



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

ПОЛИХЛОРИРАНИ БИФЕНИЛИ

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



УВОД

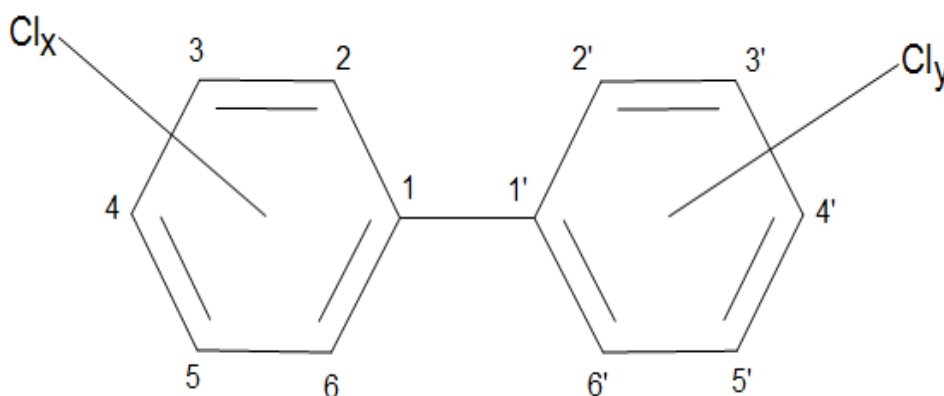
Полихлорираните бифенили (ПХБ / PCBs) е група от ксенобиотични органични съединения, смеси от хлорирани ароматни въглеводороди, бифенил. Те са бифенил структури с два бензенови пръстена, в които някои или всички водородни атоми са заместени с хлорни атоми. Има 209 PCBs сродни съединения, въз основа на различни комбинации от броя и позицията на атомите хлор в молекулата бифенил. Произведени и продадени са PCB главно в САЩ между 1930 г. и 1977 г. под търговското наименование Aroclors (например, Aroclors 1016, 1242, 1248, 1254, 1260 и т.н.). Повече от един милион килограма ПХБ 600 са били произведени в САЩ а в световен мащаб производството на ПХБ е приблизително два пъти.

Благодарение на тяхната химическа стабилност, електрически изолационни свойства и относителна възпламеняемост, ПХБ бяха използвани в много промишлени приложения като топлообменни и диелектрични течности в трансформатори и кондензатори; хидравлични и смазочни течности; масла за дифузионни помпи; забавители на горенето; пластификатори; удължители за пестициди и като добавки в съединителните съединения, покрития, бои, лепила, мастила, хартия без карбон и пластмаси. (EPA, ATSDR, 2004). Поради доказателства, че ПХБ остават и се натрупват в околната среда и могат да причинят токсични ефекти, през 1979 г. СИП/ EPA е издала окончателни регламенти, забраняващи производството и употребата на ПХБ. През 1985 г. употребата и предлагането на пазара на PCB в Общността бяха ограничени и през 2004 г. производството, пускането на пазара и употребата на ПХБ бяха напълно забранени с Регламент (ЕО) № 850. (Стокхолмска комисия, 2004 г.). Въпреки окончателните разпоредби,

забраняващи производството / употребата на ПХБ, през 1979 г. ПХБ продължават да присъстват във въздуха, почвата, утайките, храната и се преразпределят от едно отделение за околната среда в друго. ПХБ също могат да бъдат освободени чрез непрекъснатото използване и изхвърляне на продукти, съдържащи ПХБ (прозоречни глазури, флуоресцентни светлинни баласта, покривни тавани, бои и подови покрития и потенциални източници на ПХБ във вътрешната среда (Lehmann et al., 2015).

ХИМИЧЕСКА СТРУКТУРА НА PCBs

Съществуват 209 възможни изомера на ПХБ, от три монохлорирани изомера до напълно хлориран декахлорбифенил изомер. Свойствата и токсичността на изомерите на ПХБ се определят от броя и положението на хлорните атоми. Степента на токсичност също е функция на степента на хлориране. Обикновено водната разтворимост и падното налягане намаляват с увеличаване на степента на заместване и разтворимостта на липидите се увеличава с нарастващото хлорно заместване. Примеси като полихлорирани дибензофурани (PCDF), нафталени (PCN) и четвъртични фенили (PCQ) също са идентифицирани в продуктите с търговски продукти на ПХБ.



X = 1 to 5, Y = 1 to 5

Figure 1. Химическа структура на PCBs

За да се оценят свойствата и поведението на всички 209 ПХБ, може да се използва като справка съставът PCB-153, тъй като той е съставна част на калибриращата смес, използвана за идентификация и количествена оценка на всички 209 PCB конгенера. PCB-153 е хексаизомер (2,2', 4,4', 5,5'-хексахлорбифенил), който е съставен от полихлорирани бифенили. Има 42 хексахлорбифенили. Въпреки че PCB-153 не е токсичен, той може да бъде модулатор на токсичните въздействия на други конгенери на ПХБ. Най-важното е, че PCB-153 присъства практически във всички технически смеси в достатъчно големи количества - от 5 до 17% (средно до 10%). Поради това ПХБ -153 също може да бъде индикатор за входа на ПХБ към околната среда и отстраняването от него (Alcock et al., Joint WHO, 2003).

ХИМИЧЕСКИ СВОЙСТВА НА PCBs

Търговски наименования на различни смеси (частичен списък):
Aroclor, Pyranol, Pyroclor, Phenochlor, Pyralene, Clophen, Elaol, Kanechlor, Santotherm, Fenchlor, Apirolio, Sovol.

CAS No.: 1336-36-3

Някои химически свойства на PCBs са показани в Table 1.

Table 1. Химически свойства на PCBs

Конгенери	Молекулно тегло	Налягане на парата Pa	Растворимост във вода (mg/m ³)	Log KOW
Monochlorobiphenyl	188.7	0.9-2.5	1.21-5.5	4.3-4.6
Dichlorobiphenyl	223.1	0.008-0.60	0.06-2.0	4.9-5.3

Trichlorobiphenyl	257.5	0.003-0.22	0.015-0.4	5.5-5.9
Tetrachlorobiphenyl	292.0	0.002	0.0043-0.010	5.6-6.5
Pentachlorobiphenyl	326.4	0.0023-0.051	0.004-0.02	6.2-6.5
Hexachlorobiphenyl	360.9	0.0007-0.012	0.0004-0.0007	6.7-7.3
Heptachlorobiphenyl	395.3	0.00025	0.000045-0.00	6.7-7
Octachlorobiphenyl	429.8	0.0006	0.0002-0.0003	7.1
Nonachlorobiphenyl	464.2	-	0.00018- 0.0012	7.2-8.16
Decachlorobiphenyl	498.7	0.00003	0.000001-0.00	8.26

Източник: адаптирано от Ritter et al.1996

ПХБ са неразтворими във вода и разтворими в повечето органични разтворители и имат тенденция да се разделят в атмосферата. ПХБ образуват изпарения, по-тежки от въздуха, и следователно остатъците им са открити в Арктика, вода и живи организми. Водната разтворимост варира от 1.08×10^{-5} до 9.69×10^{-10} mol / литър и като цяло намалява с молекулната маса. Константите на закона на Хенри варират от $0,3 \times 10^{-4}$ до $8,97 \times 10^{-4}$ atm x m³ / mol и се увеличават със степента на заместване на хлора. Налягането на парата като цяло намалява с молекулната маса и се увеличава с нарастващата степен на заместване на хлора. Стойностите на Log Kow варират от 4.46 до 8.18 за всички конгенери. ПХБ в околната среда могат да бъдат свързани с органичните компоненти на почвите, утайките и биологичните тъкани, с разтворен органичен въглерод във водните системи, вместо да се разтварят във вода. ПХБ изпаряват от водните повърхности въпреки ниското си парно налягане и отчасти в резултат на тяхната хидрофобност. В резултат на това атмосферният транспорт може да бъде значителен път за разпространение на ПХБ в околната среда (Ritter et al., 1996).

УСТОЙЧИВОСТ НА PCBs

Въпреки забраната за производство, ПХБ продължават да присъстват в околната среда (например въздух, почва, утайка, храна) и се преразпределят от едно отделение за околната среда в друго. Продължителността на ПХБ и тяхното разпространение чрез хранителната верига доведе до продължаване на експозицията на хората. Те също така могат да бъдат освободени чрез продължаващото използване и изхвърляне на продукти, съдържащи ПХБ. PCB-съдържащите строителни материали, като прозоречни глазури, флуоресцентни светлинни баласты (FLB), тавани, покрития, каучук, бои и подови покрития са потенциални източници на ПХБ във вътрешната среда (EPA, ATSDR, 2012). Те лесно се адсорбират до органични материали като утайки и почви, като се увеличава адсорбцията с съдържанието на хлор в сместа и органичното съдържание на околната среда. ПХБ имат ниска или никаква мобилност в почвата и са относително неразтворими във вода. Обезводняването от влажна почва и водни повърхности може да се смекчи чрез адсорбция на твърди вещества. Във въздуха ПХБ съществуват както във фазите на изпарения, така и в частиците, а механизмите за атмосферно транспортиране са разпръснати в световен мащаб. Парофазните ПХБ се разграждат фотолитично, като полуразпадът варира от 3-490 дни. ПХБ в отделни частици се отстраняват от атмосферата чрез навлажняване или сухо отлагане. По принцип биоразграждането на ПХБ е бавно, като по-високите хлорирани конгенери са най-устойчиви на биоразграждане в околната среда (EPA, HSDB, 2011). В резултат на това ПХБ са открити в различни медийни среди, които могат да бъдат източници на човешка експозиция. Доказано е, че ПХБ могат да се транспортират по въздуха, вятъра и атмосферното разпространение на дълги разстояния от районите на източника, включително арктическите и антарктическите райони (AMAP, 2014 г.). В атмосферата, водата и почвата, ПХБ, предимно адсорбирани до частици, а тенденцията за адсорбция се увеличава със степента на хлориране. В атмосферата

преобладаващият процес на трансформация е реакцията на парниковите фази на ПХБ с хидроксилни радикали. Изчисленият полуживот за тази реакция е от 10 дни за монохлорбифенил до 1,5 години за хептахлорбифенил. Във водната среда ПХБ не се разграждат значително чрез хидролиза и окисляване.

БИОАКУМУЛАЦИЯ НА PCBs

PCBs са устойчиви и биоакумулативни. Те са високорастворими в биологични липиди, натрупват се във водни и сухоземни животни и хора и биомагнифицират в хранителната верига. Физикохимичните свойства на ПХБ позволяват лесното им усвояване в организмите. Голямата разтворимост при липидите и ниската водоразтворимост водят до задържане на ПХБ и техните метаболити в мастната тъкан и в комбинация с протеини. Степента на натрупване в организми варира в зависимост от вида, концентрацията, продължителността на експозицията и условията на околната среда. Високото задържане на ПХБ и техните метаболити определят токсичните ефекти в организма във времето. Устойчивостта на ПХБ, комбинирана с високите коефициенти на разпределение на различни изомери ($\log KOW$, вариращи от 4.3 до 8.26) осигурява условията за биоакумулиране на ПХБ в организмите. Фактори на биоконцентрация от 120 000 и 270 000 са съобщени при маточни листа. Факторите на концентрация при рибите, които са изложени на диета с ПХБ, са по-ниски от тези за риби, изложени на ПХБ във вода, което предполага, че ПХБ са биоконцентрирани (взети директно от водата), вместо да бъдат биоакумулирани (взети от вода и храна). Коефициентът на биоконцентрация (BCF) за Aroclor 1254 при водните организми варира от 0.24 до 165, в растенията от 0.001 до 0.041, а при птици и бозайници - от 5.15 до 28.5 (EPA, 2011). Разграждането на ПХБ в околната среда зависи от степента на хлориране, като устойчивостта се увеличава с увеличаване на степента на хлориране. Полуживотът за фотодеградация на ПХБ варира от 10 дни за монохлорбифенил до 1,5 години за

хептахлорбифенил. Полугодието на разграждане в почвите за хексахлорбифенили е 6 години. Стойностите на полуразпад на разграждането във водата за разтворена PCB-153 фракция са 480 за прясна вода и 1600 дни за бреговата морска вода и открития океан. В атмосферата деградационният полуживот на ПХБ-153 (поради реакция с хидроксилен радикал е 13 дни през лятото, 34 дни през пролетта / есента, 300 дни през зимата (ЕРА, 2012).) Днес след 40 години от първата идентификация на ПХБ в живите организми (човешки и диви тъкани), реалната цена на замърсяването на екосистемата от ПХБ все още е неизвестна и научната общност все още се опитва да изясни последиците за здравето от излагането на фона в световен мащаб.

ЕКСПОЗИЦИЯ НА ЧОВЕК НА PCBs

Хората могат да бъдат изложени на ПХБ чрез поглъщане, инхалация или контакт с кожата. Потреблението на замърсени храни в исторически план се счита за основен път на експозиция сред общото население, масните храни (ifish, месото, млечните продукти) са главните причини за хранителната експозиция

На хранителния прием на избрани замърсители и хранителни експозиции към PCB са намалели през последните няколко десетилетия от 27 нг / кг / ден в 1,978 до 2 нг / кг / ден през 1997 г. (ATSDR 2000; Lehmann et Al 2015.). Основният източник на експозиция на ПХБ с общата популация е консумацията на замърсена риба спорт, особено отдолу хранене видове от води, замърсени с ПХБ, което увеличава нивото на експозиция на ПХБ. Въпреки че ПХБ лесно се абсорбират в организма, те бавно се метаболизират и екскретират. Проучванията при животни показват, че абсорбираните ПХБ, разпределени между водните и липидните отделения на тялото, са двуфазни. След като първо се разпределят преференциално на черния дроб и мускулната тъкан, впоследствие ПХБ се преразпределят към масната тъкан, кожата и другите органи, съдържащи мазнини. Скоростта на индивидуалния метаболизъм на конгенера зависи от броя и

положението на хлорните атоми. При плъхове полуживотът на ПХБ варира от 1 до 460 дни, в зависимост от степента на хлориране. По принцип по-малко хлорираните изомери се метаболизират по-лесно, отколкото по-силно хлорираните конгенери. В резултат на преференциалния метаболизъм, по-силно хлорираните конгенери са склонни да останат в тялото по-дълго, отколкото по-малко хлорираните конгенери. Високо хлорирани конгенери ПХБ се съхраняват в мастните тъкани, а бавния метаболизъм на ПХБ води до биоакмулиране, което може да се развие дори и при ниски нива на експозиция (ракообразни, настоящи нива от 760 и 1,400 ng / g мазнини). Основните източници на ПХБ във вьетнамските диети (ориз и зеленчуци) и дневния прием на 3,7 µg / човек / ден са сравними с тези на някои индустриализирани страни. Въпреки че производството на ПХБ беше забранено в САЩ през 1979 г., много сгради, построени преди, все още съдържат потенциални източници на замърсяване с PCB в затворени помещения. При някои вътрешни настройки и за някои възрастови групи вдишването може да допринесе повече за общата експозиция на ПХБ, отколкото всеки друг път на експозиция. Сам и други строителни материали, съдържащи ПХБ, се използват широко през 50-те и 70-те години. Дори преустановяването през 70-те години, много сгради все още имат флуоресцентно осветление, което съдържа остатъци от ПХБ и / или ПХБ. (EPA 2012). По този начин експозицията на хора при вдишване на ПХБ може да бъде по-широко разпространена, отколкото се предполагаше по-рано.

ТОКСИЧНОСТ НА PCBs

Като високо липофилни, ПХБ са биоакмулирани в мастните тъкани на животните, птиците и водните живи същества. Токсикологията на ПХБ е повлияна от броя и положението на хлорните атоми (Alcock et al., Joint WHO 2003). Заместването в орто позиция затруднява въртенето на ароматните пръстени. ПХБ без ортоза заместване се наричат като копланарни, а всички останали като неkopлараторни. Kopлараторните ПХБ,

като диоксини и фурани, могат да имат диоксиноподобен ефект и могат да действат като туморни промотори. Производството на ПХБ обаче е забранено от 1977 г. насам, налице са данни, които сочат, че инхалацията на ПХБ може да представлява опасност за човешкото здраве (ATSDR, 2004 г.). Най-високата експозиция при човека на тези съединения възниква чрез консумацията на замърсени риби и в определени професионални условия чрез контакт с оборудване или материали, направени преди 1977 г. Последните проучвания показват, че консумацията на риби, замърсени с ПХБ, може да причини смущения в репродуктивните параметри и неврологичните и Дефицит при новородени и по-големи деца. Кръвните нива на ПХБ като цяло се увеличават с възрастта, тъй като тези химикали са устойчиви. При хора след експозиция на ПХБ в човешкия организъм са наблюдавани хепатотоксични, ендокринни, дермални, очни, имунологични, неврологични неблагоприятни ефекти върху репродукцията и развитието. ПХБ се натрупват в телесните липиди и могат да се прехвърлят на кърмачета чрез кърмата. Лактационната експозиция настъпва при по-високи нива и за по-кратък период от време в сравнение с майчината експозиция, която се проявява в дългосрочен план преди / по време на бременност и кърмене (ATSDR EPA, 2015). Въз основа на достатъчно доказателства за канцерогенност при хора и експериментални животни Международната агенция за изследване на рака (IARC) класифицира PCBs като канцерогенни за хората (Група 1). Намаляването на нивата на ПХБ в околната среда и в храните през последните три десетилетия обаче показва, че младите хора днес са изложени на по-ниски нива на ПХБ, отколкото предишните поколения. (СИП, 2016 г.) и нивата на ПХБ в околната среда намаляха, има опасения, че някои от миналите емисии на ПХБ, попадащи в полярен лед, могат да бъдат освободени в околната среда през следващите години, като се увеличат ледовете. (AMAP, 2014). Освен това, среди, в които преди това е настъпило замърсяване с тежки ПХБ, продължават да се рекултират, може да се отделят или излагат допълнителни ПХБ. Стокхолмската конвенция за УОЗ (2016) изисква

страните да премахнат употребата на ПХБ в съоръженията до 2025 г. и да осигурят управлението на отпадъците, съдържащи ПХБ и оборудване, заразени с ПХБ, до 2028 г.

REFERENCES

1. Alcock et al., Joint WHO 2003 / convention task force on the health aspects of air pollution. Health risks of persistent organic pollutants from LRTAP, 2003.
2. AMAP, 2014. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Trends in Stockholm convention persistent organic pollutants (POPs) in Arctic air, human media and biota.
3. Community Implementation Plan for the Stockholm Convention on POPs 2007.
4. EPA, ATSDR. 2004. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
5. EPA. (2015). Scoping and Problem Formulation for the Toxicological Review of PCBs: Effects Other Than Cancer. (2015).
6. EPA. ATSDR. 2012. Thomas Kent, Xue, Jianping, Williams Ronald, Jones Paul, Whitaker Donald. PCB in School Buildings. Sources, Environmental Levels, Exposures. (2012).
7. EPA. ATSDR. 2016. Agency for toxic substances and disease registry - case studies in environmental medicine. PCBs toxicity. 2016.
8. EPA. HSDB. 2011. Biomonitoring PCBs. Hazardous Substances Data Bank (HSDB).
9. Lehmann, M., Geniece, Christensen, Krista, Maddaloni, Mark, Phillips, J., Linda Evaluating Health Risks from Inhaled PCBs: Research Needs for Addressing Uncertainty. Environmental Health Perspectives vol. 123, 2, (2015).
10. Ritter L., Solomon K. Forget J. (POPS). International Programme Chemical Safety (IPCS), 1996.
11. Stockholm Commission, 2004. Regulation (EC) No 850.
12. The Stockholm Convention on POPs 2016.



**VNIVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences



UNIVERZITA
KARLOVA



Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov



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