



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

DIBENZODIOXINELE POLICLORURATE ȘI DIBENZOFURANII POLICLORURAȚI (PCDD/ PCDF)

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

Dibenzodioxinele policlorurate și dibenzofuranii policlorurați (PCDD/ PCDF) sunt un grup de compuși organici periculoși, proveniți din surse, mai ales antropogene, care au efecte negative asupra sănătății umane. PCDD/ PCDF (dioxine/furani), nu sunt produși comerciali ci sunt produși secundari, rezultați în procesul de producție al altor compuși chimici și ca urmare nu au utilizari practice. Acești compuși nu au fost niciodată produși intenționat (cu excepție substanțele pure utilizate ca reactivi în cercetările analitice și toxicologice și niciodată nu au servit altui scop practic. Dioxinele/furanii au rezultat/format ca produși nedorți în multe procese industriale și procese de combustie și au fost formați în mod natural în mediu prin incendiile de pădure, erupțiile vulcanice și de asemenea prin procese naturale catalizate enzimatic. Producerea lor pe cale naturală este de importanță scăzută în comparație cu formarea lor antropogenică. Dioxinele/furanii pot fi introduși în mediu prin producția de pesticide și alți compuși organici clorurați și se formează în toate reacțiile de incinerare, de sinteză și în decursul utilizării unei varietăți mari de compuși organici. Furanii sunt contaminanți majori ai bifenililor policlorurați (PCB) Atât dioxinele cât și furanii au fost detectați în emisiile formate la incinerarea cărbunelui, lemnului tratat cu PCF, deșeurilor vegetale, deșeurilor de pesticide, medicale, municipale, pesticide, deșeurilor toxice. Fumul de țigară, sistemele de încălzire și gazele de eșapament și emisiile produse de vehiculele care utilizează drept combustibil Dieselul produc cantități mici de dioxine și furani (EPA, 2013, Dopico et. al., 2015). Primele surse de contaminare a mediului cu dioxine/furani în trecut a fost producția și utilizarea compușilor chimici organici clorurați, a pesticidelor, procesele desfasurate la temperaturi înalte, cum ar fi cele din industria metalurgică, incinerarea deșeurilor, încălzirea locuințelor și alte procese generatoare de producere a energiei. Factorii favorabili formării dioxinelor/furanilor sunt temperaturile înalte, mediul alcalin, prezența radiațiilor

UV, și a radicalilor liberi în procesele chimice (Fiedler, 2007). O sursă majoră a fost sinteza industrială a pentaclorofenolului (PCF) și procesele chimice din industria de producere a hârtiei din lemn. În prezent, schimbările în procesele industriale au determinat reducerea procesului de concentrare a dioxinelor/furanilor în produsele industriale. Dacă în trecut, industria chimică și industria celulozei și hârtiei au fost principalele surse de formare a dioxinelor și furanilor și multor zone contaminate, în prezent, poluarea cu dioxine/furani este corelată cu procesele termice (Booth et. al. 2013). Dioxinele și furanii au fost identificați de asemenea în reziduurile solide provenite din procesele de combustie în care se formează șlam, zguri și cenuși. Prin introducerea de tehnologii avansate de ardere a cenușilor șlamului, concentrațiile de dioxine și furani în mediu au scăzut. Deoarece formarea dioxinelor și furanilor depinde de surse antropogenice dezvoltarea industriei chimice în perioada 1920-1970 a determinat creșterea emisiilor de dioxine și furani nivele de concentrare a lor în aer, soluri și apă corelate cu ignoranța efectelor negative ale acestor compuși în organismele vii (Hites, 2010). Lipsa procedurilor de control și de intervenție în caz de urgență în unitățile industriale din acea perioadă a fost asociată cu accidente în diferite zone din lume (Seveso, Italia), și efecte catastrofale asupra mediului, dioxinele și furanii fiind prezente și în conflictele armate (Agentul chimic gaz Orange utilizat în războiul din Vietnam). După 1970, datorită unei legislații mai stricte și introducerii unor tehnologii curate, mai eficiente s-a înregistrat o reducere a emisiilor și nivelelor de contaminare cu dioxine și furani proveniți din surse industriale (Kulkarni et al., 2008). În prezent, principalul mecanism de formare a dioxinelor și furanilor este considerat cel denumit “*de novo synthesis*”, care constă în scindarea oxidativă și transformarea polimerilor/compușilor macromolecularari ai carbonului în compuși organici aromatici. Dioxinele și furanii rezultați prin acest tip de sinteză vor rămâne parțial în faza solidă și o altă parte se va desorbi în faza gazoasă. În prezent, emisiile din surse neindustriale (încalzirea rezidențială, combustia accidentală a deșeurilor) rămân mai mult sau mai puțin constante și reprezintă sursa cea mai importantă de proliferarea a dioxinelor și furanilor (Booth et al., 2013, Dopico et

al., 2015). Producția anuală de dioxine și furani este de 17,226 kg. Din totalul anual de emisii de dioxine în atmosfera, doar 9 kg (3%) rămân în aer, restul (57%) este depozitat pe pământ (163 kg) și ceea ce rămâne (40%), (354 kg/year) este absorbit de apa din oceane (Morales et al., 2014). Continentul Europa este unul dintre producătorii principali de dioxine din lume. Emisiile provin atât din activități industriale cât și din procese neindustriale și concentrația în ambient diferă în funcție de climă, activitățile rezidențiale și gradul de dezvoltare și de implicare socială a locuitorilor din respectivele zone. (Dopico et. al., 2015). Dioxinele și furanii patrund/sunt introduși în mediu în concentrații relativ mici (parti per trilion (ppt) sau parti per quadrillion), dar, din cauza că sunt foarte persistenți, rămân în mediu și se pot acumula în țesuturile organismelor vii (EPA, 2013).

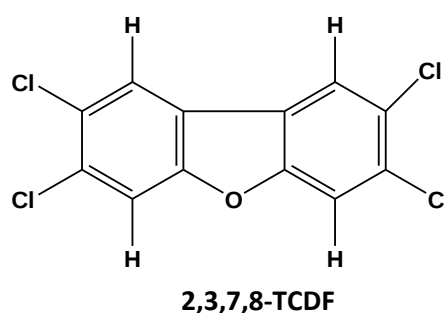
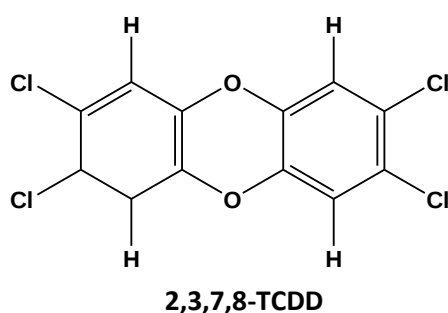
STRUCTURA CHIMICĂ A DIOXINELOR ȘI FURANILOR

Dioxinele și furanii sunt un grup de hidrocarburi aromatice cu proprietăți fizice și chimice asemănătoare, cu structura formată din trei cicluri, două benzenice conectate cu un al treilea ciclu oxigenat. În funcție de configurația lor structurală, în special de pozițiile în care sunt legați atomii de clor, se formează diferite dioxine și furani. Teoretic, pot exista 75 de dioxine (congeneri) și 135 de furani (congeneri), ale căror proprietăți fizice și chimice sunt determinate de numărul atomilor de clor și poziția lor pe nuclee. Toxicologia dioxinelor și furanilor este controlată de prezența atomilor de clor în pozițiile 2, 3, 7 și 8 ale diferiților congeneri. Sunt 7 dioxine și 10 furani cu structura compusului 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxinei (TCDD), cel mai toxic și important congener al clasei dioxine, care are factorul de echivalență toxică (TEF) = 1.0 (WHO, 2010). Dioxinele au fost clasificate în grupa 1 carcinogenă de către IARC (Agenția Internațională pentru cercetări în domeniul cancerului). Toți compușii cu structura 2,3,7,8-substituiți PCDDs (fără atomi de clor în pozițiile orto) prezintă același tip de activitate biologică toxică. Echivalenții de toxicitate (TEQs) sunt utilizați pentru a descrie toxicitatea altor 16 congeneri cu structura 2,3,7,8-

TCDD. Diferențele dintre activitatea toxică a congenerilor nu sunt mai mari de 28% (EPA Dioxine, 2013).

Dioxins and furans formulas

Dioxinele (dibenzo p-dioxine policlorurate – PCDD) și **furanii** (dibenzofurani policlorurați – PCDF) sunt produse secundare obținute neintenționat în urma reacțiilor chimice și a proceselor de combustie, în special a maselor plastice (dibenzo p-dioxina tetraclorurată – TCDD; dibenzofuran tetraclorurat – TCDF).



PROPRIETĂȚILE DIOXINELOR ȘI FURANILOR

Dioxinele și furanii sunt insolubili în apă, solubili în solvenți organici (lipofili) și foarte persistenți. Deoarece nu au fost elucidate proprietățile fiecărui izomer, pentru discutarea proprietăților lor trebuie luat în considerare corelația cu numărul atomilor de clor prezenți în molecula. În Tabelul 1 sunt prezentate proprietățile fizice și chimice pentru o serie de dioxine și furani selectați.

Tabelul.1. Proprietățile fizice și chimice pentru dioxinele și furanii selectați

	TEF	P_L Pa	S mg/m ³ (ng/L)	log K_{ow}	H (Pa m ³ /mol)	log K_{oa}
1-CDD	0	0.075	417	4.75	6.288	7.34
2,3,7,8-TCDD	1	1.18×10^{-4}	0.0193	6.80	3.337	9.67
OCDD	0.001	9.53×10^{-7}	0.000074	8.20	0.684	11.8
2,8-CDF	0	1.46×10^{-2}	14.5	5.44	6.377	8.03
2,3,4,7,8-PCDF	0.5	1.72×10^{-5}	0.236	6.5	0.505	10.2
OCDF	0.001	1.01×10^{-7}	0.00116	8.00	0.191	12.1

Presiunea lichidului comprimat (P_L), Solubilitatea în apă (S), Coeficientul de partiție octanol/apă (K_{ow}), Constanta Henry (H), Coeficientul de partiție Octanol /aer (K_{oa}) 25⁰ C - Sursa după Mackay et al. 1991.

Dioxinele și furanii sunt caracterizați prin lipofilicitate, semi-volatilitate și rezistență la degradare chimică și biochimică. Fotodegradarea dioxinelor și furanilor legați de particule în aer este neglijabilă și le predispune la persistență îndelungată în mediu și la transport la distanță (long-range transport/LRT). Acești compuși sunt capabili de asemenea, să se bioconcentreze, în condiții de mediu favorabile și să atingă concentrații toxice (WHO, 2010). Tetra–octa PCDD au presiuni de vapori mai scăzute decât bifenilii policlorurați (PCB) și ca urmare, nu este de așteptat să prezinte LRT în aceeași măsură, dar există date care evidențiază totuși depunerea lor în solurile și sedimentele din zona Artica. (AMAP, 2014). Toxicitatea dioxinelor și furanilor poate fi exprimată în diferite forme (N-TEQ, I-TEQ, and WHO-TEQ) în funcție de Factorii de Echivalență Toxică (TEF) utilizați pentru estimarea lor (EPA, 2013). Pentru a compara toxicitatea amestecurilor de dioxine/furani, (TEFs) au fost atribuiți individual dioxinelor și furanilor, pe baza comparației cu toxicitatea 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-dioxinei (2,3,7,8-TCDD), care este apreciată ca fiind o zecime din toxicitatea 2,3,7,8-TCDD în testele pe animale, având TEF = 0,1. TEFs sunt considerați ca instrumente de risc managerial, care supraestimează toxicitatea amestecurilor. Dioxinele și furanii sunt de obicei eliberați în mediu în concentrații relativ scăzute (de exemplu, părți per trillion sau părți per quadrillion), dar, deoarece sunt foarte persistenți, ei rămân în mediu și se pot acumula în tesuturile animalelor (Dopico et. al. 2015).

PERSISTENȚA DIOXINELOR ȘI FURANILOR ÎN AER, APĂ, SOL ȘI SEDIMENT

Concentrațiile dioxinelor și furanilor în apa potabilă și apa de suprafață, sunt foarte scăzute, datorită solubilității lor reduse în apă. Presiunea de vapori scăzută, solubilitatea scăzută în apă și abilitatea puternică de a adera la particule asigură dioxinelor și furanilor imobilitatea în soluri și sediment și acumularea în țesuturile grase (EPA, 2013). Dioxinele și furanii din “sursele primare” (formate în procese industriale sau procese de combustie) sunt transferate și pătrund în mediu. Dioxinele/furanii din “sursele secundare”

(rezervoare *în mediu*) sunt deja prezenți în mediu, sau ca produse chimice în depozite de deșeuri, soluri contaminate și sedimente (Fiedler, 2007, Dopico et. al., 2015). Din cauza naturii lor persistente și caracterului lipofil, odată intrate în mediu și în organismele vii, dioxinele și furanii vor rămâne timp foarte îndelungat ca și mulți alți compuși aromatici halogenați (Booth et al. 2013). Adsorbția dioxinelor și furanilor pe carbonul organic din soluri și particulele de sediment determină mobilizarea lor în straturile de adâncime din soluri și apa de adâncime sau mobilizarea lor din sol în mediu. În timpul degradării fotochimice, timpul de înjumătățire al dioxinelor și furanilor în sol este de 10-12 ani. Dioxinele și furanii policlorurați sunt mult mai rezistenți la degradare comparativ cu cei cu mai puțini atomi de clor. Aerul este un compartiment semnificativ pentru distribuția în mediu a dioxinelor și furanilor, care pot fi legate de particule, în timp ce restul rămâne în stare gazoasă și poate fi transportat (LRT) la mii de kilometri. Monitorizarea concentrațiilor din aerul ambiental este o sursă importantă de informații referitoare la evoluția poluanților, locația, variabilele meteorologice, mecanismele de transport a poluanților, depozitarea, dispersia lor (EPA, 2013, Gunes and Saral, 2014). Concentrația dioxinelor și furanilor în aerul ambient este mai mare în timpul lunilor de iarnă (AMAP, 2014) În faza de particule, aceste procese au mai mică importanță și transportul fazei de particule va depinde în primul rând de mărimea particulelor. Dioxinele și furanii sunt extrem de rezistenți la oxidare chimică și hidroliza, aceste procese nu sunt semnificative în mediul acvatic. Fotodegradarea și transformarea microbiană sunt probabil cele mai importante căi de degradare în apa de suprafață și în sediment (Onofrio et al., 2011). Pentru fracția de dioxine și furanii depozitată sau absorbită în soluri și ape, cele mai mici concentrații au fost găsite în Antarctica și Oceania, în timp ce Europa prezintă cele mari concentrații în soluri. Pe de altă parte, nordul Oceanului Pacific și marea Mediterană au cele mai ridicate niveluri de dioxine în apă (Booth et al. 2013).

BIOACUMULAREA DIOXINELOR SI FURANILOR

Pătrunderea dioxinelor și furanilor în aer în urma proceselor de incinerare neadecvate și din depozitele de deșeuri, solul și sedimentele acvatice contaminate, determină bioacumularea și bioconcentrarea lor prin lanțul trofic. Dioxinele, furanii și congenerii cu atomi de clor în poziții specifice persistă timp mai îndelungat în mediu și bioacumulare mai mare (Booth et al., 2013). Dioxinele și furanii prezintă solubilitate scăzută în apă și mare în lipide/grăsimi, ceea ce poate conduce la concentrații mai mari în alimentele grase, cum ar fi produsele lactate, anumiți pești, carne și fructe de mare. Expunerea umană cea mai importantă este prin ingerarea de alimente contaminate cunoscând că acești compuși persistă în țesuturile grase, având timpi de înjumătățire de peste 7 ani (WHO, 2010, EPA, 2013). Proprietățile fiziologice ale dioxinelor și ale metaboliților lor fac posibilă absorbția rapidă în organismele vii. Acumularea lor în organism variază în funcție de specie, durată de expunere, concentrația de dioxine și furani și de condițiile de mediu. Retenția mare de dioxine, furani și metaboliții lor implică faptul că efectele toxice pot apărea în organisme care sunt spațial și temporal la distanță mare față de poluarea originală (Ding et al., 2013). Timpii de înjumătățire în animale sunt de aprox. 1 an în maimuțe și între 7–10 ani în organismul uman. Concentrațiile de dioxine și furani în ouăle păsărilor exprimate ca TEQ, au scăzut de la 3,3 ng/g lipide la 1 ng/g între anii 1969 și 1990, același trend fiind observat și în cazul peștilor heringi.

EXPUNEREA LA DIOXINE SI FURANI

În prezent, sursa majoră de expunere la dioxine și furani în mediu pare să fie redistribuirea compușilor deja existenți/introduși în mediu. Dioxinele și furanii sunt prezenți în aproape toate compartimentele ecosistemului global, cel puțin în cantități foarte mici/urme în sol, sediment și aer. Excluzând expunerile ocupaționale sau accidentale, expunerea umană apare prin dietă, sursă majoră fiind alimentele de origine animală fiind sursă majoră contaminate cu dioxine și furani, persistenți în mediu acumulate în grăsimile animale (Dopico et. al. 2015).

Expunerea trecută și prezentă la dioxine/furani rezultă în primul rând prin transferul lor din: *emisiile atmosferice* → *aer* → *depunere* → *lantul trofic / terestrial / acvatic* → *dieta umană*. Datele rezultate din analiza procesului de alimentație din țările industrializate indică o poluare zilnică cu dioxine/furani de 50–200 pg pentru un adult de 60kg (WHO, 2010). Studii recente efectuate în țări care au început să implementeze măsuri de reducere a emisiilor de dioxine/furani indică scăderea nivelurilor de emisii și drep consecință, o preluare mai scăzută a acestor compuși, prin dietă, în ultimii 10 ani. Nivelul la care dioxinele și furanii se acumulează în țesuturile umane grase reflectă istoricul preluării lor în organism (Srogi, 2008). Laptele matern reprezintă matricea cel mai des utilizată pentru evaluarea în timp a poluării cu dioxine/furani și alți poluanți organici persistenți. Factorii care afectează conținutul de dioxine/furani în laptele matern sunt vârsta mamei, durata procesului de alăptare și conținutul de grăsime al laptelui. Studiile realizate în 21 de țări au stabilit faptul că populația este expusă poluării cu dioxine/furani mai ales prin consumul de alimente grase, de origine animală, carne, anumiți pești și fructe de mare. În corpul uman, dioxinele/furani sunt acumulați în țesuturile grase, de unde sunt eliberați încet în organism. Lactația sau scăderea în greutate crește procesul de eliberarea a substanțelor în sânge. Dioxinele/furani pot străbate placenta și pot trece în laptele matern, determinând concentrații mai mari, comparativ cu cele din laptele de vacă sau alte alimente. Ca rezultat, alăptarea copiilor poate produce o expunere mai mare la poluanți decât expunerea copiilor care nu au fost alăptați, mai ales în cazul în care hrana mamei s-a bazat pe pește contaminat provenit din râuri și lacuri cu nivel înalt de contaminare (de exemplu, Marile Lacuri și Marea Baltică). Concentrațiile de dioxine și furani în laptele matern au scăzut semnificativ în țările în care au fost luate măsuri împotriva acestor poluanți (EPA, 2013, WHO, 2010).

EFECTELE DIOXINELOR ȘI FURANILOR ASUPRA SĂNĂTĂȚII

Principalul risc pentru sănătatea umană îl constituie faptul că aceste substanțe perturbă dezvoltarea celulelor, a sistemului endocrin și sistemului reproductiv, și pot fi cauza unor boli grave, cum ar fi cancerul (Srogi, 2008; Booth et al. 2013).

Expunerea pe termen scurt la concentrații mari de dioxine/furani în cazul expunerii ocupaționale sau ca urmare a unor accidente industriale, poate cauza leziuni persistente ale pielii (chloracnee).

Expunerea la mediul poluat pe termen îndelungat poate cauza imunotoxicitate, efecte asupra dezvoltării neurologice, asupra hormonilor tiroidieni și steroizi și asupra funcției reproductive. Studiile epidemiologice pe animale și în cazul expunerilor ocupaționale a indicat carcinogenitate pe multiple sisteme. Agenția Internațională pentru Cercetări în Domeniul Cancerului (IARC) a clasificat dioxinele și furanii în Grupa 1 (*carcinogenice pentru oameni*) și alte câteva dioxine în Grupa 3 (neclasificabile ca fiind carcinogene pentru oameni). Recent, IARC a clasificat 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuranul și 3,3',4,4',5-pentaclorobifenilul în Grupa 1. Multe țări și organizații interguvernamentale au luat măsuri de prevenire a formării de dioxine și furani și poluarii mediului, interzicând/restrictionând producția, transportul, manipularea și depozitarea lor. Drept consecință, s-a constatat că eliberarea dioxinelor și furanilor în mediu a scăzut în multe țări dezvoltate. Totuși, analiza alimentelor și a laptelui matern indică faptul ca acești compuși toxici sunt încă prezenți în mediu, dar în concentrații mai mici comparativ cu cele măsurate în perioada 1960-1970 (EPA, 2013, WHO, 2010).

REFERENCES

1. [AMAP Technical Report](#) No.7 Trends in Stockholm Convention on POPs in Arctic Air, Human media and Biota. (AMAP 2014).
2. [Booth, S.](#), J. Hui, Z. Alojado, V. Lam, W. Cheung, D. Zeller, D. Steyn, and D. Global deposition of airborne dioxin. [Mar Pollut Bull.](#) 2013.

3. [Ding, L.](#), [Y. Li](#), [P. Wang](#), [X. Li](#), [Z. Zhao](#), [T. Ruan](#), and [Q. Zhang](#). 2013. Spatial concentration, congener profiles and inhalation risk assessment of dioxins/furans and PCBs in the atmosphere of Tianjin, China. Chinese Sci. Bull. (2013).
4. [Dopico Miguel & Gómez Alberto](#) (2015) Review of the current state and main sources of dioxins around the world, Journal of the Air & Waste Management Association, (2015).
5. [EPA](#), 2013. Use of Dioxin TEFs in Calculating Dioxin TEQs at CERCLA and RCRA Sites.
6. [Fiedler, H.](#), 2007. National dioxins/furans release inventories under Stockholm Convention on POPs. Chemosphere, 67(9), (2007).
7. [Gunes, G.](#), and [Saral. A.](#), 2014. Seasonal variation of PCDD/Fs in the metropolis of Istanbul, Turkey. Environ. Sci. Pollut. Res. (21), 2014.
8. [Hites, R.A.](#) 2010. Dioxins: An overview and history†. Environ. Sci. Technol. 45(1). (2010).
9. [Kulkarni, P.S.](#), [J.G. Crespo](#), and [C.A. Afonso](#). 2008. Dioxins sources and current remediation technologies a review. Environ. Int. 34(1). 2008.
10. [Morales, L.](#), [J. Dachs](#), [B. Gonzalez-Gaya](#), [G. Hernan](#), [M. Abalos](#), and [E. Abad](#). 2014. Background concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, furans and biphenyls in the global oceanic atmosphere. Environ.Sci. Technol, (2004).
11. [Onofrio, M.](#), [R. Spataro](#), and [S. Botta](#). 2011. The role of a steel plant in northwest Italy to the local air concentrations of PCDD/Fs. Chemosphere, (82)
12. [Srogi, K.](#) 2008. Levels and congener distributions of dioxins/furans and PCBs in environmental and human samples: A review. Environ. Chem. Lett. 6(1), 2008.
13. [WHO](#), 2010 Preventing disease through healthy environments. Exposure to dioxins and dioxin-like substances: a major public health concern.



VNIVERSIDAD
D SALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



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