



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

SHORT-CHAIN CHLORINATED PARAFFINS (SCCPs)

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

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

Traduzido e adaptado por Alexandre Pacheco (alexandre.pacheco.1991@gmail.com) e por Lúcia Guilhermino (lguilher@icbas.up.pt), ICBAS e CIIMAR, Universidade do Porto (Portugal)



Erasmus+

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



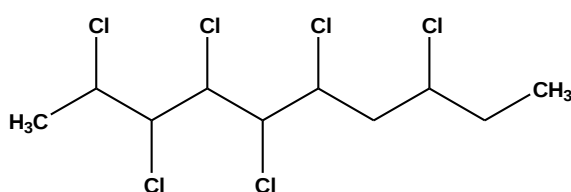
INTRODUÇÃO

As parafinas cloradas de cadeia curta (SCCPs) são derivados clorados de n-alcanos de hidrocarbonetos alifáticos, que apresentam elevada persistência, bioacumulação e toxicidade (PBT). As parafinas cloradas foram produzidas comercialmente pela primeira vez na década de 1930 e eram utilizadas como plastificantes (em tintas, borrachas, cloreto de polivinilo), retardantes de chamas, óleos lubrificantes, aditivos (em fluídos e vedantes de metal), etc. (EPA, 2009). As SCCPs têm sido amplamente estudadas devido ao seu potencial relativamente elevado de assimilação e acumulação no meio ambiente e em organismos vivos. A libertação de SCCPs pode ocorrer durante a produção, armazenamento, transporte, uso industrial, eliminação e combustão de resíduos. A incineração de produtos químicos ou resíduos contendo SCCPs pode resultar em PCBs e PCNs (naftalenos policlorados). A libertação mundial de SCCPs resultante da sua produção e uso entre 1935 e 2012 foi: (a) para ar (1690-41,400 t), (b) para águas superficiais (1660-105,000 t), (c) para solos (9460-81,000 t). Atualmente, a produção global total de SCCPs ultrapassa 1 milhão de toneladas por ano. A China é agora o maior produtor e consumidor de parafinas cloradas no mundo (Glüge et al., 2016). As SCCPs são as mais preocupantes em relação à distribuição ambiental e à potencial persistência em diferentes matrizes, bioacumulação e propriedades tóxicas (Friden et al., 2011, Convenção de Estocolmo, 2016). Os autores reconheceram as propriedades PBT e o potencial de transporte de longo alcance das SCCPs e avaliam um possível programa de restrições a nível global.

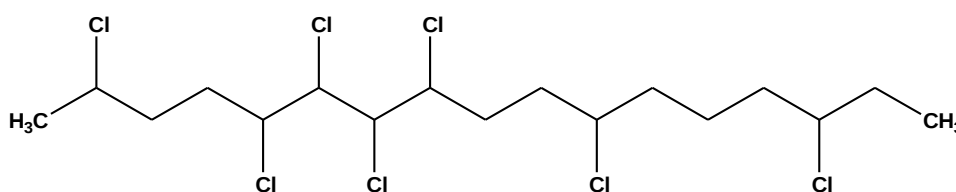
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS SCCPs

As misturas técnicas de SCCPs consistem em milhares de componentes (Serrone et al., 1987) e, devido ao grande número de isómeros, é difícil fornecer métodos analíticos para a sua análise quantitativa.

As parafinas cloradas de cadeia curta (SCCPs) são derivados clorados de n-alcenos, com 10 a 38 átomos de carbono na sua estrutura e um teor de cloro entre 30% a 70% em peso. As SCCPs variam relativamente ao comprimento da sua cadeia, grau de cloração e distribuição no ambiente. Com base nos comprimentos da cadeia, as SCCPs são divididas em três categorias principais: cadeia curta (C10 - C13), cadeia média (C14 - C17) e cadeia longa (C18 - C30). Tendo em consideração o seu grau de cloração, as SCCPs são: pouco (< 50%) ou altamente (> 50%) cloradas (Tomy et al., 2000).



2,3,4,5,6,8-hexaclorodecano, um exemplo de uma parafina clorada de cadeia curta (61% Cl em peso)



2,5,6,7,8,11,15-heptacloroheptadecano, um exemplo de parafina clorada de cadeia média (52% Cl em peso)

Na Tabela 1 apresentam-se algumas propriedades físico-químicas das SCCPs. Devido à sua pressão de vapor (valores de $2,8 \times 10^{-7}$ a 0,5 Pa), as SCCPs são compostos conhecidos por serem submetidos a transporte atmosférico de longo alcance (LRAT). Os valores das constantes de lei de Henry para SCCPs C10-12 são semelhantes aos de alguns pesticidas clorados (hexaclorociclohexano, toxafeno) e determinam a partição da água para ar ou de solos húmidos para o ar, dependendo das condições e concentrações ambientais. Os pontos de fusão das SCCP aumentam com o aumento do comprimento da cadeia de carbono e com o aumento do teor de cloro. À temperatura ambiente, as SCCPs (com 40% de cloro) são líquidos incolores ou amarelados e sólidos brancos (com 70% de cloro) com ponto de fusão cerca de 90°C.

Propriedade	Valor
Pressão de Vapor (Pa)	0.028 to 2.8×10^{-7} Pa
	0.021 Pa at 40 °C (SCCP com 50% de cloro)
	1.4×10^{-5} to 0.066 Pa at 25°C (SCCP com 50-60% de cloro)
Constante da Lei de Henry (Pa·m ³ /mol)	0.7 - 18 Pa x m ³ /mol
Solubilidade em Água (µg/L)	400 - 960 µg/L, (misturas cloradas C10-C12)
	6.4 - 2370 µg/L (misturas cloradas C10 – C13)
	150 - 470 µg/L, a 20°C (SCCPs com 59% de cloro)
log K _{OW}	4.48 – 8.69 4.39-5.37, (SCCPs com 49-71% de cloro)
log K _{OA}	4.07 - 12.55, (SCCP com 30-70% de cloro) (valores modelados)

Fonte: Convenção de Estocolmo, 2016

As SCCPs têm solubilidades muito baixas em água, variando de 22,4 a 994 mg/L para algumas das misturas de cadeia curta. O log dos coeficientes de partição octanol / água (K_{OW}) para SCCPs é de 5,85 a 7,14 (Tomy et al., 2000; Hilger et al., 2011). A baixa solubilidade em água e a baixa pressão de vapor das SCCPs determinam sua baixa mobilidade no meio ambiente. Os dados de monitorização da Suécia e do Reino Unido indicam baixos níveis de contaminação em sedimentos aquáticos, organismos aquáticos e terrestres, alimentos comerciais e alguma dispersão no ar (Governo do Canadá, 2009).

PERSISTÊNCIA DAS SCCPs

PERSISTÊNCIA NO AR

Como os seus tempos de semivida na atmosfera são superiores a 2 dias, as SCCPs são geralmente consideradas persistentes e classificadas como tendo potencial para transporte atmosférico transfronteiriço de longo alcance (LRTAP) (Convenção de Estocolmo, 2016). Podem também ser transportados como

partículas em suspensão na água e poeira no ar. As SCCPs foram detetadas em amostras individuais de ar recolhidas em Ilhas do Alto Ártico a concentrações entre 1 a 8,5 pg/m³ em amostras de fase gasosa. Embora as SCCPs não se degradem por fotólise direta no ar, estão sujeitas a ataques através de radicais hidróxilo na troposfera (Koh e Thiemann, 2001).

PERSISTÊNCIA NA ÁGUA

Na fase aquosa, as taxas de hidrólise, fotólise com radiação próxima da UV ou visível, oxidação e volatilização são insignificantes à temperatura ambiente. Estudos têm mostrado que a degradação por microorganismos é possível devido à capacidade de microorganismos aeróbicos para oxidar as parafinas cloradas, dependendo da sua aclimatização, do comprimento da cadeia e do grau de cloração (Hilger et al., 2011; Governo do Canadá, 2009). Não se espera que as SCCP se degradem significativamente por processos abióticos, tais como a hidrólise. Koh e Thiemann mostraram que misturas de SCCP sofrem uma fotólise rápida em acetona-água com tempode de semivida de 0,7-5,2 horas. A semivida de SCCP com 52% de cloro por peso em água pura, nas mesmas condições, foi de 12,8 horas e os fotoprodutos incluíram n-alcanos. Estes resultados sugerem que a fotólise por luz solar pode ser uma via de degradação significativa para algumas SCCPs.

PERSISTÊNCIA DE SCCPs NO SOLO E SEDIMENTO

Resíduos de SCCP foram encontrados nos sedimentos superficiais de lagos do Ártico (g/g de peso seco: 4,5 e 17,6). A concentração de resíduos de SCCP em sedimentos dos Lagos Winnipeg, Manitoba e Yukon indicou que os resíduos estavam presentes nas seções datadas de 1947. Os resíduos de SCCP observados nos sedimentos do Lago Ontário dataram de 1949. O fato de os resíduos de SCCP serem detetados em sedimentos da década de 40 coloca em evidência o fato de as SCCPs poderem persistir por longos períodos em sedimentos (Muir et al., 2000; Convenção de Estocolmo, 2007).

BIOACUMULAÇÃO DE SCCPs

A presença de SCCP foi observada no tecido adiposo de baleias de Ilhas Árticas e morsas da Gronelândia em concentrações entre 199 a 626 ng/g de peso húmido. Observou-se que os perfis de concentração para os mamíferos marinhos do Ártico mostram uma predominância dos congêneres de comprimento de cadeia de carbono mais curtos C10 e C11 (Tomy et al., 2000). Os congêneres de SCCP individuais em trutas tiveram tempos de semivida (7 a 53 dias) menores do que os congêneres de PCB em estudos nas mesmas condições (Muir et al., 2000). Os fatores de bioacumulação (BAFs) de grupos homólogos de SCCP em trutas do oeste do Lago Ontário variaram de 21250 e 114444 (ver Tabela 2).

Tabela 2. Fatores de bioacumulação de SCCPs em trutas no oeste do Lago Ontário.

Homólogo	Concentração na água (ng/l)	Concentração em trutas do lago ^a ng/g peso húmido	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 Concentrações em peixes inteiros (peso húmido). Fonte: Muir et al. 2000

Os dodecanos clorados (C12) são as SCCP mais presentes em águas de lagos e peixes. Os BAFs mais altos são observados para os tridecanos (C13). O BAF geral para SCCPs (C10-13) em trutas do oeste do lago Ontário é de 36500. Os fatores de bioconcentração relatados (BCFs) para SCCPs variam consoante as diferentes espécies, variando de <1 em algas marinhas a 140000 nos moluscos mais comuns. Os log dos coeficientes de partição octanol / água (K_{ows}) para SCCP variam em peixes e moluscos de 5,06 a 8,12 (Tomy et al., 2000).

FONTES DE EXPOSIÇÃO HUMANA

Desconhece-se a ocorrência natural de parafinas cloradas (incluindo SCCPs) (Governo do Canadá, 2009). As duas principais fontes de libertação de SCCP no meio ambiente são durante a sua produção e uso. Durante a produção, a maioria das emissões são para águas residuais e para o ar e podem alcançar o meio marinho através dos rios e da atmosfera. As SCCPs ocorrem onde sedimentos e águas superficiais em rios, lagos, mares, ar e solo convergem com resíduos de esgoto (Convenção de Estocolmo, 2016). As SCCPs foram o segundo grupo mais abundante de compostos medidos no ar interior de casas em França (concentração de 45 µg por g de pó) (Bonvallot et al., 2010). A principal fonte ambiental de exposição humana é o alimento e, em menor medida, a água potável (Harada et al., 2011). Níveis de 30 a vários milhares de µg/kg de SCCP foram determinados em carpas (Hamilton Harbour) e trutas para consumo humano (Lago Ontário e Rio Michigan) (Tomy et al., 2000; Houde et al., 2008). A presença de SCCPs em amostras ambientais do Ártico e amostras terrestres remotas deve-se principalmente ao LRTAP. A avaliação da UE (Comissão Europeia, 2005) considerou uma dose de 20 µg/kg de peso corporal por dia uma estimativa razoável para o pior cenário possível de entrada destas substâncias no organismo humano.

IMPLICAÇÕES PARA A SAÚDE HUMANA RELACIONADAS COM SCCPs

Perigos para a saúde

A maior parte da exposição humana às SCCPs provém do consumo de alimentos e de alguma exposição resultante de inalação e contato dérmico (Convenção de Estocolmo, 2016). Existem informações limitadas sobre a toxicocinética das SCCPs correlacionada com o comprimento da cadeia e o grau de cloração e a exposição oral. A absorção, após administração oral, ocorre até 60%, estando a alta absorção correlacionada com compostos com baixo grau de cloração. As SCCP absorvidas são distribuídas em tecidos de

alta atividade metabólica e/ou alta taxa de proliferação celular após administração oral. Comparando com outros compostos clorados (PCBs, pesticidas, etc.), as SCCP exibem menos efeitos tóxicos e crônicos e menor toxicidade reprodutiva e embrionária em aves e mamíferos (Tomy et al., 2000). Os documentos de perfil de risco sobre saúde humana e ambiental associados às SCCP reportam que são muito tóxicos para os organismos aquáticos. As SCCPs podem causar efeitos toxicológicos em mamíferos e podem afetar o fígado, o sistema hormonal da tireoide e os rins, causando hiperatividade da tireoide o que, a longo prazo, pode levar a carcinogenicidade nesses órgãos. As SCCP também são classificadas como suspeitas de causar cancro e estão listadas como desreguladores endócrinos de categoria 1 para a saúde humana. Em 2009, a EPA recomendou que as doses diárias de SCCPs para a população geral não excedessem 11 µg/kg de peso corporal para proteção contra efeitos neoplásicos.

REFERÊNCIAS

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
DSALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U.PORTO



UNIVERZITA
KARLOVA



Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov



<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