



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

PARAFINE CLORURATE CU CATENE SCURTE (PCCS)

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

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



INTRODUCERE

Parafinele clorurate cu catene scurte (PCCS) sunt derivați clorurați ai hidrocarburilor alifatiche n-alcani, care prezintă proprietăți toxice, persistență și bioacumulare în mediu (PBT). Parafinele clorurate au fost produse comercial în perioada anilor 1930 și utilizate ca uleiuri de lubrifiere, plastifianți pentru vopsele, cauciuc, PVC, substanțe ignifuge, aditivi pentru fluidele utilizate la prelucrarea metalelor, materiale de etanșare, etc. (US. EPA, 2009). PCCS au fost intensiv studiate, datorită persistenței, relativ ridicate, și potentialului de bioacumulare în mediu și în organismele vii. Eliberarea lor în mediu poate avea loc în timpul producției, depozitării, transportului, utilizării industriale și depozitării și arderii deșeurilor. Prin incinerarea acestor compuși chimici și a deșeurilor care conțin PCCS se pot forma bifenili policlorurați (BPC) și naftaline policlorurate (NPC). Eliberarea la nivel global a PCCS rezultate din activități de producție și utilizare a avut loc în perioada 1935 - 2012: (a) în aer (1690–41400 t), (b) ape de suprafață (1660–105000 t), (c) în sol (9460–81000 t). În prezent, producția globală de PCCS depășește 1 milion t/an, China fiind cel mai mare producător și consumator din lume (Glüge et al., 2016). Parafinele clorurate cu catene scurte (PCCS) reprezintă un motiv serios de îngrijorare, datorită distribuției și persistenței în mediu, bioacumulării și proprietăților toxice (Friden et. al., 2011). Ca urmare, Convenția de la Stockholm (2016), recunoscând gradul de risc al PCCS, proprietățile de persistență și bioacumulare și potențialul de transport la distanță, a evaluat posibilitatea introducerii unui program de restricție la nivel global a PCCS.

STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE PCCS

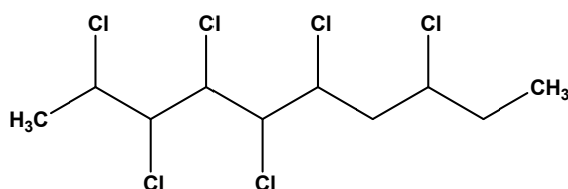
Amestecurile tehnice de PCCS constau în peste 2000 de componente (Serrone et al. 1987) și, datorită numărului mare de izomeri, este dificil de stabilit

metodologia pentru analizarea lor cantitativă. PCCS sunt derivați clorurați ai n-alkanilor, cu 10 - 38 atomi de carbon în molecule și un conținut de atomi de clor între 30% și 70% în greutate. PCCS se caracterizează prin lungimea catenelor, gradul de clorurare și distribuția în mediu. În funcție de lungimea catenelor, PCCS se clasifică în trei categorii:

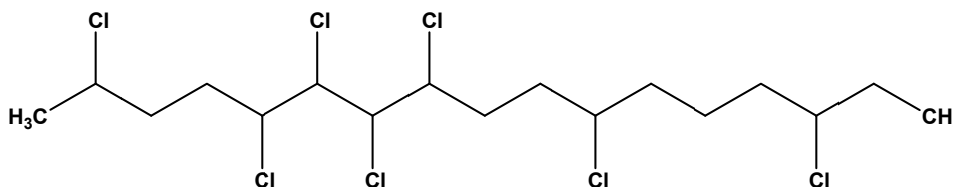
- PCCS cu catenă scurtă (C10 - C13),
- PCCS cu catenă medie (C14 - C17),
- PCCS cu catenă lungă (C18 - C30).

În funcție de gradul de clorurare PCCS se clasifică în două categorii;

- PCCS cu grad scăzut de clorurare (< 50%)
- PCCS cu grad înalt de clorurare (> 50%) (Tomy et al., 2000).



2,3,4,5,6,8-hexaclorodecan, un exemplu de parafină clorurată cu catenă scurtă
(61% clor în greutate)



2,5,6,7,8,11,15-heptacloroheptadecan, un exemplu de parafină clorurată cu
catenă medie (52% clor în greutate)

În tabelul 1 sunt prezentate câteva proprietăți fizico-chimice ale PCCS

Tabelul 1, Proprietăți fizico-chimice ale PCCS

Proprietate	Valoare
Presiunea de vapori (Pa)	0,028 – 2,8 x 10 ⁻⁷ Pa
	0,021 Pa, la 40 °C (PCCS cu 50% clor)
	1,4 x 10 ⁻⁵ – 0,066 Pa, la 25°C (PCCS cu 50-60 % clor)

Constanta Henry (Pa·m ³ /mol)	0.7 - 18 Pa x m ³ /mol
Solubilitatea în apă (µg/L)	400 - 960 µg/L (amestec de (C10-C12 clorurați)
	6,4 - 2370 µg/L (amestec de (C10-C13 clorurați)
	150 t- 470 µg/L, la 20°C (PCCS cu 59% clor)
log K _{OW}	4,48 – 8,69 4,39-5,37 (PCCS cu 49-71% clor)
log K _{OA}	4,07 – 12,55 (PCCS cu 30-70% clor) (valori modelate)

Source: Stockholm Convention, SCCPs Draft Risk Management Evaluation, 2016).

Datorită presiunii de vapori (valori între 2.8×10^{-7} la 0.5 Pa), PCCS sunt compuși care prezintă transport atmosferic la distanță (TAD). Valorile constantelor Henry pentru PCCS C10–C12 sunt similare celor ale unor pesticide clorurate (hexaclorociclohexan, toxafen) și determină partiția din apă în aer sau din soluri umede în aer, în funcție de condițiile de mediu și concentrații. Punctele de topire ale PCCS cresc cu creșterea lungimii catenei și creșterea conținutului de clor. La temperatura camerei, PCCS cu 40% clor sunt lichide incolore sau galben pal, iar PCCS cu 70% clor sunt compuși solizi, de culoare albă, cu punctul de înmuiere aprox. 90°C. PCCS prezintă solubilitate foarte scăzută în apă, variind de la 22,4 la 994 mg/L pentru unele amestecuri de PCCS. Log coeficienților de partiție octanol/apă (K_{ows}) pentru PCCS variază de la 5,85 la 7,14 (Tomy et al. 2000, Hilger et al.,2011). Solubilitatea foarte scăzută în apă și presiunea de vapori scăzută a PCCS determină mobilitatea scăzută în mediu. Monitorizarea datelor colectate din Suedia și din UK indică nivele de contaminare scăzute în sedimentele din apă, aer, organismele acvatice și terestre și alimentele comercializate (Government of Canada. 2009).

PERSISTENȚA PCCS

PERSISTENȚA ÎN AER

Deoarece timpii lor de înjumătățire în aer sunt mai mari de 2 zile, PCCS sunt considerate în general persistente și clasificate ca având potențial pentru

transport atmosferic la distanță. (Stockholm Convention, SCCPS, 2016). PCCS pot fi de asemenea transportate prin aer ca particule în suspensie din apă sau în praf. PCCS au fost detectate în probe individuale de aer colectate în insulele situate în zona Arctică în concentrații de la 1 la 8,5 pg/m³ în probele în stare gazoasă. Deși PCCS nu se degradează în aer, prin fotoliză directă, pot fi atacate de radicalii hidroxil în troposferă (Koh and Thiemann 2001).

PERSISTENȚA ÎN APĂ

În faza apoasă, vitezele reacțiilor de hidroliză, fotoliză cu radiație UV sau vizibilă, oxidare și devolatilizare sunt insignifiante la temperaturile ambientale. Studiile au arătat că degradarea cu microorganisme este posibilă datorită abilității microorganismelor aerobe de a oxida PCCS în funcție de aclimatizarea lor, lungimea catenei și gradul de clorurare (Hilger et al., 2011, Government of Canada 2003). Koh and Thiemann (2001) au demonstrat că amestecurile de PCCS se fotolizează rapid într-un amestec de acetonă-apă în prezența radiației UV, cu timpi de înjumătățire între 0,7–5,2 ore. Timpul de înjumătățire în cazul PCCS cu 52% clor, în apa pură, în aceleași condiții a fost de 12,8 ore și produșii de fotoliză au inclus și n-alcani.

PERSISTENȚA PCCS ÎN SOL ȘI SEDIMENT

Reziduuri de PCCS au fost găsite în sedimentele superficiale din lacurile din zona Arctică, în concentrații de 4,5 și 17,6 g/g deșeu uscat. Concentrațiile de reziduuri de PCCS în sedimentele din lacurile Winnipeg, Manitoba și Yukon, au dovedit că reziduurile au fost prezente încă din 1947. Reziduurile de PCCS în sedimentele din lacul Ontario datează din 1949. Faptul că reziduurile de PCCS au fost detectate în sedimente înainte de anul 1940 este o dovadă că PCCS pot persista timp îndelungat în sedimente (Muir 2000, Stockholm Convention, SCCPS, 2007).

BIOACUMULAREA PCCS

Prezența PCCS a fost raportată în animalele marine din insulele din zona Arctică (balene, foci, etc) și din Greenlanda în concentrații de 199 - 626 ng/g animal. Tomy et al. 2000 au observat că în mamiferele din zona Arctică sunt prezente predominant PCCS cu catene scurte (C₁₀ și C₁₁), respectiv, congeneri cu timpi de înjumătățire între (7 și 53 zile), mai mici comparativ cu cei ai BPC studiați în aceleași condiții (Muir et al. 2000). Factorii de bioacumulare (FBA) pentru izomerii PCCS identificați în păstrăvii din vestul lacului Ontario au fost între 114 - 444 de zile (vezi tabelul 2).

Tabelul 2. Factorii de biocumulare a PCCS în păstravi în vestul lacului Ontario

Congener	Concentrația în apă r (ng/l)	Concentrația în pește (a ng/g peste)	FBA
C10	0.16	3.4	21 250
C11	0.48	18.3	38 125
C12	0.98	33.6	34 286
C13	0.09	10.3	114 444
ΣC10–C13	0.18	65.7	36 500

^a Concentrations in whole fish (wet weight), Source: Muir et al. 2000.

Dodecanii clorurați (C12) sunt cei mai răspândiți PCCS în apa lacului și în pești. Cel mai mare FBA s-a înregistrat la tridecan (C13). FBA cel mai mare pentru PCCS C10–C13) în păstrăvii din vestul lacului Ontario a fost de 36 500. FBA pentru diferite PCCS variază pentru diferitele specii între <1 în algele marine și 140 000 în moluște. Coeficientul de partiție Log octanol/apă (K_{ow}) pentru PCCS variază în pesti și moluște de la 5,06 la 8,12 (Tomy et al. 2000).

SURSELE DE EXPUNERE UMANĂ

Parafinele clorurate, care includ PCCS nu sunt compuși care se formează în mod natural (Government of Canada 2003). Cele două surse majore de

eliberare a PCCS în mediu sunt producția și utilizarea lor. În timpul producerii PCCS, cele mai multe emisii sunt eliberate în apă și în aer și pot ajunge în mediul marin prin intermediul râurilor și atmosferei. PCCS se produc în zonele unde sedimentele și apele de suprafață din râuri, lacuri și mări, aer și sol vin în contact cu nămolul activ (Stockholm Convention, SCCPS, 2016). PCCS reprezintă al doilea grup de compuși identificați ca principali poluanți ai aerului din interiorul caselor din Franța (concentrații de 45 $\mu\text{g g}^{-1}$ praf (Bonvallot et al., 2010). Sursa principală de expunere este alimentația, și în măsură mai redusă apa potabilă (Harada et al., 2011). Nivele în alimente de 30 de mii de $\mu\text{g/kg}$ PCCS au fost măsurate la crapii din portul Hamilton, păstrăvii din lacul Ontario și din râul Michigan (Tomy et al. 2000, Houde et al., 2008). Prezența PCCS în probele prelevate din zona Arctică se datorează transportului la distanțe mari, prin atmosferă a PCCS. Din anul 2005 Comisia Europeană a propus o valoare limită zilnică pentru populație de 20 $\mu\text{g/kg}$ greutate.

EFECTE ALE PCCS ASUPRA ORGANISMULUI UMAN

Expunerea majoră a populației la PCCS se realizează prin consumul de alimente contaminate, prin inhalare sau contact dermal cu diferite PCCS. (Stockholm Convention, 2016). Sunt disponibile informații limitate referitoare la toxicocinetica PCCS corelată cu lungimea catenelor, numărul de atomi de carbon, gradul de clorurare și expunerea orală. Absorbția pe cale orală în procente mai mari de 60%) apare prin administrare orală și este corelată cu compusii cu clorurare scăzută. PCCS absorbiți sunt distribuiți în tesuturile cu activitate metabolică ridicată și/sau viteze mari de proliferare a celulelor. Comparativ cu alte tipuri de compuși organici clorurați (BPC, pesticide, etc.), PCCS prezintă efecte toxice acute și cronice mai atenuate și toxicitate reproductivă și embriotoxicitate mai scăzută în păsări și mamifere (Tomy et al. 2000). Studiile referitoare la riscul prezentat de PCCS asupra oamenilor și mediului au relevat că aceste parafine clorurate sunt foarte toxice pentru organismele acvatice. PCCS pot cauza efecte toxicologice în mamifere, pot afecta ficatul, rinichii, pot cauza hiperactivitatea tiroidei, pe timp îndelungat

conducând la carcinogenitate în aceste organe. PCCS sunt de asemenea clasificate ca substanțe suspecte în producerea de cancer și listate în categoria substanțelor care pot provoca perturbări endocrine grave pentru sănătatea umană (Stockholm Convention, 2016). În 2009 EPA, a recomandat ca doza zilnică pentru populație să nu depășească 11 µg/kg corp, pentru protecția împotriva efectelor neoplastice.

BIBLIOGRAFIE

1. Bonvallet N., Mandin C., Mercier F., Le Bot B. and Glorennec P., Health ranking of ingested semivolatile organic compounds in house dust: an application to France, *Indoor Air*, 20, (2010).
2. EC (European Commission) 2005. Risk profile and summary report for short-chained chlorinated paraffins (SCCPs). Dossier prepared from the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, Protocol on Persistent Organic Pollutants. European Commission, DG Environment.
3. Friden, U.E. McLachlan, M.S., Berger, U. Chlorinated paraffins in indoor air and dust: concentrations, congener patterns, human exposure, *Environ. Int.*, 37 (2011).
4. Glüge, J. Wang, Z. Bogdal, C. Scheringer, M. Hungerbühle. K. Global production, use, and emission volumes of short-chain chlorinated paraffins, minimum scenario. *Science of The Total Environment*, Volume 573, (2016).
5. Government of Canada. **2009**. Consultation Document on the Proposed Risk Management Measure for Chlorinated Paraffins).
6. Harada, K.H. Takasuga, T. Hitomi, T. Wang, P Matsukami H. Koizumi.A. Dietary exposure to short-chain chlorinated paraffins in Beijing, China. *Environmental. Science Technology*, 45 (2011).
7. Hilger, B. Fromme, H. Volkel, W. Coelhan. M. Effects of chain length, chlorination degree, and structure on the octanol-water partition

- coefficients of polychlorinated n-alkanes, *Environmental Science and Technology*, 45, (2011).
8. Houde, M. Muir D.C., Tomy G.T., Whittle D.M., Teixeira, Moore. C. S. Bioaccumulation and trophic magnification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan. *Environ. Science and Technology*. 42 (2008).
 9. Koh, In-Ock, Thiemann, W.H.-P. Study of photochemical oxidation of standard chlorinated paraffins and identification of degradation products. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2001.
 10. Muir, D.C.G. et al. Short chain chlorinated paraffins: are they persistent and bioaccumulative. In: Lipnick, R. et al., ed. *Persistent, bioaccumulative and toxic substances*, Vol. 2. Washington, DC, ACS Books, (2000).
 11. Serrone, D.M. et al. Toxicology of chlorinated paraffins. *Food and chemical toxicology*, **25**: 553–562, 1987.
 12. Stockholm Convention, POPs Review Committee, 2007.
 13. Stockholm Convention, POPs Review Committee, SCCPs Draft Risk Management Evaluation, (2016).
 14. Tomy, G.T. et al. Levels of C10–C13 polychloro-*n*-alkanes in marine mammals from the Arctic and the St Lawrence River. *Environ. Science & Technology*. 4, 34. (2000).
 15. U.S. EPA (Environmental Protection Agency). Short-Chain Chlorinated Paraffins (SCCPs) and Other Chlorinated Paraffins, 2009. Action Plan.



**VNIVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



IKIT

<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