



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

BIFENILI POLICLORURAȚI (BPC)

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Brașov

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



Erasmus+

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



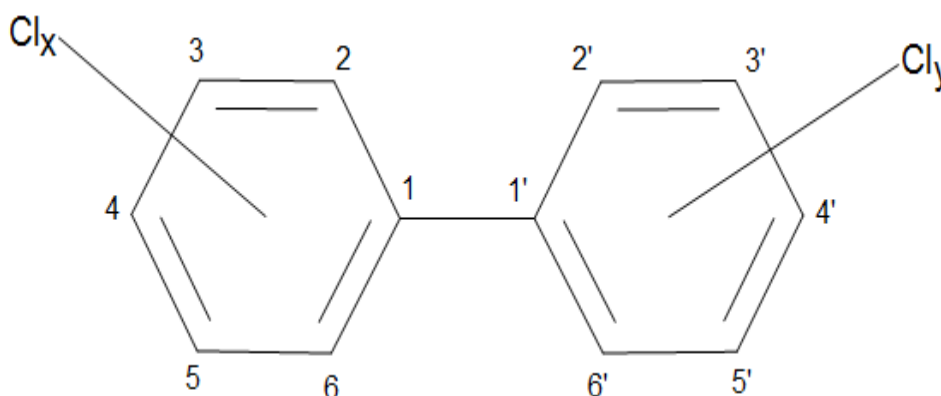
INTRODUCERE

Bifenilii policlorurați (BPC) sunt un grup de compuși xenobiotici organici, respectiv un amestec de hidrocarburi aromatice clorurate. BPC au structură de bifenil cu două nuclee benzenice atașate, în care o parte, sau toți atomii de hidrogen au fost substituiți cu atomi de clor. Sunt posibili 209 congeneri BPC, în funcție de numărul și poziția atomilor de clor în molecula de bifenil. BCP au fost produși și utilizați mai ales în SUA, în perioada anilor 1930 - 1977 sub denumirea comercială de Aroclor 1016, 1242, 1248, 1254, 1260, etc.) Peste 600 milioane tone de BPC au fost produși în SUA și producția mondială de BPC a fost aproximativ dublă. Datorită stabilității lor chimice, proprietăților izolatoare și inflamabilității lor relative, BPC au fost utilizați în multe aplicații industriale: fluide schimbătoare de căldură și fluide dielectrice în transformatoare de căldură și capacitoare; fluide hidraulice și lubrifianți, uleiuri pentru pompe, plastifianți pentru pesticide, insecticide, aditivi în vopsele, adezivi, peliculogeni, adezivi, cerneluri, cartoane și mase plastice. (EPA, ATSDR, 2004). Datorită persistenței și faptului că BPC se acumulează în mediu și produc efecte toxice, în 1979, EPA a stabilit un regulament final de interdicere a producției și utilizării BPC. În 1985, au fost restricționate utilizarea și comercializarea BPC în Comunitatea EU, și în 2004, producția, comercializarea și utilizarea BPC au fost total interzise de Regulamentul EC. No 850. (Stockholm Comision, 2004). Cu toate regulamentele în vigoare, referitoare la producerea și utilizarea lor, BPC continuă să fie prezenți în aer, sol, sedimente, alimente și sunt redistribuiți dintr-un compartiment de mediu în altul. BPC pot fi de asemenea eliberați în mediu prin utilizarea continuă și depozitarea produselor care conțin BPC (deșeuri de ferestre termopan, de la lămpile fluorescente, vopsele și agenți de finisare de la tencuieli și surse de poluarea aerului de interior cu BPC (Lehmann et al., 2015).

STRUCTURA CHIMICĂ A BPC

Sunt posibili 209 de izomeri BPC, de la trei izomeri monoclorurați la izomeri total clorurați și decaclorobifenil. Proprietățile și toxicitatea izomerilor BPC este determinată de numărul și poziția atomilor de clor. Toxicitatea BPC este de asemenea funcție de gradul de clorurare. În general, solubilitatea în apă și presiunea de vapori scade cu creșterea gradului de substituție și solubilitatea în lipide crește cu gradul de substituție cu atomi de clor. Impurități ca dibenzofuranii policlorurați (PCDFs), naftalină (PCNs) și cuaterfenili policlorurați (QFPC), au fost de asemenea identificați în produsele comerciale BPC.

Figure 1. Structura chimică a BPC



X = 1 to 5, Y = 1 to 5

Pentru a estima proprietățile și comportarea tuturor celor 209 de BPC, se poate utiliza ca referință compusul PCB-153, deoarece este un constituent al amestecului de BPC utilizat pentru identificarea și estimarea cantitativă a celor 209 congeneri BPC. PCB-153 este hexaizomerul (2,2',4,4',5,5'–hexaclorobifenil, care este un constituent al bifenililor policlorurați (care sunt în număr de 42 hexaclorobifenili). Deși BPC-153 nu este toxic, poate fi modulator cu impact toxic al altor congeneri BPC. BPC-153 este prezent practic în toate amestecurile tehnice în cantități destul de mari, între 5 și 17% (cu o medie de

10%). De aceea, BPC-153 poate fi un indicator al input-ului BPC în mediu și al îndepărtării lui din mediu (Alcock et al., Joint WHO, 2003).

PROPRIETĂȚILE CHIMICE ALE BPC

Denumiri comerciale ale diferitele amestecuri (listă parțială): Aroclor, Pyranol, Pyroclor, Phenochlor, Pyralene, Clophen, Elaol, Kanechlor, Santotherm, Fenchlor, Apirolio, Sovol.

CAS No.: 1336-36-3

În Tabelul 1 sunt prezentate câteva dintre proprietățile chimice ale BPC.

Tabelul 1. Proprietăți chimice ale BPC

Grupul de congeneri	Masa moleculară	Presiunea de vapori Pa	Solubilitatea în apă (mg/m ³)	Log KOW
Monoclorobifenil	188.7	0.9-2.5	1.21-5.5	4.3-4.6
Diclorobifenil	223.1	0.008-0.60	0.06-2.0	4.9-5.3
Triclorobifenil	257.5	0.003-0.22	0.015-0.4	5.5-5.9
Tetraclorobifenil	292.0	0.002	0.0043-0.010	5.6-6.5
Pentaclorobifenil	326.4	0.0023-0.051	0.004-0.02	6.2-6.5
Hexacolorbifenil	360.9	0.0007-0.012	0.0004-0.0007	6.7-7.3
Heptacâhlorobifenil	395.3	0.00025	0.000045-0.000	6.7-7
Octaclorobifenil	429.8	0.0006	0.0002-0.0003	7.1
Nonaclorobifenil	464.2	-	0.00018-0.0012	7.2-8.16
Decaclorobifenil	498.7	0.00003	0.000001-0.000	8.26

Source: adapted after Ritter et al.1996

BPC sunt insolubili în apă și solubili în majoritatea solvenților organici. BPC au tendința de a partiționa în atmosferă. BPC formează vapori mai grei decât aerul

și de aceea, reziduurile lor au fost detectate în zona Arctică, în apă și organismele vii. Solubilitatea lor în soluții apoase variază între $1,08 \times 10^{-5}$ la $9,69 \times 10^{-10}$ mol/litru și în general, scade cu masa moleculară. Constantele Henry au valori între $0,3 \times 10^{-4}$ și $8,97 \times 10^{-4}$ atm x m³/mol și cresc cu gradul de substituție cu atomi de clor. Presiunea de vapori descrește în general cu masa moleculară și crește cu creșterea gradului de substituție cu atomi de clor. Valorile Log Kow variază între 4,46 - 8. Un număr de 18 congeneri BPC se pot asocia în mediu cu compușii organicii din sol, sedimente și țesuturi biologice, cu carbonul organic dizolvat în sistemele acvatice și este mai puțin solubilizat în apă. BPC se volatilizează din apa de suprafață, ca rezultat al hidrofobității. Drept consecință, transportul atmosferic poate fi o cale semnificativă de distribuție a BPC în mediu. (Ritter et al., 1996).

PERSISTENȚA BPC

Deși producerea lor a fost interzisă, BPC continuă să fie prezenți în mediu (aer, sol, sedimente, alimente) și redistribuiți dintr-un compartiment de mediu în altul. Natura persistentă și distribuția BPC în lanțul trofic au avut ca rezultat expunerea continuă a oamenilor. BPC pot fi eliberați în mediu datorită utilizării continue și depozitării produselor/deșeurilor care conțin BPC. Materialele de construcții și de finisare exterioară/interioară a clădirilor care conțin BPC deșeuri de instalații fluorescente și de la condensatoarele de putere din instalațiile de distribuție a curentului electric, sunt potențiale surse de BPC în mediul interior (EPA, ATSDR, 2012). BCP se adsorb pe materialele organice (sedimente, soluri) adsorpția crescând cu conținutul de clor din amestec și cu conținutul organic al mediului. BPC au mobilitate scăzută sau nu prezintă mobilitate în sol și sunt relativ insolubili în apă. Volatilizarea din solul umed și apa de suprafață poate fi atenuată de adsorpția în sol. În aer, BPC există atât în stare de vapori cât și în stare de particule și mecanismul de transport atmosferic a dispersat BPC pe tot globul. BPC în stare de vapori sunt degradați fotolitic, cu timpi de înjumătățire de 3-490 de zile. BPC în stare particulată sunt îndepărtați

din atmosferă prin depunere umedă sau uscată. În general, biodegradarea BPC este lentă, congenerii BPC înalt clorurați fiind cei mai rezistenți la biodegradarea în mediu. (EPA. HSDB, 2011). BPC au fost detectați într-o mare varietate de locații din mediul înconjurător, fiind surse pentru expunerea umană. S-a demonstrat că BPC pot fi transportați prin aer și difuzie atmosferică, la distanțe mari față de surse, incluzând regiunile Artice și Antarctica (AMAP, 2014). În atmosferă, apă și soluri, BPC sunt adsorbiți mai ales pe particule și tendința de a se adsorbi crește cu gradul de clorurare. În atmosferă, procesul de transformare dominant al BPC este reacția lor în fază de vapori cu radicalii hidroxil, al căror timp de înjumătățire estimat este de 10 zile pentru monoclorobifenil și 1,5 ani pentru heptaclorobifenil. În mediile acvatice, BPC nu sunt degradați total prin hidroliză și oxidare.

BIOACUMULAREA BPC

BPC sunt persistenti și se bioacumulează în mediu. Deoarece sunt foarte solubili în lipidele biologice, se acumulează în mediul acvatic, animalele terestre și oameni și se biomagnifică în lanțul trofic. Proprietățile fizice și chimice ale BPC permit absorbția lor rapidă în organism. Solubilitatea lor ridicată în lipide și scăzută în apă, conduce la retenția lor și a metabolizilor lor în țesuturile grase și combinarea lor cu proteine. Ratele de acumulare în organismele vii variază cu specia, concentrația, durata expunerii și condițiile de mediu și determină, în timp, efecte toxice în organism. Persistența BPC, combinată cu coeficienții de partiție mari ai diversilor izomeri (log KOW de la 3 la 8,26) asigură condițiile pentru bioacumularea BPC în organisme. Factori de bioconcentrare de 120,000 și 270,000 au fost raportați în cazul unor pești de apă dulce. Factorii de concentrație în peștii expuși la dietă cu BPC au fost mai scăzuți comparativ cu cei ai peștii lor expuși la BPC în apă, sugerând, că BPC este *bioconcentrat* (preluat direct din apă și nu bioacumulat, preluat din apă și din hrană). Factorul de bioconcentrare (BCF) al Aroclor 1254 în organismele acvatice variază de la 0,24 la 165, în plante de la 0,001 la 0,041, și în păsări și

mamifere de la 5,15 la 28,5 (EPA . 2011). *Degradarea BPC în mediu depinde de gradul de clorurare, persistență (crescând cu creșterea gradului de clorurare). Timpii de înjumătățire pentru fotodegradarea BPC variază de la 10 zile pentru monoclorobifenil la 1,5 ani pentru heptaclorobifenil. Timpii de înjumătățire pentru degradarea în sol a hexaclorobifenililor este de 6 ani. Timpii de înjumătățire pentru degradarea în apă a BPC-153 este 480 zile pentru apă proaspătă și 1600 de zile pentru apa de mare și ocean. În atmosferă, timpii de înjumătățire pentru degradarea PCB-153 (prin reacția cu radicali hidroxil) a fost de 3 zile în perioada de vară, 34 de zile primăvara și toamna. și 300 zile iarna. (EPA, 2012). În prezent, după 40 de ani de la prima identificare a BPC în organisme vii (umane și animale sălbatice) este încă necunoscut prețul real al contaminării ecosistemelor cu BPC și comunitatea științifică este preocupată în continuare să elucideze efectele pentru sănătate ale expunerii mondiale la BPC.*

EXPUNEREA UMANĂ LA BPC

Oamenii pot fi expuși la BPC prin ingestie, inhalare sau contact dermal. Consumul de alimente contaminate este considerat ca fiind calea de expunere majoră pentru populație, alimentele grase (pește, carne, produse lactate, etc.), contribuind cel mai mult la expunerea populației la BPC. Acest tip de contaminare a scăzut în ultimele patru decenii de la 27 ng/kg/zi în 1978 la 2 ng/kg/zi în 1997. (ATSDR 2000; Lehmann et al. 2015). În prezent, cea mai importantă sursă de expunere la BPC pentru populație este consumul de pește din apa contaminată cu BPC, care sunt absorbiți în organism și sunt metabolizați și excretați rapid. Studiile pe animale sugerează că BPC se distribuie între mediul apos și cel lipidic din organism, în doua faze. După prima faza de distribuție în ficat și mușchi BPC sunt apoi distribuiți în țesutul adipos, piele și alte organe care conțin grăsimi. Gradul de metabolizare a fiecărui congener depinde de numărul și poziția atomilor de clor din moleculă. În soareci, timpul de înjumătățire a BPC este de 1 l la 460 zile, în funcție de gradul

de clorurare. În general, izomerii mai puțin clorurați sunt mai rapid metabolizați decât congenerii înalt clorurați, care au tendința să rămână în corp timp mai îndelungat comparativ cu cei mai puțin clorurați. Congenerii BPC înalt clorurați sunt depozitați în țesuturile adipoase și metabolismul lor lent conduce la *bioacumulare*, care poate apărea chiar și în cazul unor nivele de expunere scăzută (la moluște între 760 și 400 ng/g grăsime). Deși producția de BPC a fost interzisă în SUA în 1979, în multe clădiri construite anterior există surse de contaminare a aerului de interior și pentru anumite grupe de vârstă, inhalarea poate contribui în mai mare măsură la expunerea totală la BPC. Calcarul și alte materiale de construcții care conțin BPC au fost utilizate pe scară largă în perioada 1950-1970 și în multe clădiri există încă surse fluorescente de iluminare care conțin BPC sau reziduuri de BPC (EPA 2012). De aceea, expunerea prin inhalare la BPC poate fi mai răspândită decât cea asumată.

TOXICITATEA BPC

Datorită caracterului lipofil, BPC sunt bioacumulați în țesuturile grase ale animalelor, pasarilor și organismelor marine. Toxicitatea BPC este determinată de numărul și poziția atomilor de clor din moleculă (Alcock et al., Joint WHO 2003). Substituția cu clor în poziția orto împiedică rotația nucleelor aromatice. BPC fără atomi de clor în poziția orto se numesc *coplanari* iar ceilalți se numesc *noncoplanari*. BPC *coplanari* și dioxinele și furanii pot acționa ca promotori de tumori (ATSDR, 2004). Expunerea umană cea mai ridicată la BPC este datorată consumului de pește contaminat și prin contactul cu echipamente și materiale produse înainte de 1977. Studii recente, indică faptul că, consumul matern de pește contaminat cu BPC, poate cauza perturbări ale parametrilor de reproducere și deficiențe neurocomportamentale și de dezvoltare a nou născuților și copiilor. Nivelul de BPC crește în general cu vârsta, datorită persistenței acestor compuși chimici. Expunerea ocupațională la BPC produce efecte adverse hepatotoxice, endocrine, dermice, celulare, imunologice, neurologice, reproductive și de dezvoltare. PCB se acumulează în lipidele din

organism și pot fi transferate în organismul copiilor prin laptele matern (ATSDR. EPA, 2015). Pe baza studiilor care au evidențiat carcinogenitatea în organisme umane și animale, Agenția Internațională pentru Cercetari în domeniul Cancerului (IARC) a clasificat BPC ca fiind carcinogeni pentru oameni Grupa 1). Datorită scăderii concentrațiilor de BPC în mediu și alimente în ultimele trei decenii, se estimează că populația tânără este expusă la concentrații mai reduse decât au fost generațiile precedente (EPA, 2016). Totuși, deși concentrațiile de BPC au scăzut, sunt temeri că unele dintre emisiile trecute de BPC fixate în gheața polară, pot fi eliberate în mediu în anii următori ani odată cu topirea gheții (AMAP, 2014). În plus, prin remedierea locațiilor poluate anterior cu BPC se produce o expunere adițională la BPC. Convenția de la Stockholm referitoare la POPs (2016) impune încetarea utilizării în echipamente până în 2025 și asigurarea managementului deșeurilor lichide care conțin BPC și a echipamentelor contaminate cu BPC până în 2028.

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. Biomonitorin 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. ForgetJ.(POPS).International Programme Chemical Safety (IPCS), 1996.
11. Stockholm Comision, 2004. Regulation EC) No 850.
12. The Stockholm Convention on POPs 2016.



VNIVERSIDAD
DE SALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U.PORTO



Universitatea
TRANSILVANIA
din Brașov



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