



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

CHLOROVANÉ PARAFFINY S KRÁTKÝM ŘETĚZCEM

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transylvánská Univerzita v Brašově

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



Erasmus+

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



ÚVOD

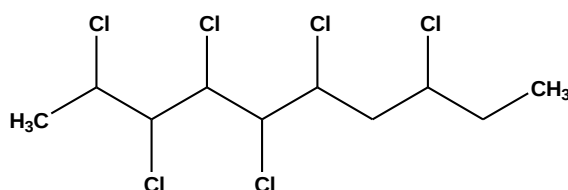
Chlorované parafiny s krátkým řetězcem (short-chain chlorinated paraffins, **SCCPs**) jsou chlorované deriváty alifatických uhlovodíků n-alkanů, které vykazují vysokou perzistenci, bioakumulační a toxické vlastnosti (PBT). Chlorované parafiny byly poprvé komerčně vyráběny ve třicátých letech minulého století a používány jako plastifikátory (v barvách, pryži, polyvinylchloridu PVC), zpomalovače hoření, mazací oleje, jako aditiva (v kapalinách pro obrábění kovů a v těsnících materiálech) atd. (EPA, 2009). SCCPs byly široce studovány pro jejich relativně vysokou přizpůsobivost a kumulační potenciál v životním prostředí a živých organismech. K jejich uvolňování může dojít během výroby, skladování, přepravy, průmyslového využití, likvidace a spalování odpadu. Spalováním chemických produktů nebo odpadů obsahujících SCCPs mohou vzniknout látky PCB (polychlorované bifenyly) a PCN (polychlorované naftaleny). V období od roku 1935 do roku 2012 činilo celosvětové uvolňování SCCPs z výroby a použití: (a) do ovzduší (1690-41400 t), (b) do povrchových vod (1660-105000 t), (c) do půdy (9460-81000 t).

V současné době celosvětová výroba všech SCCPs přesahuje 1 milión t / rok. Největším výrobcem a spotřebitelem chlorovaných parafinů na světě je nyní Čína. (Glüge a kol., 2016). Nejvíce znepokojující jsou jejich environmentální distribuce, potenciální perzistence v různých matricích, biokumulace a toxické vlastnosti (Friden et. al., 2011, Stockholm Convention, 2016) uznané jako PBT vlastnosti a potenciál dálkového transportu. Jsou navrženy k celosvětové regulaci.

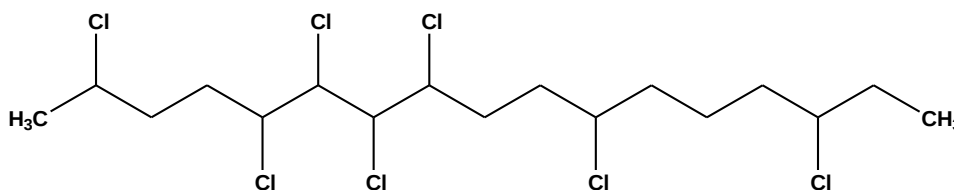
STRUKTURA A VLASTNOSTI SCCPs

Technické směsi SCCPs se skládají z tisíců složek (Serrone et al., 1987), vzhledem k velkému počtu izomerů je tedy obtížné zajistit analytické metody pro jejich analýzu.

Chlorované parafiny s krátkým řetězcem jsou chlorované deriváty n-alkanů, které mají ve své struktuře 10 až 38 atomů uhlíku a obsah chloru mezi 30 až 70 hmotnostními procenty. SCCPs se liší v délce řetězce, stupni chlorace a distribuce v životním prostředí. Na základě délky řetězců jsou SCCPs rozděleny do tří hlavních skupin, *krátkých* (C10 - C13), *středních* (C14 - C17) a *dlouhých řetězců* (C18 - C30). Podle jejich stupně chlorace jsou SCCPs nízké (< 50%) a vysoce (> 50%) chlorované (Tomy et al., 2000).



2,3,4,5,6,8-hexachlorodekan, příklad chlorovaného parafinu s krátkým řetězcem
(61 hmotnostních % chloru)



2,5,6,7,8,11,15-heptachlorheptadekan, příklad chlorovaného parafinu se
středním řetězcem (52 hmotnostních % chloru)

V tabulce 1 jsou uvedeny některé fyzikálně-chemické vlastnosti SCCPs

Na základě hodnot tenze par ($2,8 \times 10^{-7}$ až 0,5 Pa) SCCPs podléhají dálkovému atmosférickému transportu (**Long-Range Atmospheric Transport, LRAT**). Hodnoty Henryho konstanty pro C10-12 SCCPs jsou podobné hodnotám některých chlorovaných pesticidů (hexachlorcyklohexan, toxafen) a určují rozdělení mezi vodu a ovzduší nebo mezi vlhkou půdou a ovzduší, a to v závislosti na koncentracích a podmínkách prostředí. Body tání SCCPs se zvyšují se zvyšující se délkou uhlíkového řetězce a se zvyšujícím se obsahem chloru.

SCCP (se 40% chloru) jsou při pokojové teplotě bezbarvé až nažloutlé kapaliny a bílé pevné látky (při 70% chloru) s teplotou měknutí kolem 90°C.

Tabulka 1. Relevantní fyzikálně-chemické vlastnosti

Vlastnost	Hodnota
Vapour pressure (Pa)	0,028 až $2,8 \times 10^{-7}$ Pa
	0,021 Pa při 40 °C (SCCP s 50% chloru)
	0,066 až $1,4 \times 10^{-5}$ Pa při 25°C (SCCP s 50-60% chloru)
Henryho konstanta (Pa·m ³ /mol)	0,7 - 18 Pa x m ³ /mol
Water solubility (µg/L)	400 - 960 µg/L, (C10-C12 chlorované směsi)
	6,4 - 2370 µg/L, (C10 – C13 chlorované směsi)
	150 to 470 µg/L, at 20°C, (SCCPs s 59% chloru)
log K _{ow}	4,48 – 8,69 4,39-5,37, (SCCPs s 49-71% chloru)
log K _{OA}	4,07 – 12,55, (SCCP s 30-70% chloru) (modelové hodnoty)

Zdroj: Stockholm Convention, 2016

SCCPs mají velmi nízkou rozpustnost ve vodě v rozmezí od 22,4 do 994 mg / l u některých směsí s krátkým řetězcem. Rozdělovací koeficienty oktanol / voda (log K_{ow}) jsou pro SCCPs od 5,85 do 7,14 (Tomy et al., 2000, Hilger a kol., 2011). Velmi nízká rozpustnost ve vodě a nízká tenze par určují jejich nízkou mobilitu v životním prostředí. Data získaná monitorováním ve Švédsku a Velké Británii ukazují nízkou úroveň kontaminace vodních sedimentů, vodních a suchozemských organismů, komerčních potravin a rozptýlu v ovzduší (Government of Canada, 2009)

PERZISTENCE SCCPs

PERZISTENCE V OVZDUŠÍ

Vzhledem k tomu, že poločasy rozpadu SCCPs v atmosféře jsou delší než 2 dny, jsou tyto látky obecně považovány za perzistentní s potenciálem dálkového transportu (Stockholmská úmluva, 2016). Mohou být také transportovány jako suspendované částice ve vodě a nebo navázány na prachové částice ve vzduchu. SCCPs byly detekovány v jednotlivých vzorcích vzduchu odebraných na arktických ostrovech, kde se koncentrace pohybovaly v rozmezí od 1 do 8,5 pg/m³ ~~ve vzorcích plynné fáze~~. Ačkoli se SCCPs nerozkládají přímou fotolýzou ve vzduchu, reagují s hydroxylovými radikály v troposféře (Koh a Thiemann, 2001).

PERZISTENCE VE VODĚ

Rychlost hydrolýzy, fotolýzy ve viditelné části spektra nebo UV záření, oxidace a vypařování jsou ve vodné fázi při běžné teplotě nevýznamné. Studie ukázaly, že degradace mikroorganismy je možná díky schopnosti aerobních mikroorganismů oxidovat chlorované parafiny a závisí jejich přispůsobení se prostředí, dále je ovlivněna délkou řetězce a stupněm chlorace (Hilger et al., 2011, Government of Canada 2009). Nepředpokládá se, že by se SCCPs výrazně degradovaly abiotickými procesy, jako je hydrolýza. Koh a Thiemann prokázali, že směsi SCCPs podléhají rychlé fotolýze v acetonu a ve vodě s poločasem rozpadu 0,7 až 5,2 hodin. Poločas rozpadu SCCPs (s 52% chloru) v čisté vodě činil za stejných podmínek 12,8 hodin a fotoprodukty obsahovaly n-alkany. Tyto výsledky naznačují, že fotolýza slunečním zářením může být pro některé SCCPs významnou cestou degradace.

PERZISTENCE SCCPs V PŮDĚ A SEDIMENTU

Rezidua SCCPs byla zjištěna v povrchových usazeninách arktických jezer v g / g sušiny. Nálezy koncentrací SCCPs v reziduech sedimentů z jezer Winnipeg, Manitoba a Yukon ukázaly, že rezidua byla přítomna ve vrstvách z roku 1947. Rezidua těchto látek byla pozorována i v sedimentech jezera Ontario z roku 1949. Skutečnost, že rezidua SCCPs byla zjištěna v sedimentech pocházejících od čtyřicátých let, je důkazem toho, že SCCPs mohou v nich dlouhodobě přetrvávat. (Muir et al. 2000; Stockholm Convention, 2007).

BIOKUMULACE SCCPs

Přítomnost SCCPs byla zaznamenána ve velrybím tuku z arktických ostrovů, ve velrybách a mrožích z Grónska, a to v koncentracích od 199 do 626 ng/g mokré hmotnosti. Bylo zjištěno, že profily koncentrací u arktických mořských savců vykazují převahu kongenerů s kratšími délkami uhlíkového řetězce C10 a C11 (Tomy et al., 2000). Jednotlivé kongenery SCCPs měly poločasy rozpadu u pstruhů (7 až 53 dnů), tj. kratší než u kongenerů PCB látek ve studiích prováděných za stejných podmínek (Muir et al., 2000). Hodnoty bioakumulačních faktorů (BAF) homologních skupin SCCPs zjištěných u pstruhů ze západní části jezera Ontario byly 114 až 444 dní (viz tabulka 2).

Tabulka 2. Bioakumulační faktory SCCPs u pstruhů ze západní části jezera Ontario

Homolog	Koncentrace ve vodě (ng/l)	Koncentrace v pstruhu ^a v ng/g mokré hmotnosti	BAF _{ww}
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 Koncentrace v celé rybě (mokrý hmotnost), Zdroj: Muir et al. 2000.

Chlorované dodekany (C12) jsou nejčastěji přítomné SCCPs ve vodách a rybách z jezer. Nejvyšší hodnoty BAF jsou u tridekanů (C13). Celková hodnota BAF pro SCCPs (C10-13) u jezerních pstruhů ze západní části jezera Ontario je 36 500. Uvedené biokoncentrační faktory (BCF) pro SCCPs se liší u různých druhů, v rozmezí od <1 v mořských řasách až po 140 000 u běžných měkkýšů. Rozdělovací koeficienty oktanol / voda (log K_{ow}) pro SCCPs kolísají u ryb a měkkýšů od 5,06 do 8,12. (Tomy a kol., 2000).

ZDROJE EXPOZICE LIDÍ

Není známo, že by se chlorované parafiny (včetně SCCPs) vyskytovaly přirozeně (Government of Canada, 2009). Do životního prostředí jsou SCCPs uvolňovány zejména ze dvou zdrojů, a to během jejich výroby a jejich použití. Během výroby jde většina emisí do odpadních vod a do ovzduší a tak prostřednictvím řek a atmosféry může dosáhnout mořského prostředí. SCCPs se vyskytují v sedimentech a povrchové vodě, v řekách, jezerech, mořích, ovzduší a půdě zasažené splaškovou vodou (Stockholm Convention, 2016). SCCPs byly druhou nejpočetnější skupinou sloučenin naměřených ve vnitřním ovzduší budov ve Francii (koncentrace 45 µg g⁻¹ prachu) (Bonvallot et al., 2010).

Hlavním environmentálním zdrojem expozice člověka jsou potraviny a v menší míře i pitná voda (Harada et al., 2011). Hladiny v rozsahu 30 až několik tisíc µg/kg SCCPs byly zjištěny v kaprech (Hamilton Harbor) a pstruzích (jezero Ontario a řeka Michigan) (Tomy et al., 2000; Houde et al., 2008). Přítomnost SCCPs ve vzorcích životního prostředí Arktidy a vzorcích pevniny z odlehlých oblastí je způsobena hlavně dálkovým transportem. EU (European Commission, 2005) považovala hodnotu příjmu 20 µg/kg tělesné hmotnosti člověka za přijatelnou.

DOPADY SCPPs NA ZDRAVÍ ČLOVĚKA

Zdravotní rizika

Většina expozice člověka pochází z konzumace potravin a dále z inhalace a dermálního kontaktu s SCPPs (Stockholm Convention, 2016). Informace týkající se orální expozice a toxikokinetiky SCCPs (ve vztahu k délce řetězce a stupni chlorace) jsou omezené. Absorpce (až do přibližně 60%) nastává po perorálním podání, přičemž vysoká absorpce je v korelaci se sloučeninami s nízkým stupněm chlorace. Po perorálním příjmu jsou absorbované SCCPs distribuovány do tkání s vysokou metabolickou aktivitou a/nebo s rychlou buněčnou proliferací. Ve srovnání s jinými chlorovanými sloučeninami (PCB, pesticidy atd.) SCCPs vykazují méně akutních a chronických toxických účinků, včetně nižší reprodukční toxicity a embryotoxicity u ptáků a savců (Tomy et al., 2000).

Dokumenty o rizikovém profilu SCCPs týkající se lidského zdraví a životního prostředí uvádějí, že tyto látky jsou vysoce toxické pro vodní organizmy. SCCPs mohou navodit toxické účinky u savců. Mohou ovlivnit játra, hormony štítné žlázy a ledviny, způsobují hyperaktivitu štítné žlázy, což může dlouhodobě vést ke kancerogenitě. SCCPs jsou klasifikovány jako podezřelé kancerogeny a jsou uvedeny jako endokrinní disruptory kategorie 1 pro člověka. Jako ochranné opatření proti neoplastickým účinkům Agentura pro ochranu životního prostředí (Environmental Protection Agency, EPA) v roce 2009 doporučila, aby denní dávky SCCPs pro běžnou populaci nepřekročily 11 µg/kg tělesné hmotnosti.

REFERENCES

1. Bonvallot 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
DE 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