-A R 2005/129, 2005
- [8] Reed, H.W.B. Alkylphenols, pp.72÷96. In: Grayson, M., Eckroth, D., Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberger, C.G. and Seaborg, G.T. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 3rd edition. Vol. 2. John Wiley and Sons, New York, 1978
- [9] Rudel, R.A., Camann, D.E., Spengler, J.D., Korn, L.R., Brody, J.G. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (20) 4543-4553
- [10] Soto, A.M, Sonnenschein, C., Chung, K.L., Fernandez, M.F., Olea, N. and Serrano, F.O. The E-screen assay as a tool to identify estrogens: an update on estrogenic environmental pollutants. *Environ. Health Perspect.*, 1995, 103, 113-22
- [11] Talmage, S.S. Environmental and human safety of major surfactants: alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates. Lewis Publishers, Boca Raton, 1994
- [12] U.S. EPA Special report on environmental endocrine disruption: An effect assessment and analysis. EPA/630/R-96/012 (1997)
- [13] Warhurst, M. An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols. Friends of the Earth, London, 1995
- [14] Whitehouse, P. Environmental impacts of alkylphenol ethoxylates and carboxylates. Part I: Proposals for the development of environmental quality standards. R&D Technical Report P2-115/TR3. Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol, 2002

