



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

PENTACHLOROPHENOL

Пентахлорофенол

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

i.manciulea@unitbv.ro, lucia.d@unitbv.ro



Erasmus+

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



ВЪВЕДЕНИЕ

Пентахлорфенолът (PCP) е хлорирано ароматно органично съединение, използвано като инсектицид, фунгицид, хербицид, дезинфектант и добавка в антифузионна боя. Основната употреба на PCP беше като консервант за дървесина, приложена за защита на дървесината от гниене на гъбички и насекоми в дървото. PCP се използва и като дефолиант в памука преди прибиране на реколтата и като биоцид в индустриалните водни системи. PCP е освободен в околната среда в резултат на неговото производство, съхранение, транспортиране или употреба. Неговата натриева сол се използва за подобни цели и лесно се разгражда до PCP. Преди 1984 г. (когато става пестицид с ограничено използване), PCP е един от най-широко използваните биоциди в САЩ (EPA, 2010). Производството на PCP и натриев пентахлорофенат (NaPCP) е прекратено в ЕС през 1992 г. Въпреки че PCP вече не се произвежда в САЩ, той все още е химикал с голям обем, внасян в САЩ в количества от 1 милион паунда или повече годишно. През 2012 г. се съобщава, че PCP е произведена от най-малко шест компании по целия свят, а производството и вносът в САЩ са били > 1 млн. До 10 млн. паунда (EPA, 2013 г.). Според инвентаризацията за освобождаване на токсините (TRI), 54% от общото освобождаване на околната среда се изхвърля в атмосферата от производствени и преработвателни съоръжения в САЩ. PCP може да се образува и по време на изгарянето на отпадъчни материали, съдържащи хлор. PCP съставлява 8% полихлорирани феноли, образувани в димните газове, и 10% от тези, образувани в газта по време на изгарянето на отпадъчни материали, съдържащи хлор. PCP може да се отдели и в емисиите в резултат на пиролизата на PVC (UNEP.POPS.POPRC, 2013 г.). В периода 1980-1996 г. около 37 тона PCP годишно се изгарят в инсинератор за битови отпадъци в Унгария (Kovács, G., 2002). Пентахлорфенолът е

изключително токсичен за хората при остра (краткосрочна) експозиция, поглъщане и инхалация. (RoC Monograf, 2014).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НА РСР И НАРСР

По време на производството на РСР, повишените температури и налягания, използвани в процесите, водят до образуването на няколко допълнителни хлорирани молекули. Концентрациите на тези странични продукти могат да бъдат променени до известна степен от промените в условията на производствения процес, но всички търговски форми на РСР съдържат странични продукти от неговия синтез в откриваеми количества (WHO, 2010). Техническият клас РСР (86% чист) също съдържа полихлорирани феноли (три- и тетра-), хексахлоробензен диоксини (тетра-, хекса- и октохлоро-дibenzo-p-диоксини) и хекса-, хепта- и октахлородибензофурани (Collins, 2013), като производствени странични продукти. РСР също е основен продукт на метаболизма на хексахлорбензен при бозайници.

Формула на pentachlorophenol (C_6HCl_5O).

CAS registry: 87-86-5.

Формула на sodium pentachlorophenate (C_6Cl_5ONa).

CAS registry: 131-52-2

На Figure 1 са показани химическите структури на pentachlorophenol and Sodium pentachlorophenate.

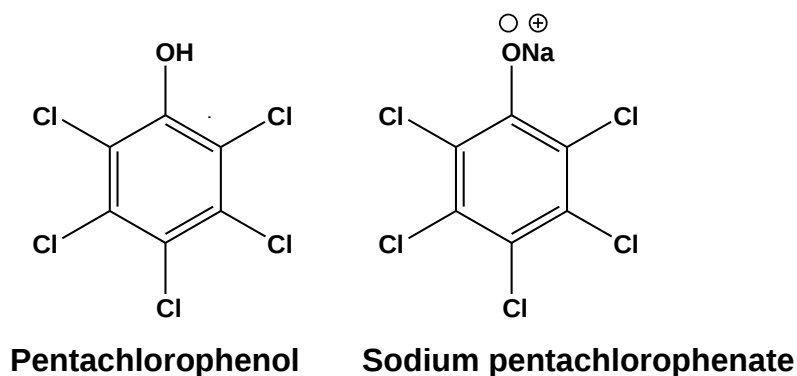


Figure 1. Химическите структури на pentachlorophenol and Sodium pentachlorophenate.

В Table 1. са показани някои физични свойства на PCP

Table 1. Физични свойства на PCP

Свойство	PCP
Молекулна тежест	266.35
Точка на топене	188°C
Точка на кипене	310°C
Налягане на парата (mm Hg)	0.0003 at 25°C
Плътност на парата (air = 1) 1.	1.98
Плътност	1.978 g/cm ³ at 22°C
	14 mg/l at 20°C
Разтворимост във вода	5.12
Коефициент на разделяне октанол / вода (pKow)	2.45 10 ⁻⁸ atm/m ³ /mole at 22°C

Източник: ChemIDplus 2013

В чист вид PCP съществува като светлокафяви до бели игловидни кристали при стайна температура. Известен също като хлорофен, пенхлорол и пента, съединението е сравнително летливо, практически неразтворимо във вода при рН, получено от неговата дисоциация (pKa = 4.7) и разтворимо в повечето органични разтворители (WHO, 2010). Солите на PCP, като натриев пентахлорофенат, лесно се разтварят във вода. Техническият клас PCP се състои от кафяви люспи; техническа натриева PCP се състои от кремави цветни мъниста. Физическите и химичните свойства на PCP предполагат ограничено изпарение в атмосферата, ограничена миксируемост във водата и асоцииране с почвените частици. Движението на PCP в почвите зависи от киселинността на почвата.

УСТОЙЧИВОСТ ВЪВ ВОДА, ПОЧВА И СЕДИМЕНТ

PCP се разпространява в околната среда навсякъде в миналото, както се вижда от измерените нива, отчетени за повърхностните води, подземните води, питейната вода, атмосферния и вътрешния въздух, праха, почвата, утайките и храната от няколко страни и периоди от време (EPA, 2013 г.). PCP бързо се разгражда в околната среда с оценка на времето на полуразпад, по-малко от 4 седмици във водата; по-малко от 20 седмици в седимент и по-малко от 10 седмици в почвата. PCP е хидролитично стабилен във вода при pH 4 до pH 9. Химичното разграждане на PCP във вода се получава главно чрез фотодеградация. В повърхностните води PCP бързо се разгражда при излагане на пряка слънчева светлина. Фотолизата на PCP във водата е процес, зависим от pH (EPA, Office of Water 2010). Бързото разграждане възниква при повишено pH, когато съединението е дисоциирано. Йонизираната форма е по-чувствителна към фоторазграждане, отколкото протонната форма. Наблюдавана е деградация на 90% след 10 часа в повърхностни води при pH = 7.3, съответно 40% разграждане при pH = 3 след 90 часа (Zheng, 2011). Фотолизата във вода определя образуването на токсични органични съединения като 2,3-дихлоромалеинова киселина, 2,3,5,6- и 2,3,4,6-тетрахлорофенол, тетрахлорзоорцинол, тетрахлортекатехол, бензоквинони и диоксини (UNEP POPS. POPRC, 2013). В почвата дървесината, обработена с PCP (използвана като разтвор на продукти на базата на нефт или като натриева сол в разтвор на водна основа) може да отдели токсични съединения чрез изпаряване или излугване. PCP може да бъде фоторазграден върху дървесната повърхност, което прави разграждащите се съединения достъпни за извличане. Във влажна почва фотолизата може да доведе до 55% фоторазграждане на PCP в продължение на 14 дни. Описано е максимално разграждане на 0.3-0.5 mg / kg на ден в почви, съдържащи 30 mg / kg PCP и степен на разграждане 82% след 7 месеца. PCP, изпускани в атмосферата от третирана дървесина, могат да бъдат транспортирани обратно до повърхностните

води и почвите чрез навлажняване и сухо отлагане. Атмосферата на PCP се трансформира чрез фотолиза, чрез окисление на свободните радикали, с полуживот от 2 месеца при отсъствие на вода. Наблюдавана е и фотолиза на сорбувано или филмово състояние на PCP в присъствието на кислород. Реакционните продукти са подобни на тези, открити във водна фотолиза. Адсорбцията на PCP към частици ще намали скоростта на този процес в атмосферата. PCP, изпускани във въздуха, могат да бъдат транспортирани на значителни разстояния (от 1,500 до 3,000 км, с период на полуразпад в околната среда от около 1,5 месеца (Borysiewicz, 2008).

БИОАКУМУЛАЦИЯ НА PCP

Биоакмулирането на PCP във водните организми е високо. Биоконцентрационните фактори от 100 до 1000 са съобщени и зависят от pH, като се увеличават с понижаване на pH. Токсичността също зависи от pH на тествания субстрат. Изследването на острата токсичност на PCP при pH = 4, 6 и 9 в живите организми показва, че токсичността е максимална при pH = 4 и минимална при pH = 9. Разликата в токсичността се дължи на измененията в степента, до която PCP проникна в организма, тъй като при pH = 4 PCP е в протонирана форма и следователно е липофилен. При pH = 9, PCP е напълно йонизиран, което намалява както потенциала за проникване в организмите, така и потенциала за токсични ефекти (UNEP.POPS.POPRC, 2013). По отношение на биоакмулирането на PCP в растенията не са открити надеждни данни. Физическите и химичните свойства на PCP предполагат ограничено изпаряване в атмосферата, преместването на PCP във вода и асоциирането с органични частици в почвата. Мобилността и изпарението на PCP от обработеното дърво в околната среда зависи от киселинността на средата и се увеличава с температурата. Във въздуха, почвата и повърхностните води PCP е подложена на разпадане на фотолизата, като атмосферния полуживот варира от часове до седмици. PCP биоконцентрат във водни организми и стойността на BCF се увеличава с понижаване на pH.

ИЗТОЧНИЦИ НА ЕКСПОЗИЦИЯ

Настоящото или предходно излагане на PCP може да бъде свързано с освобождаването му по време на производството, и по-специално по време на преработката и употребата, което води както до професионална експозиция на работниците, така и до широката общественост. Източници на експозиция на работници в миналото са включвали (1) производствени предприятия, (2) съоръжения за третиране на дървесина и (3) контакт по време на използването или унищожаването на обработения дървен материал чрез дермален контакт с веществото или с обработено дърво / продукти и Чрез вдишване на засегнатия въздух на работното място. Експозицията на PCP на работното място все още се наблюдава при работници, които обработват дървен материал или влизат в контакт с обработения дървен материал при тяхната работа и контакт при използване или обезвреждане на обработената дървесина или отпадъци. Наблюдава се елиминиране / намаляване на полуживота на PCP между 4 и 72 дни (UNEP, 2016). Страничните продукти от синтеза на PCP имат елиминационен полуживот до 10 години (Collins, 2013). Излагането на PCP е широко разпространено за хората поради присъствието и устойчивостта му в околната среда. Тази експозиция е определена чрез измерване на нивата на PCP в кръвта, черния дроб, мозъка, бъбреците, далака и телесните мазнини и отразява по-дългосрочната експозиция (RoC Monograf, 2014). Намаляването на експозицията от 30 до 40 години или повече до момента е в съответствие с действията, предприети от СИП за ограничаване употребата на ПХП като консервант за дървесина, отменянето и ограничаването на недървесните употреби през 1987 г. Основните пътища на излагане на Широката общественост са чрез вдишване на въздух, поглъщане на храна и други потенциални източници. Отделянето на PCP може да бъде резултат от наличието на обработена дървесина в околната среда, както и от изпусканията, които се получават по време на производството, обработката и употребата при обработката на дървесни продукти. В хранителните продукти се открива PCP в нивата,

вариращи от 0,01 до 0,02 ppm в шунка, (изсушени или печени), печени пилешки гърди (отстранени от кожата), месо, риба, млечни продукти, зърнени храни и зеленчуци. Наблюдавани са високи нива на експозиция на хора, живеещи в домове за домове или други къщи, третирани с PCP, и експозиция на широката общественост на PCP от местата с прах и опасни отпадъци (FDA, 2006). PCP е бил открит при доставките на питейна вода, както и в подпочвените и повърхностните води (Zheng, 2011). Във въздуха, почвата и повърхностните води PCP продължава от часове до дни. Хлорирането на фенолните съединения по време на обработката на водата води до получаване на откриваеми нива на PCP и в допълнение, че е известно, че обикновените пестициди като Lindane, HCHs, PCB и др. Се метаболизират до PCP от растения, животни и микроорганизми. ПХП е важен екологичен замърсител дори в страните, където употребата е била изоставена, защото се внася чрез материали, третирани с PCP. Населението може също така да бъде изложено на PCP от обработените текстилни, кожени и хартиени продукти и най-вече чрез вдишване на замърсен вътрешен въздух. PCP се метаболизира в други молекули и следователно неговото отсъствие в животинските тъкани не е убедително; От друга страна, той е основен продукт на метаболизма на HCH и други общи пестициди при бозайници. Проучвания при хора и експериментални животни показват, че PCP се абсорбира след орална, инхалационна или дермална експозиция. Въпреки че PCP се разпространява широко, натрупването в тъканите изглежда ограничено чрез обширно свързване с плазмените протеини при плъхове и хора (RoC Monograf, 2014). Изследванията на тъканно разпределение при експериментални животни показват, че най-високите концентрации се откриват в органите, свързани с метаболизма и екскрецията, и включват черния дроб, жлъчния мехур, бъбреците и стомашно-чревния тракт. PCP се екскретира предимно в урината, или непроменен, или като метаболити. В САЩ нивата обикновено са по-ниски от три или четири десетилетия (преди употребата на PCP да е била ограничена през 80-те години). В изследванията, публикувани през

60-те и 80-те години на миналия век (Zheng, 2011), се съобщават PCP в диапазона от 10s до 100s микрограма на литър в кръвта и обикновено около 10 mg / L в урината.

ОПАСТНОСТИ ЗА ЧОВЕШКОТО ЗДРАВЕ

Токсикокинетика. PCP бързо и напълно се абсорбира от храносмилателния тракт. След влизането в кръвта, където тя се комбинира поне частично с плазмените протеини, най-високите концентрации на PCP са в черния дроб, бъбреците и мозъка, но тенденцията за биоакмулиране остава много ниска. Резултатите от проучвания при хора и животни показват, че PCP не се метаболизира в значителна степен. За различните видове (включително хора) и път на експозиция основният начин на елиминиране на PCP е урината и плазмените протеини. При хората NaPCP има време на полуживот от 30 часа в плазмата (RoC Monograph, 2014). По отношение на ефектите върху човешкото здраве, експерименталните данни, свързани с PCP, са добре документирани за оралните хронични експозиции при ниски дози и показват въздействие върху черния дроб, характеризиращо се с биохимични, функционални и хистопатологични промени; Въздействие върху имунната система; Значителна промяна на нивата на тиреоиден хормон при експозиции от 1 или 2 mg / kg телесно тегло на ден (RoC Monograf, 2014). Данните за работещите с експозиция работници потвърждават ефекти върху имунната система и черния дроб. Характеристиката на здравето на PCP показва потенциал за редица ефекти на човешкото здраве, свързани с ниско ниво на хронична експозиция по орален път, в резултат на професионална експозиция. ПХП, въведена в околната среда, има потенциал за LRTAP и може да достигне човешки храни и питейна вода (UNEP, 2016.) PCP е изключително токсичен за хората при остра (краткосрочна) поглъщане и инхалация. Острата инхалаторна експозиция при хора е довела до неврологични,

кръвни и чернодробни ефекти и дразнене на очите. Хроничната (дългосрочна) експозиция на PCP при вдишване при хора е довела до ефекти върху дихателните пътища, кръвта, бъбреците, черния дроб, имунната система, очите, носа и кожата. Изследванията при хора не са категорични по отношение на експозицията на PCP и репродуктивните ефекти. Човешките проучвания показват връзка между експозицията на PCP и рака. EPA класифицирани като PCP и NaPCP като група B2, вероятно човешки канцероген (EPA, 2010). Като цяло данните за мониторинг на PCP в абиотичните матрици (въздух, почва и вода) показват тенденция на намаляване, вероятно поради глобалните регулаторни действия (забрани, ограничения и разпоредби), които са въведени (UNEP, 2016).

REFERENCES

1. [Borysiewicz, M. 2008](#). Risk Profile of PCP. Institute of Environmental Protection, Poland. Dossier prepared in support of a proposal of PCP to be considered as candidate for inclusion in the Annex I to the Protocol to the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on POPs. (LRTAP Protocol on POPs).
2. [Collins J.J. 2013](#). Occupational studies of workers in PCP production.
3. [EPA, 2010](#). Toxicological Review of PCP in Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). EPA Report No. EPA/635/R-09/004F. Washington, DC: U.S.
4. [EPA, Office of Water 2010](#). U.S. Environmental Protection Agency. *Drinking Water Glossary: Surface Water*. U.S. EPA, Office of Water.
5. [EPA, 2013](#). TRI Explorer Chemical Report. U.S. EPA. Last updated: 7/8/13. <http://www.epa.gov/triexplorer> and select Pentachlorophenol.
6. [FDA, 2006](#). Total Diet Study Market Baskets 1991-3 through 2003-4. U.S. Food and Drug Administration.

7. Kovács, G. (2002) Monitoring and releases of POPs. 2002.
(http://irptc.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/slovenia/KOVACS.html).
8. Report on Carcinogens (RoC Monograph) on PCP and By-Products of Its Synthesis. National Toxicology Program. National Institute of Environmental Health Sciences U.S. Department of Health and Human Services, 2014.
9. UNEP. POPS. POPRC 2013. Stockholm Convention on POPs. PCP and its salts and esters. (2013).
10. UNEP, 2016. Draft technical guidelines on the environmentally management of wastes consisting of, containing or contaminated with PCP and its salts and esters, 2016.
11. WHO, 2010. Pentachlorophenol, Geneva, World Health Organization, Environmental Health Criteria.
12. Zheng W, Wang X, Yu H, Tao X, Zhou Y, Qu W., 2011. Global trends and diversity in PCP levels in the environment and in humans: a meta-analysis. Environ Sci. Technol 45(11), 2011.



**VNiVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ 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