LEARNING TOXICOLOGY THROUGH OPEN EDUCATIONAL

PENTACLOROFENOL

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Brașov

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

Universitatea TRANSILVANIA din Brașov

Erasmus+

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

INTRODUCERE

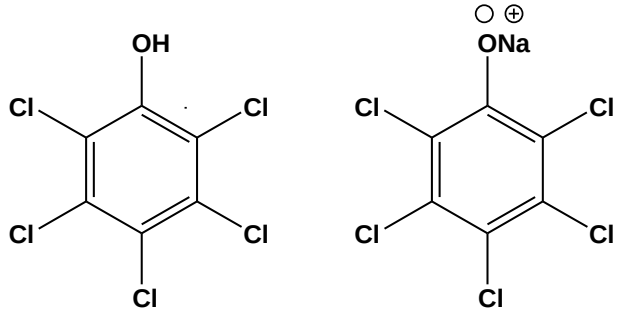
Pentaclorofenolul (PCF) este un compus aromatic clorurat utilizat ca insecticid, fungicid, ierbicid, dezinfectant, și ca biocid. Principala utilizare a PCF a fost ca agent de bioprotecție/prezervare a lemnului/produselor din lemn/cherestelei contra fungilor și insectelor. PCF a fost de asemenea utilizat ca agent defoliant în culturile de bumbac și ca biocid în sistemele de apă industrială. PCF a fost eliberat în mediu ca rezultat al proceselor de sinteză, depozitare, transport și utilizare. Sarea sa de sodiu (NaPCF) este utilizată în aceleași scopuri și se degradează rapid, formând PCF. Înainte de anul 1984 (când a fost interzis) PCF a fost unul dintre cei mai utilizați biocizi în SUA (EPA, 2010). Producția de PCF și de pentaclorofenolat de sodiu (NaPCF) a încetat în Europa în anul 1992. Cu toate ca PCF nu mai este produs în SUA, el este încă un compus chimic importat în SUA în cantitați de peste 1 million de tone anual. În anul 2012, PCF a fost produs de cel puțin 6 companii în intreaga lume, producția și importurile în SUA fiind estimate la o valoarea între 1 milion si 10 milioane de dolari (EPA, 2013). Corespunzator datelor furnizate de inventarul compușilor toxici din mediu (TRI), 54% din totalul de compuși toxici care au ajuns în mediu au fost eliberați în atmosferă ca urmare a activitaților de producere și utilizare din SUA PCF poate proveni și din activitatile de incinerare a deșeurilor de materiale care conțin atomi de clor în structura. PCF reprezintă 18% din fenolii policlorurați formați în timpul pirolizei deșeurilor de PVC. (UNEP.POPS.POPRC, 2013). În perioada 1980–1996, aprox. 37 tone de PCF/an au fost eliberate în atmosfera de la un incinerator municipal de deșeuri în Ungaria (Kovács, 2002). Pentaclorofenolul este extrem de toxic pentru om, care poate fi expus în forma acută, prin ingestie, sau pe termen scurt, prin inhalare. (RoC Monograf, 2014).

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

STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE PCF AND NaPCF

Temperatura și presiunea ridicată din timpul sintezei PCF conduc la formarea a numeroși produși secundari clorurați. Concentrația lor poate fi scazută prin modificarea condițiilor de sinteză, dar toți compușii comerciali PCF conțin produși secundari de sinteză în cantități detectabile. (WHO, 2010). PCF tehnic, (de puritate86%) conține fenoli policlorurați (tri- și tetra-), hexaclorobenzen, dioxine (tetra-, hexa- și octocloro-dibenzo-*p*-dioxine) și hexa-, hepta-, și octaclorodibenzo furani (Collins, 2013), ca produși secundari rezultați în procesul de sinteza a PCF, care este de asemenea un produs major al metabolismului hexaclorobenzenului în mamifere.

Formula pentaclorofenolului: (C_6HCl_5O).
Registru CAS: 87-86-5.
Formula pentaclorofenolatului de sodiu: (C_6 Cl_5ONa).
Registru CAS: 131-52-2
În Figura 1 sunt prezentate formulele chimice ale pentaclorofenolului și pentaclorofenolatului de sodiu



Pentaclorofenol **Pentaclorofenolat de sodiu**

Figura 1. Formulele chimice ale pentaclorofenolului și pentaclorofenolatului de sodiu

În **Tabelul 1**. Sunt prezentate câteva proprietați fizice ale pentaclorofenolului (PCF)

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

Tabelul 1. Proprietăți fizice ale PCF

Proprietate	PCP
Masa molară	266.35
Punct de topire	188°C
Punct de fierbere	310°C
Presiunea de vapori (mm Hg)	0.0003 at 25°C
Densitatea vaporilor (air = 1) 1.	1.98
Densitate	1.978 g/cm3 at 22°C
Solubilitate in apa water	14 mg/l at 20°C
Coeficientul de partitie octanol/ apa (pKow)	5.12
Constanta Henry'la 25 °C	2.45 10^{-8} atm/m^3/mole at 22°C

Sursa: ChemIDplus 2013

PCF pur este, la temperatura camerei, un compus solid, cu cristale de culoare alba. Este denumit si: clorofen, pentaclor și penta. PCf este relativ volatil, este practic insolubil în apa la pH-ul generat de disociere (pKa = 4.7), și solubil în majoritatea solvenților organici (WHO, 2010). Sărurile PCF, respectiv, pentaclorofenolatul de sodiu este ușor solubil în apă. PCF tehnic este solid, de culoare brună, iar sarea sa de sodiu este solidă, de culoare crem. Proprietățile fizice și chimice ale PCF sugerează evaporare limitată în atmosferă, miscibilitate limitată cu apă și asocierea cu particulele de sol. Deplasarea PCF în sol depinde de aciditatea solului.

PERSISTENȚA ÎN APĂ, SOL ȘI ÎN SEDIMENT

În urma analizei rezultatelor obținute la măsurarea nivelelor de poluare cu PCF a apei de suprafață, apei de adâncime, apei potabile, a aerului ambiental și de interior, a prafului, solului, sedimentelor și alimentelor din mai multe țări și perioade de timp, s-a stabilit că PCF a fost distribuit la scară planetară în mediu (EPA, 2013). PCF este degradat rapid în mediu, având timpii de înjumătățire în mediu de mai puțin de 4 săptămâni în apă, mai puțin de 20 de săptămâni în sediment și mai puțin de 10 săptămâni în sol. PCF este stabil la hidroliza în apă

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

la pH=9. Degradarea chimică a PCF în apă decurge mai ales prin foto-degradare. În apa de suprafață, PCF se degradează rapid când este expus la lumină solară directă. Fotoliza PCF în apă este un proces dependent de pH (EPA. Office of Water 2010). Degradarea decurge rapid la creșterea pH-ului, când compusul este disociat. Forma ionizată este mult mai sensibilă la fotodegradare, comparativ cu forma protonată. Un proces de degradare de 90% după 10 ore, în apa de suprafață, la pH =7.3, respectiv, o degradare de 40% la pH= 3 după 90 de ore au fost raportate de Zheng 2011**.** Fotoliza în apă determină formarea de compuși organici toxici ca de exemplu, acid 2,3-dicloromaleic, 2,3,5,6- și 2,3,4,6-tetraclorofenol, tetraclororezorcinol, tetraclorocatehinol, benzochinonă și dioxine (UNEP. POPS.POPRC, 2013). În sol, lemnul tratat cu PCF (soluție în produși pe baza de petrol, sau săruri de sodiu în soluție apoasă, poate elibera compuși toxici prin volatilizare sau drenare/spălare. PCF pot fi fotodegradați la suprafața lemnului, favorizând drenarea compușilor degradați în mediu. În sol umed, fotoliza poate produce 55% fotodegradarea PCF în 14-zile. O degradare maximă de 0.3–0.5 mg/kg per zi în soluri conținând 30 mg/kg PCF la o rata de degradare de 82% după 7 luni a fost raportată. PCF eliberat în atmosferă din lemnul tratat poate fi transportat din nou în apele de suprafață și soluri prin depozitare umedă sau uscată. PCF atmosferic este transformat prin fotoliza, prin oxidare cu radicali liberi, timp de 2 luni, în absența apei. A fost observată și fotoliza filmelor de PCF în prezența oxigenului, care a condus la produși similari cu cei formați în fotoliza în soluții apoase. Adsorpția PCF pe materia particulata atenuează viteza acestor procese în atmosferă. PCE eliberat în aer poate fi transportat la distanțe mari (1.500 până la 3.000 km, având timpul de înjumătățire în mediu de aprox. 1,5 luni. (Borysiewicz, 2008).

BIOACUMULAREA PCF

Bioacumularea PCF în organismele acvatice este ridicată. Au fost raportați factori de bioconcentrare de 100–1000 care depind de pH, crescând cu

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

scaderea pH-ului. Toxicitatea este de asemenea dependentă de pH-ul substratului. Investigarea toxicității acute a PCF la pH =4, 6 și 9 în organismele vii, a indicat că toxicitatea a fost maximă la pH= 4 și minimă la pH =9. Diferența de toxicitate a fost atribuită modului în care PCF penetrează organismul testat, deoarece la pH =4 PCF este în formă protonată și ca urmare lipofil, iar la pH =9, PCF este total ionizat, ceea ce reduce atât potențialul de penetrare în organism cât și potentialul toxic (UNEP.POPS.POPRC, 2013). Nu au fost identificate date referitoare la bioaccumularea PCF în plante. Proprietățile fizice și chimice ale PCF sugerează evaporare limitată în atmosferă și deplasarea PCF spre apă și asocierea cu particulele organice din sol. Mobilitatea și volatilizarea PCF din lemnul tratat depinde de aciditatea mediului și crește cu temperatura. În aer, sol și apa de suprafață PCF este supus degradării prin fotoliză, în decurs de ore sau săptămâni. PCF se bioconcentrează în organisme acvatice și valorile BCF cresc cu scăderea pH-ului.

SURSE DE EXPUNERE

Expunerea prezentă sau în trecut la acțiunea PCF poate fi corelată cu fixarea în mediu în timpul producției și utilizării, care decurge atât în cazul expunerii ocupaționale cât și în cazul populației expuse neocupațional. Sursele de expunere ocupațională în trecut includ (1) zonele de productie, (2) zonele de tratament a lemnului cu PCF și (3) contactul cu PCF în timpul utilizării sau depozitării lemnului tratat, prin contact dermal, cu PCF sau cu lemnul/produsele tratate și prin inhalarea sau afectarea aerului din spațiul de muncă. Expunerea ocupatională la PCF se produce încă în cazul muncitorilor care tratează lemnul sau vin în contact cu lemnul tratat sau cu deșeurile de lemn tratat. A fost observată reducerea timpului de injumătățire al PCF între 4 si 72 de zile. (UNEP, 2016.). Produșii secundari rezultați la sinteza PCF prezintă timpi de injumatățire de până la 10 ani. (Collins, 2013). Expunerea populației la PCF (datorită prezenței și persistenței PCF în mediu), a fost investigată prin măsurători ale concentrațiilor de PCF în sânge, ficat, creier, rinichi, splină și

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

țesuturile grase din corp și reflectă o expunere pe termen îndelungat (RoC Monograf, 2014). În prezent, scăderea nivelului de expunere din perioada anilor 1930 -1970, se datorează acțiunilor de restricționare a utilizării PCF ca agent de protecția lemnului și interzicerii în utilizării în 1987 în alte domenii. Căile principale de expunere pentru public sunt inhalarea aerului poluat, ingestia de alimente contaminate, și alte surse potențiale. Poluarea cu PCF poate decurge în timpul procesului de sinteză, la utilizarea lui pentru tratarea obiectelor din lemn, și se poate datora prezentei lemnului tratat în mediu. În alimente, PCF a fost identificat în concentrații de 0.01-0.02 ppm în șuncă, (crudă sau gătită) piept de pui la gratar, carne, pește, produse lactate, cereale și vegetale. La nivele înalte de expunere se pot expune persoanele care locuiesc în case de lemn/alt tip de case, tratate cu PCF și cele în general expuse la PCF din praf și depozite de deșeuri de PCF (FDA 2006). PCF a fost identificat de asemenea în surse de apă potabilă și de apă de suprafață și adâncime (Zheng et al. 2011). IPCF în aer, sol sau apă de suprafață persistă ore sau zile. Clorurarea compușilor fenolici în timpul tratamentului apei produce concentrații detectabile de PCF. În plus, se cunoaște ca, serie de pesticide: Lindan, HCC, BPC sunt metabolizate de plante, animale sau microorganisme formând PCF. PCF este un poluant important al mediului chiar și în țările în care utilizarea sa a fost abandonată, ca urmare a importului de produse tratate cu PCF. Populația poate fi astfel expusă la PCF provenit din materiale tratate cu PCF (textile, piele, produse din hârtie, și mai ales prin inhalarea aerului interior contaminat. Situația este complicată de faptul ca PCF este metabolizat și transformat în alți compuși și ca urmare, absența lui din țesuturile umane și animale nu este concludentă. Pe de alta parte, PCF este un produs major de metabolism al HCH și al altor pesticide în mamifere.

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

EFECTELE EXPUNERII ORGANISMULUI UMAN LA ACȚIUNEA PCF ASUPRA SĂNĂTĂȚII

Studii experimentale pe oameni și animale au arătat că PCF este inițial absorbit oral, prin inhalare sau prin epiderma și este apoi rapid și complet absorbit de tractul digestiv. După pătrunderea în sânge, unde PCF se combină cel puțin parțial cu proteinele din plasma, cele mai mari concentrații de PCF au fost identificate în organele asociate cu metabolismul și excreția (ficat, rinichi, bilă, tractul gastrointestinal) și creier, dar tendința de bioacumulare rămâne foarte scazuta. Rezultatele studiilor realizate pe oameni și animale indică faptul că PCF nu este metabolizat extensiv. Pentru diferite specii (inclusiv specia umană) principala cale de expunere și de eliminare a PCF este urina și plasma. În organismul uman, compusul NaPCF are un timp de înjumătățire de 30 de ore în plasma (RoC Monograph, 2014). În SUA, concentrațiile sunt în general mici decât în urmă cu trei sau patru decenii, înainte ca utilizarea PCF să fie restricționată în anii 1980.

Datele experimentale referitoare la expunerea cronică a organismului la doze orale scazute de PCF indică impactul asupra ficatului, caracterizat prin modificari biochimice, funcționale și histopatologice, impact asupra sistemului imunitar și alterarea semnificativă a nivelului de hormon tiroidian, pentru expuneri de 1 sau 2 mg/kg bw per day (RoC Monograf on PCP, 2014). Datele referitoare la expunerea ocupationala confirma efectele asupra sistemului imunitar si a ficatului. PCF introdus în mediu prezintă potențial de transport la distanță (LRTAP) si poate ajunge in hrana populatiei si in apa potabila. (UNEP 2016.) PCF este extrem de toxic pentru oameni supuși, pe termen scurt (acut) ingerării și inhalării de PCF. Expunerea acută la inhalare de PCF are ca rezultat efecte asupra sangelui, ficatului și ochilor. Expunerea cronica a oamenilor (pe termen lung la acțiunea PCF prin inhalare, a condus la efecte toxice în tractul respirator, sânge, rinichi, ficat sistemul imunitar, ochi, nas și piele. Studiile pe subiecți umani sunt neconcludente în ceea ce privește expunerea și efectele asupra procesului de reproducere, dar sugerează o asociere între expunerea la PCF și cancer. EPA a clasificat PCF și NaPCF în Grupa 2, posibil carcinogeni

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

pentru om. (EPA, 2010). Monitorizarea datelor referitoare la poluarea cu PCF în matrici abiotice (aer, sol și apa) indică un trend descrescător, datorat probabil acțiunilor globale de interzicere, restricționare, și reglementare care au fost puse în practică (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).

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

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 Healts 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.

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

https://toxoer.com

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665

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